

PAULO MARIA DE OLIVEIRA SILVA

INFLUÊNCIA DA DEFORMAÇÃO A FRIO NA MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES
MECÂNICAS E MAGNÉTICAS, TEXTURA E CORROSÃO POR PITES DE AÇOS AISI
301LN E 316L

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadores: Prof. Dr. Pedro Lima Neto

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes
de Abreu

FORTALEZA, CE – BRASIL

SETEMBRO DE 2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Silva, Paulo Maria de Oliveira

Influência da deformação a frio na microestrutura, propriedades mecânicas e magnéticas, textura e corrosão por pites de aços AISI 301LN e 316L/ Paulo Maria de Oliveira Silva – Fortaleza – 2005

177f.

Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal do Ceará.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Aços inoxidáveis austeníticos. 2. Processamento Termomecânico. 3. Textura. 4. Magnetismo. 5. Corrosão por pites. 1. Título.

PAULO MARIA DE OLIVEIRA SILVA

INFLUÊNCIA DA DEFORMAÇÃO A FRIO NA MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES
MECÂNICAS E MAGNÉTICAS, TEXTURA E CORROSÃO POR PITES DE AÇOS AISI
301LN E 316L

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em 15/09/2005

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pedro Lima Neto-UFC

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu-UFC

Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares-UFF

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A meu orientador, Prof. Pedro Lima Neto, pelo incentivo para a realização deste trabalho e a meu co-orientador, Prof. Hamilton Ferreira Gomes Abreu, pela ajuda e paciência.

À METROFOR e PETROBRAS pelo fornecimento dos materiais de estudo e, na unidade PETROBRAS/LUBNOR, aos colegas Moura, Timbó, Inácio, Ludmila e Campinho.

A CNPq e CAPES pelo apoio financeiro ao estudo realizado.

Ao Prof. José Marcus Sasaki, do departamento de Física (UFC), pelo auxílio na realização das análises de fases por difração de raios-X e ao Juan Manuel Pardal, da UFF, pela disponibilização de sua planilha de cálculo para fases.

Aos Profs. Edgard Macedo Silva e Willys pela saudável discussão e disponibilização dos materiais e equipamentos do LEM no CEFET-CE.

À Profa. Juceli Lima de Souza, da Faculdade Christus, pelos incentivos e ajuda nas análises estatísticas por meio do programa SPSS.

Aos colegas do Laboratório de Microscopia Atômica (UFC) e, em especial, a Ricardo Pereira Santos pela obtenção das imagens e discussão dos resultados.

A Ângelo Morrone, do Laboratório de Magnetismo, do Instituto de Física da UFRGS, pela solicitude nas medidas magnéticas realizadas em minhas amostras e ao Juan Manuel Pardal, da UFF, pela disponibilização de sua planilha de cálculo.

A NUTEC e, em especial, a Ieda, Ana Maia, Solange e Arnaldo pelo auxílio nas análises químicas de minhas amostras por coulometria.

Aos bolsistas João Paulo e Vitor Hugo, do LEM/CEFET-CE, pela ajuda na preparação de amostras para as análises lá realizadas.

A todos os colegas do Grupo de Eletroquímica (GE) e do LACAM/DEMM/UFC pela saudável discussão durante os experimentos e, em especial, a Luis Flavio Gaspar Herculano (Flavinho) e José Adailson Souza, do LACAM, pela obtenção das imagens em microscopia eletrônica de varredura, a Paulo Sérgio, do GE, pela ajuda com o ataque eletrolítico de minhas amostras e ao Engo. Macelo Pinheiro Mendes pela ajuda neste trabalho.

Aos meus colegas de mestrado e, em especial, a Jean Jefferson, pela ajuda com as análises de textura por DRX, Rodrigo, pela ajuda na preparação das amostras para análise magnética, e Gerardo, pelo incentivo

À Companhia Siderúrgica GERDAU e, em especial, à Enga. Cristiana Souza pelas análises químicas de minhas amostras por espectrometria ótica.

RESUMO

Os aços inoxidáveis austeníticos (AIAs) são largamente aplicados nas indústrias de alimentos, transportes nuclear, petroquímica devido à adequada combinação de resistência mecânica, conformabilidade e resistência à corrosão. Dentre estes tipos de aço, destaca-se o AISI 301 por sua resistência mecânica superior. Entretanto, este tipo de aço apresenta um dos piores desempenhos em termos de corrosão. Toda a resistência à corrosão dos AIAs se baseia em sua camada de filme passivo contendo Cr_2O_3 que pode facilmente ser destruída em ambientes contendo cloreto. Neste trabalho, estabeleceu-se a meta de estudar os aços AISI 301LN e 316L em respeito às mudanças na microestrutura por imposição de deformação e seu efeito na corrosão por pites visto que o AISI 301LN foi escolhido como material base dos vagões que servirão o sistema de transporte metropolitano de Fortaleza. Empregou-se difração de raios-X, metalografia quantitativa, microscopias ótica, eletrônica de varredura e de força atômica para caracterizar a microestrutura, textura cristalográfica, caracterização magnética, microdureza e ensaio de imersão em $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para caracterizar o comportamento dos dois aços em corrosão por pites. A deformação provocou a formação de martensita α' no aço 301LN e encruamento da austenita. Isto provocou mais baixo desempenho em corrosão por pites. A textura cristalográfica forneceu indícios para inferir que a transformação austenita-ferrita se deu obedecendo a relação de KURDJUMOV-SACHS.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis austeníticos, Processamento termomecânico, Corrosão por pites.

ABSTRACT

Austenitic stainless steels (ASS) are widely used in food, transportation, nuclear and petrochemical industries because of their excellent combination of mechanical strength, formability and corrosion resistance. Among these grades, AISI 301 outstands due to its superior mechanical strength. However, this steel has the weakest corrosion resistance. The corrosion resistance of ASS is based on its passive film enriched in Cr_2O_3 that can be easily destroyed in chloride-rich environments. The aim of this work was to study the effect of cold rolling on the microstructure and properties of AISI 301LN and 316 stainless steels. The selection of AISI 301LN for the frame of rail cars to be used in Fortaleza subway system justifies its choice to be investigated knowing that the city is situated in a very chloride-rich environment. X-ray diffraction, quantitative metallography, optical microscopy, scanning electron microscopy, and atomic force microscopy were employed to characterize materials microstructure; x-ray crystallographic texture, magnetic measurements, microhardness and immersion test into $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were used in order to evaluate materials performance against pitting corrosion. Cold work caused α' martensite formation and austenite strain hardening which were responsible for loss of corrosion resistance in both steels. By evaluation of crystallographic texture, it arises an indication for the transformation austenite-ferrite to have followed KURDJUMOV-SACHS orientation relationship.

Keywords: Austenitic Stainless Steels, Thermomechanical Processing, Pitting Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Resumo esquemático da composição química dos aços inoxidáveis	20
FIGURA 2.2 – Resumo esquemático da relação entre a composição química e as aplicações de aços inoxidáveis austeníticos	23
FIGURA 2.3 – Diagramas de equilíbrio	24
FIGURA 2.4 – Diagramas esquemático ilustrando a formação de maclas e martensita ϵ em aços inoxidáveis austeníticos na movimentação de discordâncias parciais	30
FIGURA 2.5 – Nucleação de martensita α' em amostra deformada observada através de MET	31
FIGURA 2.6 – Diagrama de equilíbrio esquemático da variação de energia livre provocada pela deformação martensítica	33
FIGURA 2.7 – Dependência da EFE efetiva com a fração molar de Cr (X_{Cr}) e Ni (X_{Ni}) em mJ/m^2 determinada através de modelo matemático comparada a valores obtidos experimentalmente	34
FIGURA 2.8 – Dados de regressão linear para avaliação do efeito de elemento de liga em um conjunto de aços inoxidáveis austeníticos estudado ...	35
FIGURA 2.9 – Reações eletroquímicas que ocorrem no Zn em solução de HCl desaerada	37
FIGURA 2.10 – Curva de polarização de ativação para um eletrodo H_2	38
FIGURA 2.11 – Representação esquemática da cinética de eletrodo para Fe puro numa solução ácida	39
FIGURA 2.12 – Comparação entre os acoplamentos galvânicos de Zn e Pt e Zn e Au	39
FIGURA 2.13 – Dissolução anódica típica de metal que apresenta a transição ativa-passiva	40
FIGURA 2.14 – Ilustração esquemática do processo de formação e crescimento de um pite em um aço AISI 304 sensitizado em solução de NaCl	41
FIGURA 2.15 – Processo autocatalítico que ocorre na corrosão por pites	42
FIGURA 2.16 – Polarização esquemática do aço inoxidável numa solução de H_2SO_4	43
FIGURA 2.17 – Polarização esquemática para um metal que mostra transição ativo-passivo assim como corrosão por pites no intervalo de potencial passivo	44
FIGURA 2.18 – Curva potenciodinâmica típica de um aço inoxidável em solução de cloretos mostrando os diferentes estágios da corrosão localizada.....	44
FIGURA 2.19 – Modelos de iniciação de pites que levam a quebra do filme passivo	45
FIGURA 2.20 – Análise de XPS para o formato em região altamente passiva em solução de 0,1M HCl + 0,4M NaCl	47
FIGURA 2.21 – Gradiente de concentração no filme passivo de um aço superaustenítico inoxidável após imersão em $FeCl_3$	47
FIGURA 2.22 – Diagrama esquemático das regiões de potenciais com respeito a suscetibilidade teórica à corrosão por pites	48
FIGURA 2.23 – Efeito da temperatura no potencial de corrosão por pites em AISI 304 em 0,1M de NaCl	49

FIGURA 2.24 – Sequência de mudanças estruturais no curso da deformação a frio num aço inoxidável austenítico e seu efeito na geração de células eletroquímicas localizadas	54
FIGURA 2.25 – Representação esquemática de orientação	57
FIGURA 2.26 – Compressão plana (laminação ideal de chapa): um caso de ortotropia	58
FIGURA 2.27 – Relação entre o sistema de coordenadas XYZ e o sistema cúbico [100], [010] e [001]	59
FIGURA 2.28 – Orientação de um plano basal (0001) de um cristal hexagonal	60
FIGURA 2.29 – Apresentação de pólos {100} de um cristal cúbico em projeção estereográfica	60
FIGURA 2.30 – Diagrama mostrando como a rotação por meio dos ângulos de Euler na ordem 1, 2 e 3 descreve a transformação entre os eixos do espécime e eixos da amostra	61
FIGURA 2.31 – Conjunto dos ângulos de Euler (ψ , Θ , ϕ) que relacionam os eixos de referência física DR, DT e DN aos eixos de referência do cristal [100], [010] e [001]	61
FIGURA 2.32 – Alguns tipos de textura comumente encontrados em aço para embutimento profundo	65
FIGURA 2.33 – Visão tridimensional no espaço de Euler de posições de algumas orientações (notação de Roe)	66
FIGURA 2.34 – Posições exatas de orientações importantes na seção $\varphi_2 = 0^\circ$	66
FIGURA 2.35 – Posições exatas de orientações importantes na seção $\varphi_2 = 45^\circ$	67
FIGURA 2.36 – Figuras de pólo (002) esquemáticas mostrando as variantes α' formadas da orientação γ (001)[100]	68
FIGURA 2.37 – Cavidade transversal de uma parte de um anel de Rowland	70
FIGURA 2.38 – Estrutura de uma parede de 180°	71
FIGURA 2.39 – Curva B x H ou M x H para material ferro ou ferrimagnético	72
FIGURA 2.40 – Curva B x H para material ferromagnético	73
FIGURA 3.1 – Efeito da correção do campo de desmagnetização na curva de histerese	83
FIGURA 4.1 – Difratoograma da amostra A0	87
FIGURA 4.2 – Difratoograma da amostra A1	87
FIGURA 4.3 – Difratoograma da amostra A2	88
FIGURA 4.4 – Difratoograma da amostra B0	88
FIGURA 4.5 – Difratoograma da amostra B1	89
FIGURA 4.6 – Difratoograma da amostra B2	89
FIGURA 4.7 – Micrografia da amostra A0 em MO e em aumento de 500 X mostrando aspecto dos grãos austeníticos	92
FIGURA 4.8 – Micrografia da amostra A1 em MO e em aumento de 500 X mostrando aspecto dos grãos austeníticos	92
FIGURA 4.9 – Micrografia da amostra A2 em MO e em aumento de 500 X mostrando aspecto dos grãos austeníticos	93
FIGURA 4.10 – Micrografia da amostra B0 em MO e em aumento de 500 X mostrando aspecto dos grãos austeníticos	93
FIGURA 4.11 – Micrografia da amostra B1 em MO e em aumento de 500 X mostrando aspecto dos grãos austeníticos	94
FIGURA 4.12 – Micrografia da amostra B2 em MO e em aumento de 500 X mostrando aspecto dos grãos austeníticos	94

FIGURA 4.13 – Micrografia da amostra A0 em MO e em aumento de 200 X	95
FIGURA 4.14 – Detalhamento em aumento de 500 X da região mostrada na FIGURA 4.13	95
FIGURA 4.15 – Detalhamento em aumento de 1000 X da região mostrada na FIGURA 4.14	96
FIGURA 4.16 – Micrografia da amostra A1 em MO e em aumento de 200 X	96
FIGURA 4.17 – Detalhamento em aumento de 500 X da região mostrada na FIGURA 4.16	97
FIGURA 4.18 – Detalhamento em aumento de 1000 X da região mostrada na FIGURA 4.17	97
FIGURA 4.19 – Micrografia da amostra A2 em MO e em aumento de 200 X	98
FIGURA 4.20 – Detalhamento em aumento de 500 X da região mostrada na FIGURA 4.19	98
FIGURA 4.21 – Detalhamento em aumento de 1000 X da região mostrada na FIGURA 4.20	99
FIGURA 4.22 – Micrografia da amostra B0 em MO e em aumento de 200 X	99
FIGURA 4.23 – Detalhamento em aumento de 500 X da região mostrada na FIGURA 4.22	100
FIGURA 4.24 – Micrografia da amostra B1 em MO e em aumento de 200 X	100
FIGURA 4.25 – Detalhamento em aumento de 500 X da região mostrada na FIGURA 4.24	101
FIGURA 4.26 – Detalhamento em aumento de 1000 X da região mostrada na FIGURA 4.25	101
FIGURA 4.27 – Micrografia da amostra B2 em MO e em aumento de 200 X	102
FIGURA 4.28 – Detalhamento em aumento de 500 X da região mostrada na FIGURA 4.27	102
FIGURA 4.29 – Detalhamento em aumento de 1000 X da região mostrada na FIGURA 4.28	103
FIGURA 4.30 – Histograma de FV obtida por MO para a amostra A0	105
FIGURA 4.31 – Histograma de FV obtida por MO para a amostra A1	105
FIGURA 4.32 – Histograma de FV obtida por MO para a amostra A2	106
FIGURA 4.33 – Histograma de FV obtida por MO para a amostra B0	106
FIGURA 4.34 – Histograma de FV obtida por MO para a amostra B1	107
FIGURA 4.35 – Histograma de FV obtida por MO para a amostra B2	107
FIGURA 4.36 – Micrografia da amostra A0 obtida por MEV com elétrons secundários (SE) em aumento de 1347X	109
FIGURA 4.37 – Micrografia da amostra A1 obtida por MEV com elétrons retroespalhados (BSE) em aumento de 1356X	109
FIGURA 4.38 – Micrografia da amostra A2 obtida por MEV com SE	110
FIGURA 4.39 – Micrografia da amostra B0 obtida por MEV com BSE em aumento de 1600X	110
FIGURA 4.40 – Micrografia da amostra B1 obtida por MEV com SE em aumento de 1332X	111
FIGURA 4.41 – Micrografia da amostra B2 obtida por MEV com BSE em aumento de 1600X	111
FIGURA 4.42 – Micrografia de MFA da amostra A0 nos modos de altura e atrito ..	113
FIGURA 4.43 – Micrografia de MFA da mesma região da figura 4.42 no modo de deflexão	113
FIGURA 4.44 – Micrografia de MFA da amostra A0 nos modo de altura e atrito ...	114
FIGURA 4.45 – Micrografia de MFA da amostra A1 no modo de deflexão	114

FIGURA 4.46 – Micrografia de MFA da mesma região da FIGURA 4.45 nos modos de altura e atrito	115
FIGURA 4.47 – Detalhamento da região destacada na figura 4.46 no modo de altura	115
FIGURA 4.48 – Imagem da tela de posicionamento da sonda durante análise de região similar mostrada nas FIGURAS 4.45 a 4.47	116
FIGURA 4.49 – Micrografia de MFA da amostra A2 no modo de deflexão	116
FIGURA 4.50 – Micrografia de MFA da mesma região da figura 4.49 nos modos de altura e atrito	117
FIGURA 4.51 – Micrografia de MFA da amostra B0 nos modos de deflexão e atrito	117
FIGURA 4.52 – Micrografia da mesma região mostrada na figura 4.51 nos modos de altura e atrito	118
FIGURA 4.53 – Micrografia de outra região da amostra B0 em modo de deflexão ..	118
FIGURA 4.54 – Micrografia de AFM da amostra B1 em modo de deflexão	119
FIGURA 4.55 – Micrografia da mesma região da figura 4.54 nos modos de altura e atrito	119
FIGURA 4.56 – Micrografia de AFM da amostra B2 nos modos de altura e atrito ..	120
FIGURA 4.57 – Micrografia de outra região da amostra B2 nos modos de deflexão e atrito	120
FIGURA 4.58 – Micrografia de outra região da amostra B2 nos modos de altura e atrito	121
Figura 4.59 – Imagem do monitor da sonda durante análise da região apresentada na figura 4.58	121
FIGURA 4.60 – Seção de FDOC ($\varphi_2 = 0^\circ$) da fase γ para a amostra A0	123
FIGURA 4.61 – Seção de FDOC ($\varphi_2 = 45^\circ$) da fase γ para a amostra A0	123
FIGURA 4.62 – Figura de pólo (110) da fase α' para a amostra A0	124
FIGURA 4.63 – Figura de pólo (111) da fase γ para a amostra A1	124
FIGURA 4.64 – Figura de pólo (200) da fase γ para a amostra A1	125
FIGURA 4.65 – Seção de FDOC ($\varphi_2 = 45^\circ$) da fase α' para a amostra A1	125
FIGURA 4.66 – Figura de pólo (111) da fase γ para a amostra A2	126
FIGURA 4.67 – Figura de pólo (200) da fase γ para a amostra A2	126
FIGURA 4.68 – Seção de FDOC ($\varphi_2 = 45^\circ$) da fase α' para a amostra A2	127
FIGURA 4.69 – Seção de FDOC ($\varphi_2 = 0^\circ$) da fase γ para a amostra B0	127
FIGURA 4.70 – Seção de FDOC ($\varphi_2 = 45^\circ$) da fase γ para a amostra B0	128
FIGURA 4.71 – Figura de pólo (110) da fase δ para a amostra B0	128
FIGURA 4.72 – Seção de FDOC ($\varphi_2 = 0^\circ$) da fase γ para a amostra B1	129
FIGURA 4.73 – Seção de FDOC ($\varphi_2 = 45^\circ$) da fase γ para a amostra B1	129
FIGURA 4.74 – Figura de pólo (110) da fase δ para a amostra B1	130
FIGURA 4.75 – Seção de FDOC ($\varphi_2 = 0^\circ$) da fase γ para a amostra B2	130
FIGURA 4.76 – Seção de FDOC ($\varphi_2 = 45^\circ$) da fase γ para a amostra B2	131
FIGURA 4.77 – Figura de pólo (110) da fase δ para a amostra B2	131
FIGURA 4.78 – Fibras α pertinentes às seções de FDOC da austenita nas amostras A0 e B0	132
FIGURA 4.79 – Fibras β pertinentes às seções de FDOC da austenita nas amostras A0 e B0	132
FIGURA 4.80– Fibras τ pertinentes às seções de FDOC da austenita nas amostras A0 e B0	133

FIGURA 4.81 – Fibras α pertinentes às seções de FDOC da austenita nas amostras B0, B1 e B2	133
FIGURA 4.82 – Fibras β pertinentes às seções de FDOC da austenita nas amostras B0, B1 e B2	134
FIGURA 4.83– Fibras τ pertinentes às seções de FDOC da austenita nas amostras B0, B1 e B2	134
FIGURA 4.84– Fibras DL pertinentes às seções de FDOC da martensita α' nas amostras A1 e A2	135
FIGURA 4.85 – Fibras DN pertinentes às seções de FDOC da martensita α' nas amostras A1 e A2	136
FIGURA 4.86 – Fibras DT pertinentes às seções de FDOC da martensita α' nas amostras A1 e A2	136
FIGURA 4.87 – Gráfico comparativo das curvas de histerese magnética HM para as amostras do aço A quanto aos valores de magnetização (M) .	141
FIGURA 4.88 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras do aço A quanto aos valores de indução magnética (B_m)	141
FIGURA 4.89 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras do aço A quanto aos valores de magnetização específica	142
FIGURA 4.90 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras do aço B quanto aos valores de M	142
FIGURA 4.91 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras do aço B quanto aos valores de B_m	143
FIGURA 4.92 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras do aço B quanto aos valores de magnetização específica	143
FIGURA 4.93 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras A0 e B0 quanto aos valores de M	144
FIGURA 4.94 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras A0 e B0 quanto aos valores de B_m	144
FIGURA 4.95 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras A0 e B0 quanto aos valores de magnetização específica	145
FIGURA 4.96 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras A1 e B1 quanto aos valores de M	145
FIGURA 4.97 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras A1 e B1 quanto aos valores de B_m	146
FIGURA 4.98 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras A1 e B1 quanto aos valores de magnetização específica	146
FIGURA 4.99 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras A2 e B2 quanto aos valores de M	147
FIGURA 4.100 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras A2 e B2 quanto aos valores de B_m	147
FIGURA 4.101 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras A2 e B2 quanto aos valores de magnetização específica	148
FIGURA 4.102 – Gráfico comparativo do comportamento de H_c com a deformação.....	148
FIGURA 4.103 – Gráfico comparativo do comportamento das curvas de FV por MO ₂ , por DRX e dos valores de σ_s com a deformação para o aço A	149
FIGURA 4.104 – Histograma do número de pites por campo analisado após EC para a amostra A0	152

FIGURA 4.105 – Histograma do número de pites por campo analisado após EC para a amostra A1	152
FIGURA 4.106 – Histograma do número de pites por campo analisado após EC para a amostra A2	153
FIGURA 4.107 – Histograma do número de pites por campo analisado após EC para a amostra B0	153
FIGURA 4.108 – Histograma do número de pites por campo analisado após EC para a amostra B1	154
FIGURA 4.109 – Histograma do número de pites por campo analisado após EC para a amostra B2	154
FIGURA 4.110 – Relação entre densidade de pites, perda de massa e deformação para todas as amostras estudadas	156
FIGURA 4.111 – Comparação entre a microdureza e a densidade de pites para ambos os aços	157
FIGURA 4.112 – Comparação entre a FV de α' e a densidade de pites para os aço A	157
FIGURA 4.113 – Histograma de diâmetro de pite para a amostra A0	159
FIGURA 4.114 – Histograma de diâmetro de pite para a amostra A1	159
FIGURA 4.115 – Histograma de diâmetro de pite para a amostra A2	160
FIGURA 4.116 – Histograma de diâmetro de pite para a amostra B0	160
FIGURA 4.117 – Histograma de diâmetro de pite para a amostra B1	161
FIGURA 4.118 – Histograma de diâmetro de pite para a amostra B2	161
FIGURA 4.119 – Aspecto dos pites após EC para a amostra A0 em MEV com SE e aumento de 500X	162
FIGURA 4.120 – Aspecto dos pites após EC para a amostra A1 em MEV com BSE e aumento de 2633X	162
FIGURA 4.121 – Aspecto dos pites após EC para a amostra A2 em MEV com BSE e aumento de 1273X	163
FIGURA 4.122 – Aspecto dos pites após EC para a amostra B0 em MEV com BSE e aumento de 10772X	163
FIGURA 4.123 – Aspecto dos pites após EC para a amostra B1 em MEV com SE e aumento de 500X	164
FIGURA 4.124 – Aspecto dos pites após EC para a amostra B2 em MEV com SE e aumento de 500X	164

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Tabela com a composição química típica aços inoxidáveis austeníticos	22
TABELA 2.2 – Tabela com parâmetros cristalográficos das fases presentes e em quais aços inoxidáveis austeníticos são encontrados	25
TABELA 2.3 – Tabela com parâmetros cristalográficos dos carbonetos presentes e em quais aços inoxidáveis austeníticos são encontrados	26
TABELA 2.4 – Tabela com parâmetros cristalográficos dos nitretos, boretos e sulfetos presentes e em quais aços inoxidáveis austeníticos são encontrados	28
TABELA 3.1 – Composição química nominal das chapas dos aços A e B	74
TABELA 3.2 – Deformação e taxa de deformação por passe e por condição nas amostras estudadas	76
TABELA 3.3 – Variáveis examinadas no decorrer do trabalho	85
TABELA 4.1 – Parâmetros comparativos de estabilidade mecânica e corrosão por pites das amostras A0 e B0	86
TABELA 4.2 – Valores de FV, ε' e D obtidos para todas as amostra.....	90
TABELA 4.3 – Valores médios e desvios padrões de FV das amostras	104
TABELA 4.4 – Intensidades de componentes de textura por fase para cada uma das amostras estudadas	137
TABELA 4.5 – Tabela complementar à tabela 4.4	137
TABELA 4.6 – Valores de FST para as fases de todas as amostras	139
TABELA 4.7 – Valores de microdureza para todas as amostras	140
TABELA 4.8 – Valores dos parâmetros de EHM para todas as amostras	140
TABELA 4.9 – Valores médios e desvios padrões de densidade de pites das amostras submetidas a EC	151
TABELA 4.10 – Valores de perda de massa das amostras submetidas a EC.....	151
TABELA 4.11 – Tamanhos médios e desvios padrões do tamanhos dos pites nas amostras submetidas a EC	158

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI – American Iron and Steel Institute
AIA – Aço inoxidável austenítico
AIAs – Aços inoxidáveis austeníticos
ASTM – American Society for Testing and Materials
 B_m – Indução magnética
 B_r – Indução magnética remanente
 B_s – Indução magnética de saturação
CCC – Rede cristalina cúbica de corpo centrado
CFC – Rede cristalina cúbica de face centrada
DL – Direção de laminação
DN – Direção normal ao plano de laminação
DRX – Difração de raios-X
DT – Direção transversal
EC – Ensaio de corrosão
EELS – Espectroscopia por perda de Energia de Elétron
EFE – Energia de falha de empilhamento
EHM – Ensaio de histerese magnética
EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica
 E_p – Potencial de corrosão por pites
 E_{pp} – Potencial de passivação
EMD – Ensaio de microdureza
FDOC – Função de distribuição de orientações cristalográficas
FES – Falhas de empilhamento
FST – Fator de severidade de textura
FV – Fração volumétrica
 BH_c – Campo coercivo efetivo quanto aos valores de indução magnética
 MH_c – Campo coercivo efetivo quanto aos valores de Magnetização
HC – Rede Cristalina Hexagonal Compacta
HM – Histerese Magnética
 I_c – Densidade Crítica de Corrente de Passivação
ICDD – International Center for Diffraction Data
M – Magnetização

MAT – Martensita Assistida por Tensão
MID – Martensita Induzida por Deformação
 M_d – Temperatura inicial de Transformação Martensítica sob deformação
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA – Microscopia de Força Atômica
MFL – Microscopia de Força Lateral
MO – Microscopia Ótica
MPV – Magnetômetro de Ponta Vibrante
 M_s – Temperatura Inicial de Transformação Martensítica
 N_{equ} – Níquel equivalente
PREN – Fórmula Equivalente de Resistência à Corrosão por Pites
REB – Ruído Eletromagnético de Barkhausen
TCC – Rede Cristalina Tetragonal de Corpo Centrado
TCP – Temperatura Crítica de Corrosão por Pites
TG – Tamanho de Grão
ZTA – Zona Termicamente Afetada
XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X
XANES – Espectroscopia por Absorção de Raios-X em Baixo Ângulo
 $\{hkl\}$ – Família de Planos Cristalográficos de Índices h, k, l
 $\langle uvw \rangle$ – Família de Direções Cristalográficas de Índices u, v, w
 α' – Martensita Alfa Linha
 γ – Austenita
 ε – Martensita Epsilon
 ε' – Microdeformação
 κ – Susceptibilidade Magnética
 σ – Fase Sigma
 σ_s – Magnetização Específica de Saturação
 χ – Fase Chi
 η – Fase Laves
 μ – Fase Mu
 μ' – Permeabilidade Magnética

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	13
1. INTRODUÇÃO	17
1.1 – Posicionamento do problema	17
1.2 – Objetivo	18
2 – REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 – Aços inoxidáveis	19
2.1.1 – Aços inoxidáveis austeníticos (AIAs)	21
2.1.1.1 Fases presentes em AIAs	24
2.1.1.1.1 – Martensita em AIAs	28
2.2 – Corrosão em metais	37
2.2.1 – Corrosão por pites	41
2.2.1.1 – Quebra do filme passivo	45
2.2.1.2 – Corrosão por pites em AIAs	46
2.2.1.2.1 – Filme passivo em AIAs	46
2.2.1.2.2 – O efeito do meio corrosivo	52
2.2.1.2.3 – O efeito da deformação plástica	53
2.3 – Textura cristalográfica	55
2.3.1 Simetria	56
2.3.2 – Representação de orientações	58
2.2.3 – Relação entre formação de martensita, deformação e orientação	67
2.4 – Magnetismo em materiais	69
3 – MATERIAIS, MÉTODOS E METODOLOGIA	74
3.1 – Materiais	74
3.1.1 – Origem e composição química	74
3.2 – Métodos experimentais	75
3.2.1 – Processamento termomecânico	75
3.2.2 – Microscopia	76
3.2.3 – Caracterização por raios-X	78
3.2.4 – Ensaio de microdureza (EMD)	81
3.2.5 – Ensaio de histerese magnética (EHM)	82

3.2.6 – Ensaio de corrosão (EC)	84
3.2 – Metodologia	85
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86
4.1 – Parâmetros de composição	86
4.2 – Difração de raios-X (DRX)	86
4.3 – Microscopia	91
4.3.1 – Microscopia ótica (MO)	91
4.3.1.1 – Fração volumétrica (FV)	103
4.3.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	108
4.3.3 – Microscopia de força atômica (MFA)	112
4.4 – Textura cristalográfica	122
4.5 – Ensaio de microdureza (EMD)	139
4.6 – Ensaio de histerese magnética (EHM)	140
4.7 – Ensaio de corrosão (EC)	151
4.7.1 – Esterologia dos pites	158
4.7.2 – Textura e corrosão por pites	165
5 – CONCLUSÕES	166
6 – SUGESTÕES	167
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	168

1. INTRODUÇÃO

1.1 – Posicionamento do problema

A aplicação de aços inoxidáveis austeníticos nas indústrias férrea, de alimentos, petroquímica e nuclear se deve à combinação de boa conformabilidade, resistência mecânica e resistência à corrosão. Especificamente, o aço 301, classificação do American Iron and Steel Institute (AISI), é popularmente empregado na fabricação de pias de cozinha e carcaças de vagões para comboios de transporte metropolitano de trens por estações subterrâneas ou de superfície. Este aço possui o melhor nível de resistência mecânica entre os aços da família AISI 3xx, mas apresenta desempenho menos satisfatório em corrosão.¹

Por ser mecanicamente instável, pode sofrer extensa transformação martensítica induzida por deformação cuja estrutura cristalina pode ser hexagonal compacta (HC), conhecida como martensita ϵ , ou cúbica de corpo centrado (CCC), conhecida como martensita α' .^{1, 2} É sabido que a transformação martensítica, como outras transformações oriundas de cisalhamento da rede, pode provocar alívio superficial gerando ondulações microscópicas na superfície do material³ e aumento de volume o que ocasiona tensões residuais.^{4, 5}

Os aços inoxidáveis devem sua resistência à corrosão ao filme óxido passivo que se forma em sua superfície. Entretanto, seu desempenho é especialmente comprometido em meios onde há íons Cl^- ou halogenetos.^{1, 6} No caso de aços da série 3xx, notadamente AISI 301 e 304, a transformação martensítica pode provocar rompimento do filme passivo devido à maior densidade de defeitos e tensão residual gerada ou à pilha galvânica causada pela presença de duas fases distintas.⁷ Em aços mais estáveis mecanicamente, a deformação é capaz de prejudicar o desempenho em corrosão também pela introdução de defeitos.⁸

A cidade de Fortaleza, capital do estado do Ceará, região Nordeste do Brasil, por sua localização à beira do mar e próxima ao Equador, apresenta ambiente salino com presença de cloretos. Um projeto de integração de transporte por meio de serviço metropolitano de trens de superfície está em implantação na cidade e o material escolhido para compor a carcaça dos vagões é o aço AISI 301LN.

1.2 – Objetivo

O objetivo deste trabalho foi a investigação da influência do nível de deformação em laminação a frio na formação de martensita no aço inoxidável austenítico AISI 301LN em comparação com o AISI 316L e seu efeito na corrosão por pites.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 – Aços inoxidáveis

A idéia que permeou o desenvolvimento dos aços inoxidáveis residia em se atingir o estado de passivação de ligas ferrosas para o qual não seria detectada visualmente a presença de regiões oxidadas como estudado inicialmente para o ferro por Faraday.⁶ A adição de Cr no teor de 12,5 % ao Fe realizada durante os experimentos de Bearley, em 1912, tornou possível a introdução deste tipo de material comercialmente.⁹ Este aço desenvolvido possuía uma microestrutura de matriz eminentemente martensítica. Posteriormente, após os trabalhos de Guillet (França) e Giesen (Alemanha), Monnartz desenvolveria os aços Fe-Cr-Ni em Essen, na Alemanha, dando origem aos aços inoxidáveis de matriz austenítica, os populares 18% Cr – 8% Ni.¹⁰

Existem cinco grandes classes de aços inoxidáveis: ferríticos, austeníticos, martensíticos, duplex e endurecidos por precipitação. Como o objeto do trabalho ora realizado são os austeníticos, as características e propriedades destes aços serão discutidas em detalhes no item 2.1.1. A figura 2.1 resume esquematicamente as composições químicas necessárias para se obter as várias classes de aços inoxidáveis.

Os aços ferríticos contêm teores mais elevados de elementos de liga ditos ferritizantes, ou seja, que induzem à formação de ferrita como o Cr, Mo e Si. As fases presentes são costumeiramente as encontradas no diagrama de equilíbrio Fe-Cr. Além da ferrita, dependendo do teor de Cr e do tratamento térmico, podem estar presentes as fases intermetálicas σ , χ e Laves (η), todas fragilizantes. Ainda pode ocorrer a fase α' , rica em Cr, originada de tratamento térmico a 475 °C por decomposição espinodal, também fragilizante. Além destas fases, carbonetos podem surgir, principalmente nas classes com alto teor de C. Apresentam boa resistência mecânica e estampabilidade desde que controlado o tamanho de grão, mas o desempenho em corrosão é comprometido pela fase ferrítica.^{1, 6, 9, 10}

Os aços martensíticos são obtidos por tratamento térmico de têmpera e revenimento e possuem teor de Cr superior a 11,5%. A composição é ajustada para que a austenita exista em mais altas temperaturas, no interior do chamado “loop” austenítico (γ) do diagrama Fe-Cr. Teores de C no nível de 0,6% são utilizados para ampliar o “loop” γ e permitir um teor máximo de Cr de 18%.^{1, 10, 11}

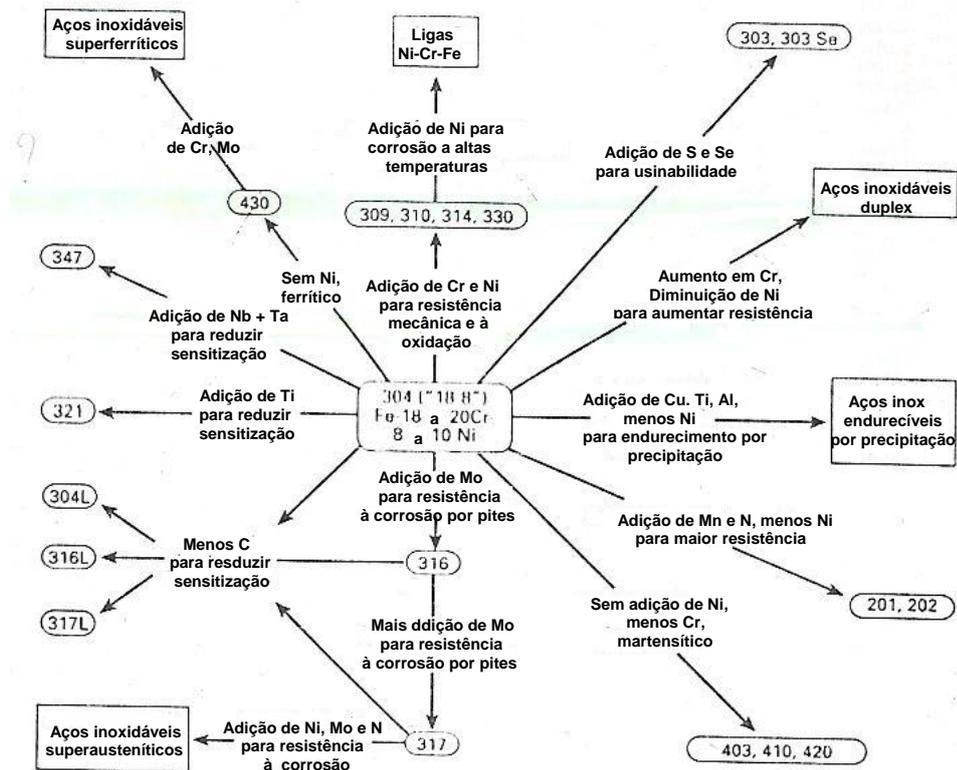


FIGURA 2.1 – Resumo esquemático da composição química dos aços inoxidáveis.¹¹

Os aços martensíticos são utilizados em aplicações especiais onde há necessidade de material de alta dureza com uma certa resistência à corrosão como ferramentas de corte, algumas peças de turbinas e parafusos especiais e válvulas. São ainda suscetíveis à precipitação de carbonetos. Os aços martensíticos têm o pior desempenho em corrosão entre todas as famílias de aços inoxidáveis.^{1, 10, 11}

Os aços inoxidáveis duplex são um tipo relativamente novo de aço inoxidável desenvolvido sob a égide da combinação da boa resistência da ferrita e a excelente resistência à corrosão e deformabilidade da austenita. A fração volumétrica (FV) ótima das fases é de 50%. Nitrogênio é adicionado para provocar a precipitação de austenita a partir da ferrita na zona termicamente afetada (ZTA) durante soldagem o que melhora consideravelmente a tenacidade da junta. No caso da soldagem, valores de FV de ferrita de 40% são tolerados, contudo os esforços são empreendidos no intuito de que este valor atinja os 50%. Estes aços podem ter comportamento superplástico em temperatura homóloga (adimensionalizada em relação à temperatura de fusão) de 0,5 ou sob esforço, estando sua microestrutura refinada. Como são compostos de ferrita e austenita, sofrem das mesmas fragilidades de ambas as fases.^{1, 10, 12}

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação foram desenvolvidos a partir de 1930 para atender a aplicações militares, de aviação e espaciais, sendo subdivididos em martensíticos, semi-austeníticos e austeníticos. Os primeiros e os últimos sofrem apenas o tratamento de envelhecimento ao passo que os segundos sofrem transformação martensítica por tratamento térmico prévio ao envelhecimento. O tratamento de envelhecimento utiliza o princípio de Orowan e consiste na precipitação controladas da fase intermetálica dura de Laves e de nitretos, fosfetos e carbonetos. Estes aços são inicialmente solubilizados para o melhor controle da precipitação posterior.^{1, 10}

2.1.1 – Aços inoxidáveis austeníticos (AIAs)

Esta classe corresponde à maior parte da produção mundial de aços inoxidáveis. Sua popularidade reside no excelente comportamento em corrosão que, de uma maneira geral, supera o das demais classes. Entretanto, devido à matriz austenítica, apresentam os menores níveis de resistência mecânica entre as famílias de aços inoxidáveis.^{1, 10} Na tabela 2.1, são apresentados valores típicos de composição química desta família ao passo que na figura 2.2 se mostra esquematicamente a relação entre a composição química e as aplicações.

As propriedades destes aços estão intimamente ligadas às fases presentes após tratamentos termomecânicos que são corriqueiros na obtenção dos produtos acabados fabricados com estes materiais. Estas fases são encontradas nos diagramas ternários Fe-Cr-Ni e quaternários Fe-Cr-Mn-Ni determinados para estes materiais.^{1, 9, 10} A figura 2.3 (a) mostra uma visão espacial do diagrama de equilíbrio ternário Fe-Cr-Ni entre 600 e 900 °C. A figura 2.3 (b) mostra o diagrama pseudo-binário do sistema Fe-Cr-Mo a 650 °C no qual está prevista a existência de outras fases que não estão vistas no diagrama da figura 2.3 o que evidencia o efeito dos elementos de liga na microestrutura destes aços.

A matriz austenítica e paramagnética pode sofrer transformação induzida por deformação principalmente nos tipos de menor preço e de aplicação mais difundida como o 301 e o 304. Fases fragilizantes intermetálicas, nitretos e carbonetos podem precipitar dependendo da temperatura de tratamento ou de funcionamento ao qual estes materiais são submetidos e do tempo de permanência a estas temperaturas.

TABELA 2.1 – Tabela com a composição química típica de AIAs.¹⁰

Tipo	UNS No.	Composição % (n)							
		C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Outros
201	S20100	0.15	5.5-7.5	1.00	16.0-18.0	3.5-5.5	0.06	0.03	0.25 N
202	S20200	0.15	7.5-10.0	1.00	17.0-19.0	4.0-6.0	0.06	0.03	0.25 N
205	S20500	0.12-0.25	14.0-15.5	1.00	16.5-18.0	1.0-1.75	0.06	0.03	0.32-0.40 N
301	S30100	0.15	2.0	1.00	16.0-18.0	6.0-8.0	0.045	0.03	...
302	S30200	0.15	2.0	1.00	17.0-19.0	8.0-10.0	0.045	0.03	...
302H	S30215	0.15	2.0	2.0-3.0	17.0-19.0	8.0-10.0	0.045	0.03	...
303	S30300	0.15	2.0	1.00	17.0-19.0	8.0-10.0	0.20	0.15 min	0.6 Mo(b)
303Se	S30323	0.15	2.0	1.00	17.0-19.0	8.0-10.0	0.20	0.06	0.15 min Se
304	S30400	0.08	2.0	1.00	18.0-10.0	8.0-10.5	0.045	0.03	...
304H	S30409	0.04-0.10	2.0	1.00	18.0-20.0	8.0-10.5	0.045	0.03	...
304L	S30403	0.03	2.0	1.00	18.0-20.0	8.0-12.0	0.045	0.03	...
304LN	S30453	0.03	2.0	1.00	18.0-20.0	8.0-12.0	0.045	0.03	...
302Cu	S30430	0.08	2.0	1.00	17.0-19.0	8.0-10.0	0.045	0.03	0.10-0.16 N
304N	S30451	0.08	2.0	1.00	18.0-20.0	8.0-10.5	0.045	0.03	3.0-4.0 Cu
305	S30500	0.12	2.0	1.00	17.0-19.0	10.5-13.0	0.045	0.03	0.10-0.16 N
308	S30800	0.08	2.0	1.00	19.0-21.0	10.0-12.0	0.045	0.03	...
309	S30900	0.20	2.0	1.00	22.0-24.0	12.0-15.0	0.045	0.03	...
309S	S30908	0.08	2.0	1.00	22.0-24.0	12.0-15.0	0.045	0.03	...
310	S31000	0.25	2.0	1.50	24.0-26.0	19.0-22.0	0.045	0.03	...
310S	S31008	0.08	2.0	1.50	24.0-26.0	19.0-22.0	0.045	0.03	...
314	S31400	0.25	2.0	1.5-3.0	23.0-26.0	19.0-22.0	0.045	0.03	...
316	S31600	0.08	2.0	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0 Mo
316F	S31620	0.08	2.0	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.20	0.10 min	1.75-2.5 Mo
316H	S31609	0.04-0.10	2.0	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0 Mo
316L	S31603	0.03	2.0	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0 Mo
316LN	S31653	0.03	2.0	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0 Mo; 0.10-0.16 N
316N	S31651	0.08	2.0	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0 Mo; 0.10-0.16 N
317	S31700	0.08	2.0	1.00	18.0-20.0	11.0-15.0	0.045	0.03	3.0-4.0 Mo
317L	S31703	0.03	2.0	1.00	18.0-20.0	11.0-15.0	0.045	0.03	3.0-4.0 Mo
321	S32100	0.08	2.0	1.00	17.0-19.0	9.0-12.0	0.045	0.03	5 x %C min Ti
321H	S32109	0.04-0.10	2.0	1.00	17.0-19.0	9.0-12.0	0.045	0.03	5 x %C min Ti
330	N08330	0.08	2.0	0.75-1.5	17.0-20.0	34.0-37.0	0.04	0.03	...
347	S34700	0.08	2.0	1.00	17.0-19.0	9.0-13.0	0.045	0.03	10 x %C min Nb
347H	S34709	0.04-0.10	2.0	1.00	17.0-19.0	9.0-13.0	0.045	0.03	8 x %C min - 1.0 max Nb
348	S34800	0.08	2.0	1.00	17.0-19.0	9.0-13.0	0.045	0.03	0.2 Co; 10 x %C min Nb; 0.10 Ta
348H	S34809	0.04-0.10	2.0	1.00	17.0-19.0	9.0-13.0	0.045	0.03	0.2 Co; 10 x %C min - 1.0 max Nb; 0.10 Ta
384	S38400	0.08	2.0	1.00	15.0-17.0	17.0-19.0	0.045	0.03	...

(a) Teores máximos exceto indicação diferente

(b) Opcional

A principal preocupação é quanto às transformações de fase que podem provocar o surgimento da martensita induzida por deformação, das fases intermetálicas fragilizantes e dos carbonetos que comprometem o desempenho em corrosão destes aços.^{1, 2, 10} Como em outros aços, a presença de inclusões é maléfica para a resistência à corrosão.^{9, 13-15}

O comportamento em corrosão destes e dos outros aços inoxidáveis se deve à formação de uma camada de Cr_2O_3 que retarda as reações de corrosão, diminuindo ou eliminando a perda de massa e protegendo o cerne da peça.^{1, 6, 14} Entretanto, a manutenção desta camada protetora depende da estabilidade no meio a que está exposta^{16, 17} e sua própria resistência mecânica^{18, 19}, além de ser influenciada pela composição do substrato.^{14, 20-24}

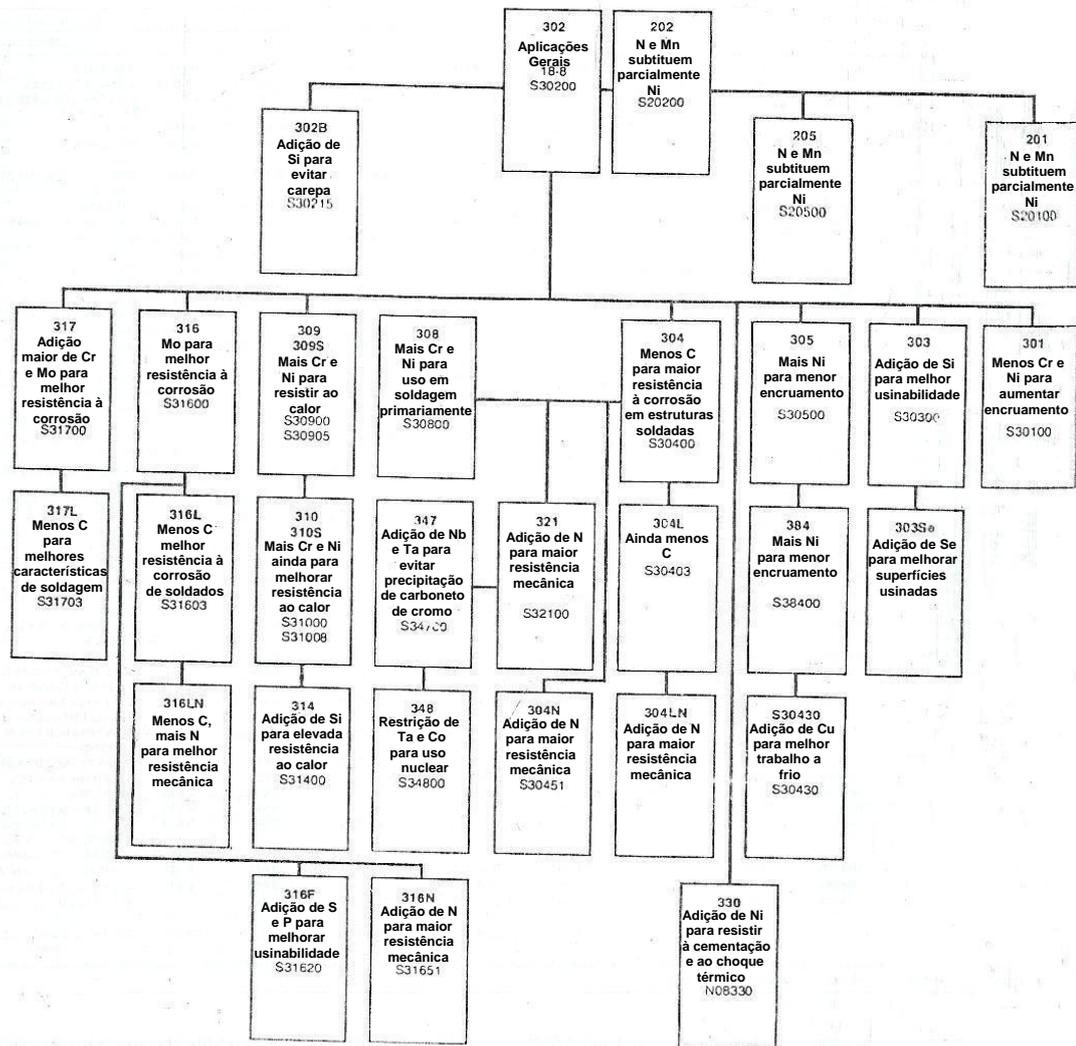


FIGURA 2.2 – Resumo esquemático da relação entre a composição química e as aplicações de aços inoxidáveis austeníticos.¹⁰

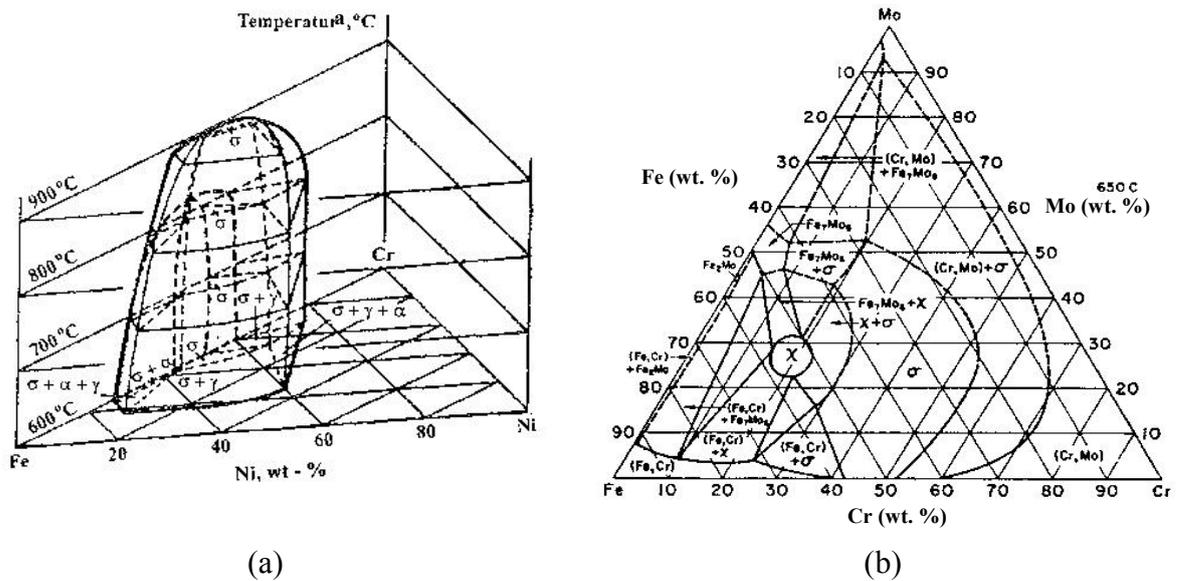


FIGURA 2.3 – Diagramas de equilíbrio (a) Fe-Cr-Ni²⁵ e (b) Fe-Cr-Mo²⁶.

2.1.1.1 Fases presentes nos aços inoxidáveis austeníticos (AIAs)

A tabela 2.2 resume os parâmetros cristalográficos e indica em quais tipos de aço inoxidável austenítico (AIA) as várias fases pertinentes a esta família surgem.

Fase σ

Esta fase intermetálica é a mais deletéria no que se refere a propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis e pode ser precipitada em todas as famílias. Seu intervalo de temperaturas de precipitação é 550 a 900 °C.^{1, 2} Sua composição para os AIAs é aproximadamente $(Fe, Ni)_3(Cr, Mo)_2$ e sua estrutura cristalina é tetragonal de corpo centrado (TCC). A presença de Cr, Mn, Mo, W, V, Si, Ti, Nb e Ta favorecem sua precipitação que tem lugar nos contornos de grão, particularmente nos pontos triplos, contornos de macla incoerentes, inclusões intragranulares e regiões ferríticas ricas em Cr.²⁷

TABELA 2.2 – Tabela com os parâmetros cristalográficos das fases presentes e em quais AIAs estas são encontradas.²

Fase	Célula unitária	Átomos/célula	Grupo de espaço	Parâmetros de rede (nm)	Composição	Ocorrência
Sigma (σ)	tcc	30	P4 ₂ /mnm	a = 0.87-0.92 c = 0.4554-0.48	(Fe,Ni) _x (Cr,Mo) ₇	AISI 304; AISI 304L; AISI 316; AISI 316L; AISI 321; AISI 347
Chi (χ)	ccc	58	I43m	a = 0.881-0.895	(Fe,Ni) ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	AISI 316; AISI 316L; AISI 321
Laves (η)	hex.	12	P6 ₃ /mmc	a = 0.473-0.483 c = 0.772-0.786	Fe ₂ Mo; Fe ₂ Nb; Fe ₂ Ta; Fe ₂ Ti; Fe ₂ W	AISI 316; AISI 316L; AISI 321; AISI 347
G	ccc	116	Fd3m	a = 1.115-1.120	Ni ₁₆ Nb ₆ Si ₇ ; Ni ₁₆ Ti ₆ Si ₇ ; (Ni,Fe,Cr) ₁₆ (Nb,Ti) ₆ Si ₇	AISI 308; AISI 310S; AISI 329; Fe-20Cr-25Ni-Nb
R	hex.	53 (159)	R3	a = 1.090; c = 1.934	Fe ₂₂ Mo ₁₃ Cr ₁₃ ; (Fe,Ni) ₁₀ Cr ₃ Mo ₃ Si ₂	Duplex Fe-22Cr-8Ni-3Mo; Superaustenitic UNS S32654; Maraging Fe-12Cr-9Ni-4Mo
Mu (μ)	Romboédrica	13	R3m	a = 0.4762; c = 2.5015	(Fe,Co) ₇ (Mo,W) ₆ ; (Cr,Fe) ₇ (Mo) ₂ (Cr,Fe,Mo) ₄	Fe-17Cr-14Ni-6W; Fe-15Cr-40Ni-4W-2Mo-Al-Ti
γ'	cfc	4	Pm3m	a = 0.3565-0.3601	(Ni,Co,Fe,Cr) ₃ (Al,Ti)	Incoloy 800 e liga A-286
γ''	tcc	8	P4 ₂ /mnm I4/mmm	a = 0.3624; c = 0.7406	Ni ₃ Nb	Inconel 718
η	hex.	8	P6 ₃ /mmc	a = 0.5109; c = 0.8299	Ni ₃ Ti	Incoloy 800 superenvelhecido e A-286
δ	Orto rombica	8	Pmnm	a = 0.5116 b = 0.4259 c = 0.4565	Ni ₃ Nb	Inconel 718 superenvelhecido

A adição de Ni, Co, Al, C e N previne a precipitação desta fase. A cinética de formação da fase σ é extremamente lenta e pode levar dias ou semanas para ocorrer. Isto se deve a três fatores: C e N não são solúveis na fase; a precipitação só ocorre após a precipitação de carbonetos e nitretos; a estrutura cristalina da fase é complexa.² A deformação a frio pode causar uma aceleração no início da precipitação.^{27, 28}

Fase χ

Esta fase CCC somente ocorre na presença de Mo e Ti na liga e seu intervalo de precipitação é ligeiramente menor que o da fase σ , além de sua composição química ser similar à desta fase. Ao contrário da fase σ , pode dissolver C e forma-se nos contornos de macla coerentes e incoerentes e discordâncias. A deformação a frio também acelera a nucleação de sua precipitação. É encontrada nos aços do tipo AISI 316.^{27, 28}

Fase Laves (η)

A estequiometria desta fase indica que a mesma é do tipo A_2B e sua composição pode ser Fe_2Mo , Fe_2Nb , Fe_2Ti ou uma combinação dos três². É encontrada em aços AISI 316 com teores de Mo entre 2 e 3% e é normalmente estável abaixo de 815 °C²⁷. Isto depende dos teores de Mo, Nb e Ti. Sua estrutura cristalina é hexagonal.²

Fases G, R e μ

São fases encontradas em menor proporção que as três precedentes. A fase G é cúbica de face centrada (CFC), porém de estrutura complexa na forma de silicetos do tipo $Ni_{16}Ti_6Si_7$, $Ni_{16}Nb_6Si_7$ ou $(Ni, Fe, Cr)_{16}(Nb, Ti)_6Si_6$. A fase R é basicamente formada por Mo, Fe e Cr com uma complexa estrutura hexagonal compacta (HC) e possuindo teores de Mo, Fe e Si semelhantes à da fase Laves. A fase μ é do tipo romboédrica e surge nos diagramas Fe-Cr-Mo e Fe-Cr-W. Sua precipitação em ligas com teores de W superiores a 5% promove um aumento da resistência a fluência.²

Carbonetos

A Tabela 2.3 apresenta os parâmetros cristalográficos e os AIAs para os quais os carbonetos surgem.

TABELA 2.3 – Tabela com os parâmetros cristalográficos dos carbonetos presentes e em quais AIAs são encontrados.²

Carboneto	Célula unitária	Átomos/célula	Grupo de espaço	Parâmetros de rede (nm)	Principais elementos metálicos	Ocorrência
$M_{23}C_6$	cfc	116	Fm3m	a = 1.057-1.068	Cr, Fe, Mo, Ni	Praticamente todos os aços inoxidáveis
MC	cfc ordenada	8	Fm3m	a = 0.4131-0.4698	Ti, Nb, V and/or Zr	AISI 321, AISI 347
M_6C	cfc	112	Fd3m	a = 1.085-1.128	Fe, Mo, Cr	AISI 316, AISI 316L
M_7C_3	pseudo-hexagonal	40	Pnma	a = 0.6928-0.6963 c = 0.4541-0.4511	Cr, Fe	HH 40, HK 40, HP40

O carboneto do tipo $M_{23}C_6$, presente em praticamente todos os aços inoxidáveis, de estrutura CFC, costumeiramente provoca a diminuição do teor de Cr nas regiões próximas aos contornos de grão por precipitar nos mesmos o que diminui localmente a resistência à corrosão intergranular e sob tensão, fenômeno denominado sensitização.^{1, 9} Entretanto, esta precipitação é dependente do caráter do contorno de grão.^{29, 30} Contornos de grãos especiais, denominados redes de sítios coincidentes, são aqueles para os quais existe coincidência de sítios das redes dos dois grãos na rede do contorno. A desorientação através destes contornos, é, então, específica para cada contorno. A relação entre sítios coincidentes das duas redes formadas pelos grãos e os sítios que formam o contorno (Σ) é classificatória.³¹ Os contornos de alto valor de Σ ou os de baixo valor, mas com alto valor de desorientação, tendem a sofrer precipitação de $M_{23}C_6$.³²

O carboneto de tipo MC é bastante estável, com estrutura cristalina CFC do tipo NaCl e sua ocorrência está ligada à presença de elementos estabilizadores como Nb e Ti que são normalmente adicionados com o intuito de capturar C para evitar a formação de $M_{23}C_6$.² Por vezes, aparecem associados a carbonitretos e pode dissolver Mo.³³ Distribui-se de duas maneiras básicas: grosseiramente disperso com tamanho entre 1 e 10 μm durante a solidificação ou finamente disperso, como precipitado secundário, em tamanhos entre 5 e 500 nm. A precipitação ocorre principalmente em discordâncias e falhas de empilhamento (FEs), mas também pode ocorrer em contornos de grão.²

No caso de M_6C , este tem estrutura cristalina CFC do tipo diamante e fórmula química do tipo A_3B_3C ou A_4B_2C . A adição de N pode favorecer a formação deste carboneto em lugar de $M_{23}C_6$ posto que os átomos de N dissolvem no carboneto e substituem átomos de C. É típico de aços inoxidáveis superausteníticos.² Já o carboneto M_7C_3 possui estrutura cristalina pseudo-hexagonal e é encontrado em AIAs com alta razão C:Cr como aços inoxidáveis austeníticos fundidos.³⁴ Os laminados da série 3xx com teor de C usual estão isentos de sua presença.²

Nitretos, boretos e sulfetos

A tabela 2.4 resume os parâmetros cristalográficos e em quais AIAs nitretos boretos e silicetos ocorrem. Os nitretos que surgem nos AIAs são de dois tipos: MN, no caso dos AIAs estabilizados, de estrutura cristalina semelhante à dos equivalentes MC e M_2N , nitretos secundários formados nos AIAs de alto teor de N. A precipitação de CrN e Cr_2N se dá

normalmente em contornos e no interior dos grãos e em discordâncias.² A deficiência de N na matriz pode provocar instabilidade da austenita e formação de ferrita e fase σ durante envelhecimento.³⁵

TABELA 2.4 – Tabela com os parâmetros cristalográficos dos nitretos, boretos e sulfetos presentes e em quais AIAs são encontrados.²

Fase	Célula unitária	Átomos/célula	Grupo de espaço	Parâmetros de rede (nm)	Composição	Ocorrência
MN	cfc ordenada	8	Fm3m	a = 0.4097-0.4577	ZrN; TiN; NbN; VN	AISI 321
M ₂ N	hexagonal	9	P31m	a = 0.478-0.480; c = 0.444-0.447	(Cr,Fe) ₂ N	AISI 304+N AISI 316+N
Z-phase	tetragonal	6	P4/nmm	a = 0.3037; c = 0.7391	CrNNb	AISI 347+N
M ₂ B	ortorombica	48	Fddd	a = 1.4585; b = 0.7331; c = 0.4223	Cr _{1,04} Fe _{0,96} B	AISI 304+B
M ₃ B ₂	tetragonal	10	P4/mbm	a = 0.5807; c = 0.3142	FeMo ₂ B ₂	AISI 316+B
M ₄ C ₂ S ₂	hexagonal	8	P6 ₃ /mmc	a = 0.320-3.39; c = 1.118-1.210	Ti ₄ C ₂ S ₂ Zr ₄ C ₂ S ₂	AISI 321

A adição de B nos teores de 10 a 80 ppm tem como efeito a melhora da resposta em fluência e em trabalhos a quente. Valores superiores aos deste intervalo provocam redução do ponto de fusão do eutético e, conseqüentemente, encurtamento a quente durante trabalho a quente e soldagem. A restrição quanto ao emprego de B surge na área nuclear onde a reação do isótopo B-10 com nêutrons provoca a formação de He o que causa fragilidade a quente.²

2.1.1.1.1 – Martensita em AIAs

A martensita que se forma nos AIAs está relacionada à instabilidade da austenita (γ) em temperaturas próximas ou abaixo da ambiente. Esta fase só existe à temperatura ambiente pela adição de Ni que é um elemento austenitizante assim como C e N.^{1,2}

γ é uma estrutura cristalina CFC logo mudanças na seqüência de empacotamento dos planos cristalinos podem ocorrer, gerando as conhecidas FEs. A ocorrência de FEs aumenta o nível de energia livre associada à estrutura, a chamada energia de falha de empilhamento (EFE). Dependendo do nível de energia de EFE, o deslizamento cruzado de

discordâncias pode ser inibido de maneira que apenas arranjos planares de discordâncias se formam em planos $\{111\}$.³⁶

Por conseguinte, o deslizamento restrito culmina com a separação da discordância em duas discordâncias parciais de Schokley, uma denominada avançada (leading) e a outra denominada retardada (trailing).³⁶ O surgimento deste conjunto induz a formação de falhas de empilhamento com a continuação do deslizamento. À medida que as falhas de empilhamento se acumulam e as discordâncias parciais se afastam sob o efeito das tensões impostas, é possível a formação de maclas e degraus. Um arranjo alternativo com afastamento mais efetivo das discordâncias pode gerar uma rede cristalina HC, paramagnética, uma fase conhecida como martensita ε . A figura 2.4 esclarece melhor estes aspectos.

Nos aços de menor EFE, dependendo da taxa e do nível de deformação, a deformação se concentra no interior de bandas de cisalhamento e o interior destas pode conter martensita ε . Nas intersecções entre as bandas de cisalhamento, que podem ser ripas de martensita ε , são gerados núcleos de uma fase cúbica de corpo centrado (CCC), denominada martensita α' .³⁷ A figura 2.5 ilustra este aspecto. Existe um consenso geral de que a seqüência de transformação é $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$.³⁸ Para os AIAs de menor EFE, a fração volumétrica de ε se mantém num nível não superior a 25% e todo o resto da fase formada é martensita α' .^{39,40} Em aços de maior EFE como o AISI 316, martensita α' não é comumente encontrada a temperatura ambiente.⁴¹

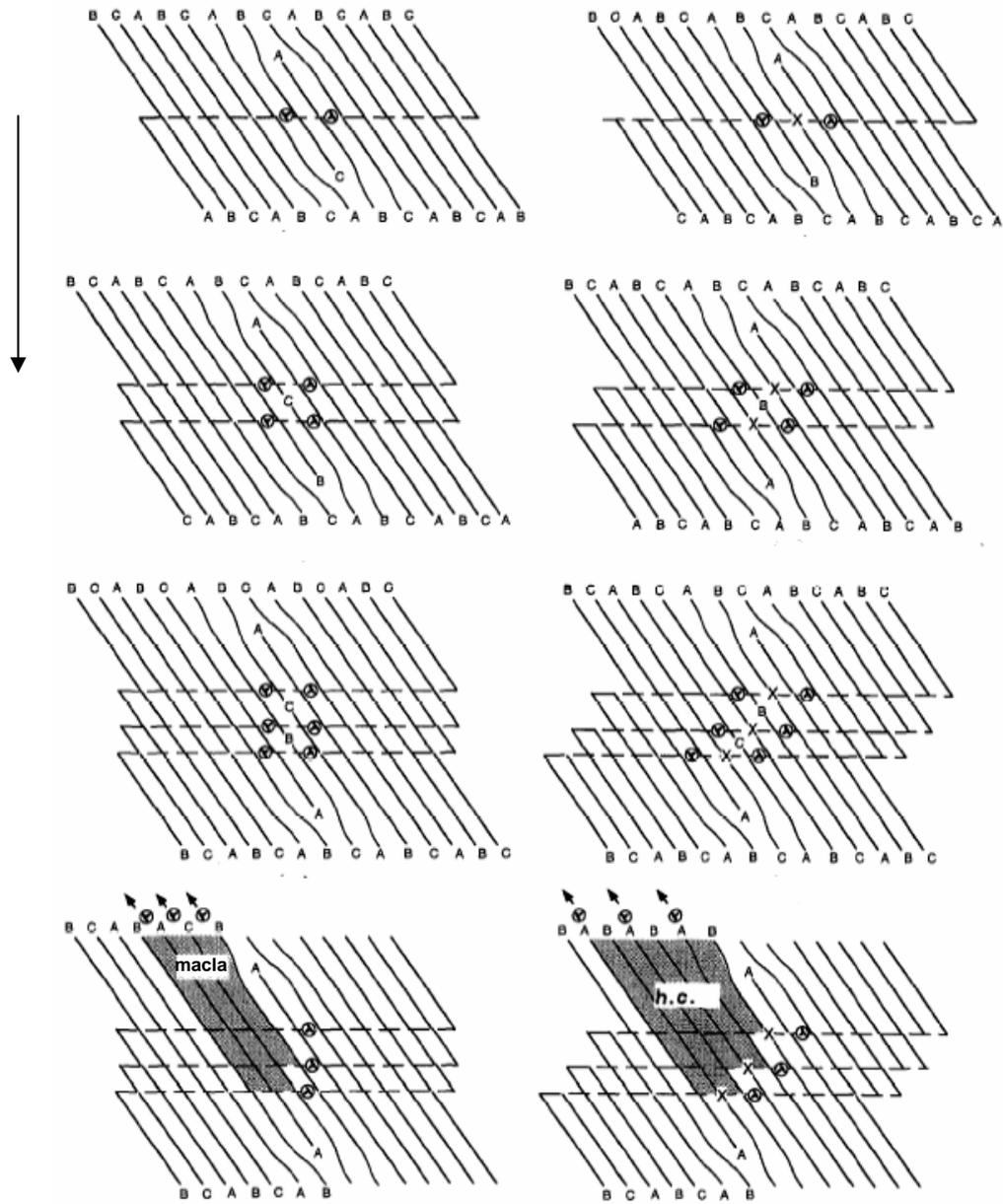


FIGURA 2.4 – Diagrama esquemático ilustrando a formação de maclas e martensita ϵ em AIAs na movimentação de discordâncias parciais.⁴²

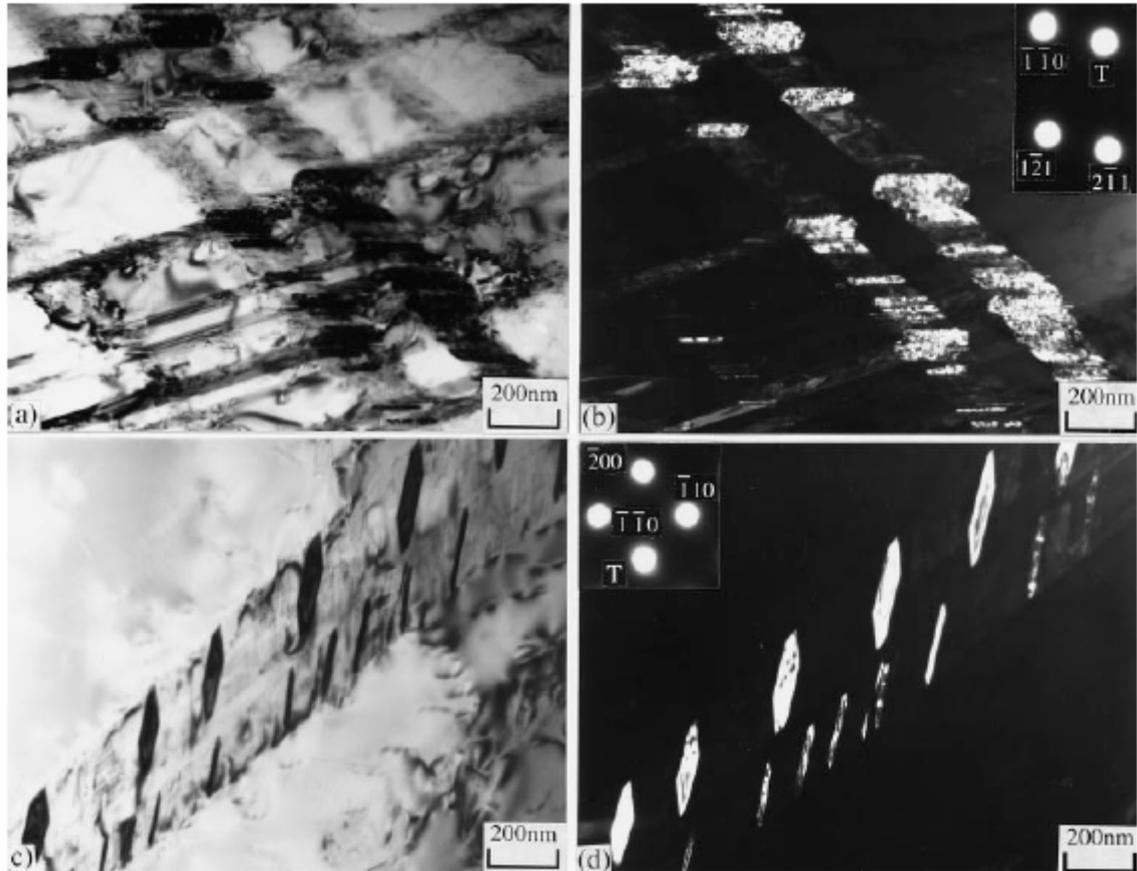


FIGURA 2.5 – Nucleação de martensita α' em amostra deformada, observada através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) ($d\varepsilon/dt = 2,3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, $\varepsilon = 0,05$); (a) Imagem em campo claro da martensita na intersecção de bandas de cisalhamento e (b) imagem em campo escuro; (c) Imagem em campo claro de uma única banda de cisalhamento e (d) imagem em campo escuro.³⁷

A equação 2.1, desenvolvida por EICHELMAN; HULL⁴³, apresenta uma maneira de se determinar a temperatura de instabilidade térmica dos AIAs, ou seja, a temperatura de início da formação de martensita α' (M_s):

$$M_s (\text{°C}) = 1302 - 42(\%Cr) - 61(\%Ni) - 33(\%Mn) - 28(\%Si) - 1667 (\%[C + N]) \quad (2.1)$$

De uma maneira geral, os aços da série 3xx, por sua composição, não apresentam instabilidade térmica como se verifica através da equação 2.1. Entretanto, a deformação plástica da rede pode fornecer a energia necessária para que esta transformação ocorra como se pode ver na figura 2.6. A energia de deformação fornecida provoca a formação da fase em

uma temperatura mais elevada (M_d). ANGEL⁴⁴ estudou a dependência da temperatura para a formação de 50% em volume de martensita α' em relação à composição química para uma deformação trativa de 30%, tendo por resultado a equação 2.2. A deformação da rede, através do carregamento de H, também pode fornecer energia suficiente através de tensões residuais compressivas para formar martensita ε .^{45,46} A martensita α' é formada a partir da martensita ε pela degasagem (saída de H da rede), após o carregamento, quando surgem também trincas.⁴⁵

$$M_d(30/50)(^{\circ}\text{C}) = 413 - 13,7(\% \text{Cr}) - 9,5(\% \text{Ni}) - 8,1(\% \text{Mn}) - 18,5(\% \text{Mo}) - 9,2(\% \text{Si}) - 462(\% [\text{C} + \text{N}]) \quad (2.2)$$

Dois conceitos estão ligados à formação de martensita sob esforço mecânico: a martensita assistida por tensão (MAT) que ocorre a mais baixos níveis de deformação por expansão espontânea de núcleos pré-existentes, no resfriamento, devido às tensões aplicadas e a martensita induzida por deformação (MID), envolvendo a produção de novos núcleos às expensas da deformação plástica.⁴⁷

Apesar da alegação de PICKERING⁴⁸ sobre a irrelevância do efeito do tamanho de grão (TG) na temperatura M_d no intervalo de TG no qual normalmente são produzidos os AIAs, RAMAN; PADMANABHAN⁴⁹ encontraram uma mudança na taxa de formação de martensita durante ensaios de fadiga quando o tamanho de grão austenítico mudou de 60 para 350 μm . NORAHA; ONO; OHASHI et al.⁵⁰, ao revisarem o estudo de OLSON; COHEN⁴⁷, incorporaram o efeito do tamanho de grão na transformação martensítica e determinaram a equação 2.3 para a qual TG corresponde ao tamanho de grão de acordo com a classificação da American Society for Testing and Materials (ASTM):

$$M_d(30/50)(^{\circ}\text{C}) = 551 - 462(\% [\text{C} + \text{N}]) - 9,2(\% \text{Si}) - 8,1(\% \text{Mn}) - 13,7(\% \text{Cr}) - 29(\% [\text{Ni} + \text{Cu}]) - 18,5(\% \text{Mo}) - 68(\% \text{Nb}) - 1,42(\text{TG} - 8) \quad (2.3)$$

Um outro fator utilizado para avaliar a estabilidade de AIAs é denominado de níquel equivalente, Ni_{equ} , uma alusão à capacidade austenizante deste elemento. A expressão para este parâmetro foi estabelecida no trabalho de HIRAYAMA; OGIRIMA⁵² e é descrita na equação 2.4:

$$Ni_{\text{equ}} = (\%Ni) + 0,65(\%Cr) + 0,98(\%Mo) + 1,05(\%Mn) + 0,35(\%Si) + 12,6(\%C) \quad (2.4)$$

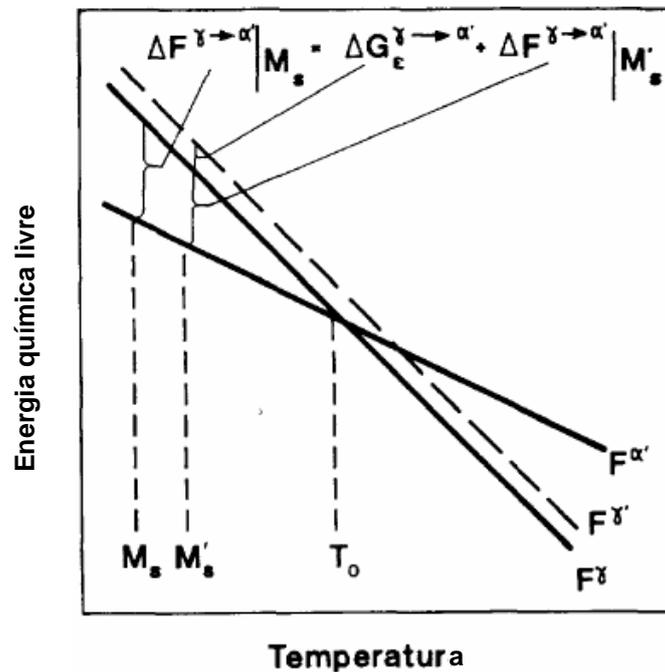


FIGURA 2.6 – Diagrama de equilíbrio esquemático da variação de energia livre provocada pela deformação na transformação martensítica.⁵³

A EFE é um parâmetro importante na formação de martensita e é dependente da composição química do material. FERREIRA; MÜLLNER⁵⁴ desenvolveram um modelo termodinâmico para avaliar a influência de Cr e Ni na determinação de EFE em ligas Fe-Cr-Ni, levando em conta a distorção formada pelas maclas e a energia de deformação associada e aproximando as maclas a finas ripas de martensita. Obtiveram hipérbolos de isovalores de EFE de forma que, aparentemente, Ni parece aumentar o valor de EFE para um valor fixo de teor de Cr e, para um valor fixo de teor de Ni, existe um mínimo para EFE com a adição de como mostra a figura 2.7. A presença de H na rede, causado por carregamento eletrolítico ou em alta pressão, pode provocar a redução de EFE.^{45,46}

YAKUBTSOV; ARIAPOUR; PEROVIC⁵⁵ desenvolveram um outro modelo termodinâmico para avaliar a variação de EFE em ligas Fe-Cr-Ni-N e Fe-Cr-Ni-Mn-N considerando também a transformação $\gamma \rightarrow \epsilon$ para a variação de energia livre como também a segregação nos contornos de macla e a contribuição magnética de átomos substitucionais e intersticiais. Encontraram que, em concentração até 0,2%, N, o N aumenta a EFE e, em teores superiores, a EFE diminui.

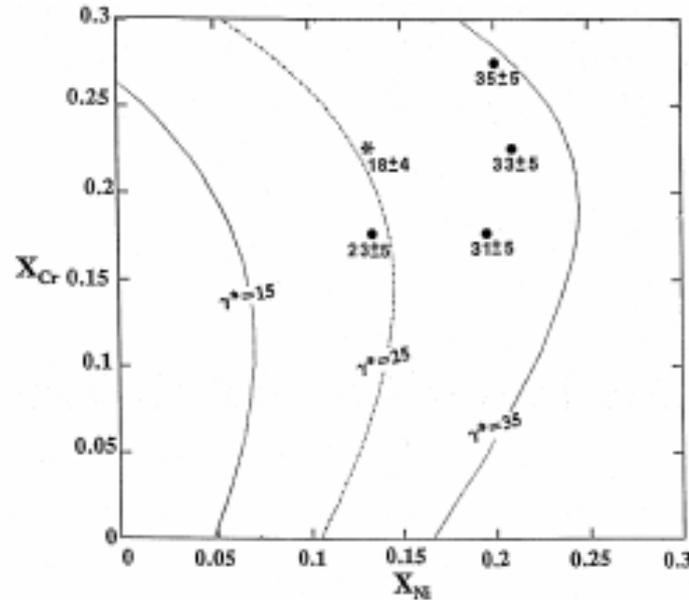


FIGURA 2.7 – Dependência da EFE efetiva com a fração molar de Cr (X_{Cr}) e Ni (X_{Ni}) em mJ/m^2 determinada através de modelo matemático comparada a valores obtidos experimentalmente.⁵⁴

SCHRAMM; REED⁵⁶ encontraram relações de equivalentes para o efeito de concentração de elementos de liga na EFE como mostra a figura 2.8 e formularam a equação 2.5:

$$EFE (mJ/m^2) = -53 + 6,2(\%Ni) + 0,7(\%Cr) + 3,2(\%Mn) + 9,3(\%Mo) \quad (2.5)$$

O estado de tensão, nível de pré-deformação, deformação e taxa de deformação e temperatura são outros fatores importantes na transformação martensítica de AIAs. LEBEDEV; KORSACHUK⁵⁷ estudaram a transformação martensítica em dois AIAs comerciais do tipo 18Cr-10 Ni submetendo os corpos de prova a ensaios de tração monotônica e por ciclos de resfriamento (com e sem pré-deformação), compressão, torção e carregamento biaxial às temperaturas de -196, - 100 e 20 °C. A transformação foi mais efetiva quanto menor a temperatura de deformação. O mesmo resultado foi obtido por ANDRADE; GOMES; VILELA et al.⁵⁸

A fração volumétrica (FV) de martensita α' foi maior para tração uniaxial, sendo maior na zona de estrição devido à triaxialidade de tensões ao passo que o maior nível de FV de martensita ϵ foi atingido em compressão. Este resultado pode ser explicado pelo fato de

que a transformação $\gamma \rightarrow \alpha'$ se dá com aumento de volume ao passo que a transformação $\gamma \rightarrow \varepsilon$ se dá com a diminuição de volume de forma que a tração promove a formação de martensita α' e a compressão favorece o surgimento da martensita ε . No caso do ensaio biaxial, a transformação para martensita α' foi mais efetiva quando as tensões foram aplicadas em sentido oposto, porém com a mesma magnitude.

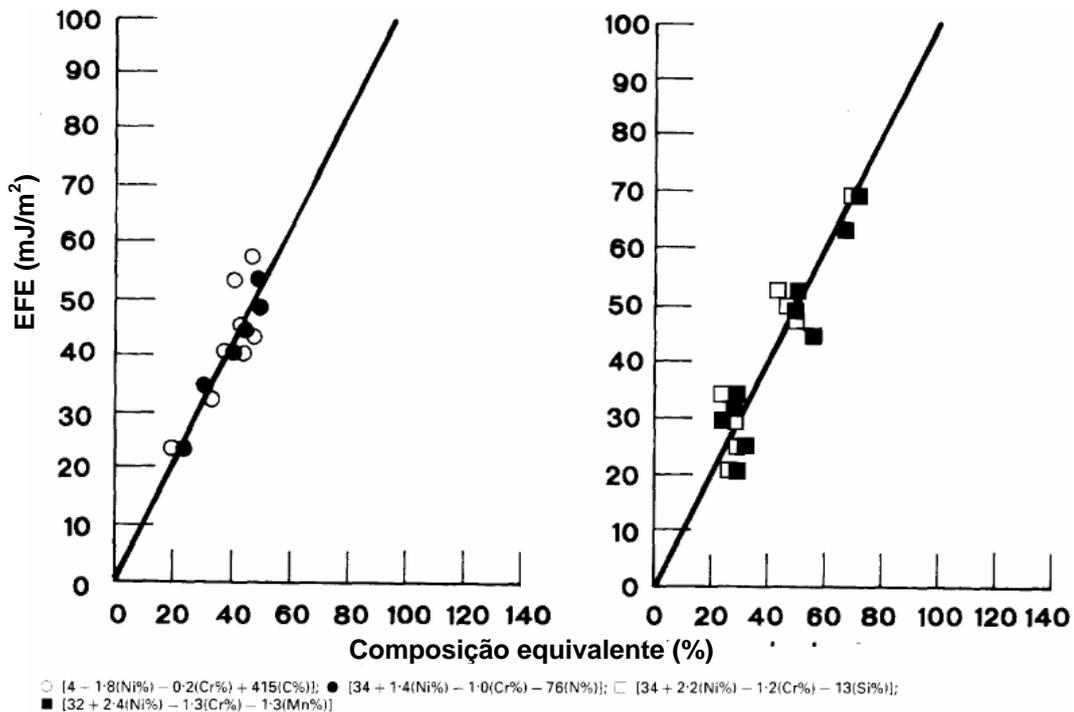


FIGURA 2.8 – Dados de regressão linear para avaliação do efeito dos elementos de liga em um conjunto de AIAs estudado.⁵⁶

Deformação anterior à imposição de esforço causou uma transformação mais efetiva para martensita α' .^{57, 59} A FV de martensita α' aumentou continuamente com o aumento da deformação, mas atingiu um valor limite ou de saturação. Entretanto, TAVARES; GUNDEROV; STOLARYOV et al.⁶⁰ encontraram uma reversão desta tendência da transformação martensítica, ou seja, $\alpha' \rightarrow \varepsilon$ quando amostras sofreram alto nível de distorção a níveis de pressão de 5 GPa. A imposição de deformação cíclica (fadiga) também é responsável pela formação de martensita α' em torno da ponta da trinca.^{61, 62}

OLSON; COHEN⁴⁷ elaboraram um modelo para a transformação martensítica para α' levando em conta que as microbandas de cisalhamento são os sítios dominantes de nucleação. A fração de martensita α' formada é calculada pela equação (2.6) na qual β é a

taxa de formação das bandas de cisalhamento, α é o volume da banda de cisalhamento e n representa a taxa de nucleação.

$$f^{\alpha'} = 1 - \exp\{-\beta[1 - \exp(-\alpha\varepsilon)^n]\} \quad (2.6)$$

O modelo de OLSON; COHEN⁴⁷ foi revisado por diversos pesquisadores^{63 - 67}. STRINGFELLOW; PARKS; OLSON⁶³ incorporaram ao modelo de OLSON e COHEN⁴⁷ o efeito do estado de tensão ao passo que TSUTA; CORTÉS⁶⁴ e TOMITA; IWAMOTO⁶⁵ incluíram o efeito da taxa de deformação com dissociação entre um termo volumétrico e um termo desviatório.

SHIN; HA; CHANG⁶⁶ consideraram que a energia de deformação é a força motriz para a transformação, mas que é necessário o acúmulo de um valor mínimo desta energia para que a transformação ocorra o que corresponde a um valor mínimo de deformação para que se dê a transformação ε , como OLSON; COHEN⁴⁷, introduziram um parâmetro que considera a taxa de nucleação da martensita. O mesmo modelo revisado de SHIN; HA; CHANG⁶⁶ foi aplicado a um aço Fe-C-Mn para determinação de martensita ε com sucesso.⁶⁸

SPENCER; EMBURY; CONLON et al.⁶⁷ utilizaram os conceitos gerais que nortearam os demais estudos em modelamento da transformação martensítica, mas optaram por considerar que apenas intersecções de ripas de martensita ε seriam os sítios para a nucleação da martensita α' e que a esta não poderia crescer além do volume da intersecção. O intuito do trabalho era a avaliação da martensita como fase endurecedora às temperaturas de -196 e 27 °C.

O aumento da taxa de deformação, de uma maneira geral, tem um efeito parecido com o aumento de temperatura, ou seja, a FV de martensita diminui.^{58, 69, 70} Em altas taxas de deformação, ocorre o chamado aquecimento adiabático, ou seja, a energia de deformação aumenta consideravelmente e não se dissipa o que provoca aquecimento interno e muda o modo de deslizamento das discordâncias.⁵⁹

BAEVA; NEOV; SONNTAG⁷¹ estudaram o efeito direto dos elementos químicos na transformação martensítica $\gamma \rightarrow \alpha'$ em ligas aços inoxidáveis com variações no teor de Cr, Ni e N deformadas a frio por fricção e determinaram, neste estudo que o N é o elemento que mais influenciava na transformação ε , em suas observações, a influência era negativa, ou seja, o aumento do teor de N causava a diminuição da FV de α' .

2.2 – Corrosão em metais

O fenômeno de corrosão em metais nada mais é que a perda de massa devido à retirada de elétrons do metal que está sendo corroído. Para que a reação de oxidação (perda de elétrons) ocorra, é necessário que o metal esteja em contato com um fluido (eletrólito)⁶. A figura 2.9 exemplifica o caso para Zn imerso em HCl.

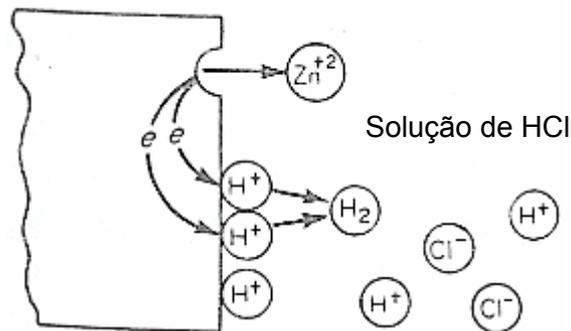
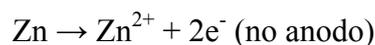


FIGURA 2.9 – Reações eletroquímicas que ocorrem no Zn em solução de HCl desaerada.⁶

A reação total envolve sempre o metal doador de elétrons (anodo) e o receptor de elétrons (catodo) e, assim, duas reações paralelas estão envolvidas: oxidação no anodo e redução no catodo.⁶ No caso do sistema da figura 2.9, as reações são:



Neste processo, estão envolvidas as interfaces anodo/eletrólito e catodo/eletrólito e vários fatores influem no controle do fenômeno. Quando um destes fatores é mais preponderante, diz-se que a reação foi polarizada. Existem dois tipos de polarização distintos: polarização de ativação, na qual uma das reações da seqüência que ocorre na interface metal/eletrólito controla o processo (a evolução de H₂ no exemplo da figura 2.7) e polarização de concentração em que as reações são controladas pela difusão de espécimes químicos no eletrólito.⁶

Considerando os aspectos termodinâmicos do processo eletroquímico, é necessário considerar um modelo de célula eletroquímica na qual os metais são classificados

de acordo com o potencial estabelecido entre o metal e um eletrodo de referência. O eletrodo de referência escolhido universalmente foi o H_2 . Para se determinar o potencial real de um metal num eletrólito é necessário levar em conta a atividade química dos agentes oxidantes e redutores presentes na solução.⁶

Ao se considerar a cinética de reação, estabelece-se que a carga elétrica total entre oxidação e redução deve ser conservada e que taxa de reação (anódica ou catódica) está diretamente relacionada à densidade de corrente. No potencial de equilíbrio, para um eletrodo, elas são iguais.⁶ Uma sobrevoltagem favorece uma das duas reações na forma vista na figura 2.10 para polarização de ativação.

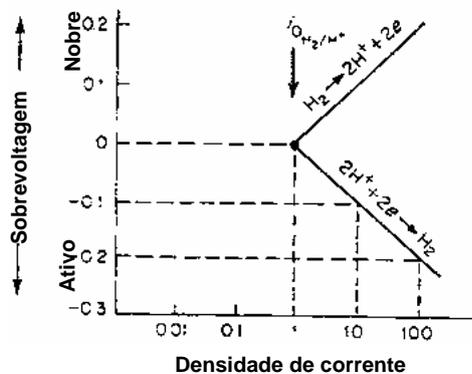


FIGURA 2.10 – Curva de polarização de ativação para um eletrodo H_2 .⁶

Quando o metal é imerso no eletrólito, configurando eletrodos mistos, o potencial de corrosão é estabelecido para a mesma densidade de corrente como mostrado na figura 2.11. A curva de polarização é determinada pela variação de potencial (sobrevoltagem). Como os valores são referenciados ao H_2 , faz-se necessário a introdução de um eletrodo de referência que produza H_2 e seja inerte no meio. Este efeito é conhecido como acoplamento galvânico e um exemplo deste tipo de curva é mostrado na figura 2.12.⁶

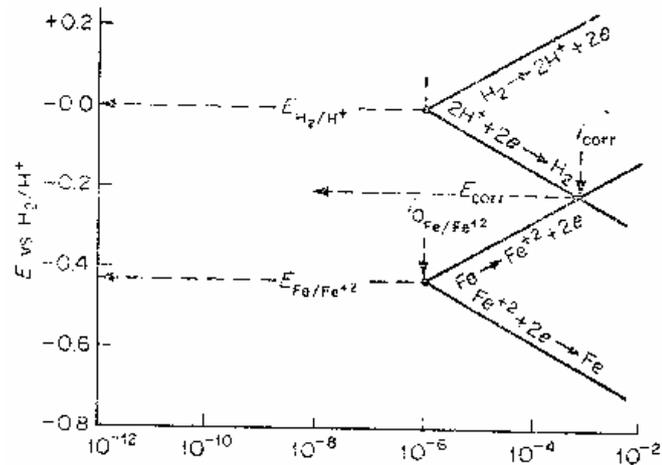


FIGURA 2.11 – Representação esquemática da cinética de eletrodo para Fe puro numa solução ácida.⁶

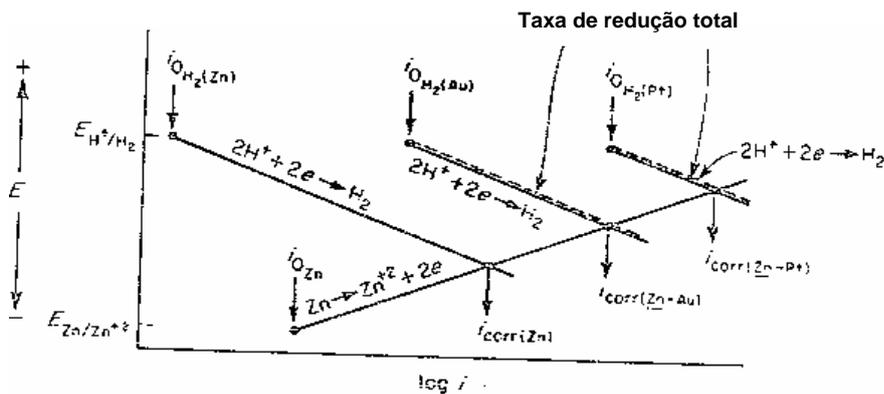


FIGURA 2.12 – Comparação entre os acoplamentos galvânicos de Zn e Pt e Zn e Au.⁶

Certos metais exibem um comportamento peculiar quando submetidos polarização. Uma camada óxida se forma sobre a superfície da amostra e, num certo intervalo de potencial, a taxa de dissolução diminui drasticamente, estado denominado de passividade ou passivação. Após este intervalo, a taxa de dissolução aumenta novamente e o estado é denominado de transpassivo⁶ com corrosão generalizada e, normalmente, evolução de O_2 . Uma curva típica é mostrada na figura 2.13. Nesta figura, E_{pp} é o potencial de passivação e i_c é a densidade de corrente crítica de passivação.^{1,6}

A corrosão tanto de metais ativos quanto de passivos sofre a influência dos mesmos fatores: agentes oxidantes, agitação da solução, temperatura, concentração de corrosivos e o acoplamento galvânico. O efeito do aumento da concentração de oxidantes

provoca deslocamento da curva catódica do eletrólito para potenciais mais nobres o que pode ser interessante para metais passivos desde que a região de passivação não seja ultrapassada.⁶

A agitação interfere particularmente quando na polarização de concentração e, inicialmente, aumenta a taxa de corrosão até um determinado ponto onde a taxa passa a ser independente da agitação. O efeito da temperatura é drástico na taxa de corrosão posto que todas as reações são aceleradas com a elevação da temperatura. O incremento da concentração de corrosivos pouco altera a taxa de corrosão exceto quando esta concentração é excessiva. O acoplamento galvânico se traduz no contato entre dois metais com potenciais de corrosão diferentes no mesmo eletrólito. O metal de potencial mais nobre se torna catodo da reação e tem sua dissolução diminuída ao passo que o menos nobre tem sua taxa de corrosão aumentada.⁶

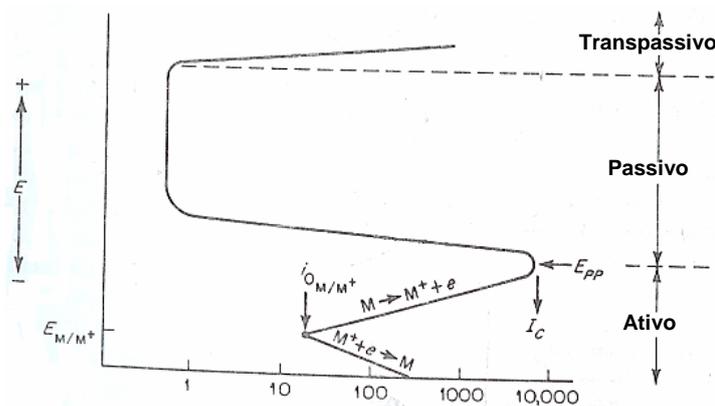


FIGURA 2.13 – Dissolução anódica típica de metal que apresenta a transição ativa-passiva.⁶

Existem oito formas de corrosão: corrosão uniforme ou generalizada, corrosão galvânica, corrosão em frestas, corrosão por pites, corrosão intergranular, dissolução seletiva, erosão-corrosão e corrosão sob tensão. A corrosão generalizada ocorre com perda de massa generalizada das peças no ambiente de exposição. A corrosão galvânica ocorre no acoplamento galvânico e é mais efetiva quanto menor o tamanho do anodo em relação ao catodo. A corrosão em frestas ocorre quando apenas uma parte do material entra em contato com o eletrólito onde este se acumula, especificamente em frestas.^{1,6}

A corrosão intergranular ocorre em materiais cristalinos em cujos contornos de grão ou proximidades ocorre precipitação e os precipitados são dissolvidos pela exposição ao ambiente corrosivo ou causam a sensitização, típica dos aços inoxidáveis na qual $Cr_{23}C_6$ precipita e empobrece em Cr a região adjacente, deixando-a mais suscetível à corrosão.^{1,6,9} A

dissolução seletiva ocorre em ligas para as quais apenas alguns elementos ou fases são dissolvidos na peça produzindo cavidades nesta.⁶

A erosão-corrosão ocorre quando o eletrólito flui sobre o metal com alta velocidade ou está presente em regiões que sofrem atrito sendo uma conjugação de dano superficial causado pelo desgaste e pela dissolução. A corrosão sob tensão envolve um metal ou liga metálica sob ação de esforço mecânico em meio agressivo. O meio diminui a resistência do material e o esforço mecânico introduz defeitos que aumentam a taxa de dissolução.^{1,6} A corrosão por pites será tratada em detalhes na seção 2.2.1.

2.2.1 – Corrosão por pites

A corrosão por pites é um tipo extremamente localizado de dissolução e é especialmente importante em metais que sofrem passivação. Ocorre devido a rompimento local do filme protetor e, portanto, exposição de uma superfície fresca cercada por uma extensa área protegida constituindo um acoplamento galvânico do tipo pequeno anodo e grande catodo. A perda de massa é muito mais intensa, então, nesta região^{1,6,73}. A figura 2.14 é um resumo esquemático da formação de um pite.

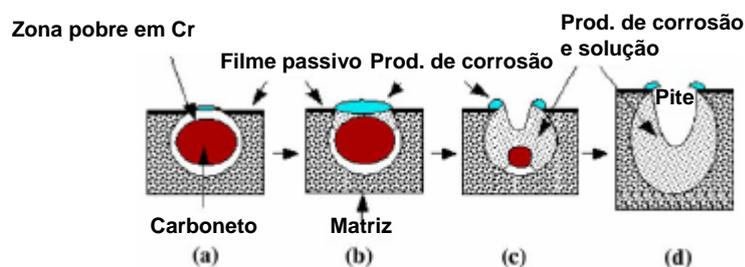


FIGURA 2.14 – Ilustração esquemática do processo de formação e crescimento de um pite em um aço AISI 304 sensibilizado em solução de NaCl.⁷⁴

O processo de corrosão por pites é dito autocatalítico, ou seja, ao se expor a região onde o filme passivo é rompido, esta começa a sofrer corrosão com produção de um filme de sal e redução de pH. O aumento da concentração de cátions H^+ ocasiona a migração de ânions para a cavidade criada para equilíbrio de carga elétrica o que intensifica o processo corrosivo local e diminui ainda mais o pH local.^{1,6} Isto está ilustrado na figura 2.15.

Pode ainda ocorrer a repassivação, a reconstituição do filme passivo sobre a região do pite. Todavia, a espessura deste filme pode ser insuficiente para total proteção e há grande probabilidade de um novo rompimento de filme e continuação do processo. Portanto, a corrosão por pites é um processo de nucleação e crescimento. Normalmente, a corrosão por pites é tolerada desde que os pites não sejam tão profundos que se estendam por toda a espessura da peça. Geralmente, os pites são causados pela presença de Cl^- ou halogenetos em solução.^{1,6}

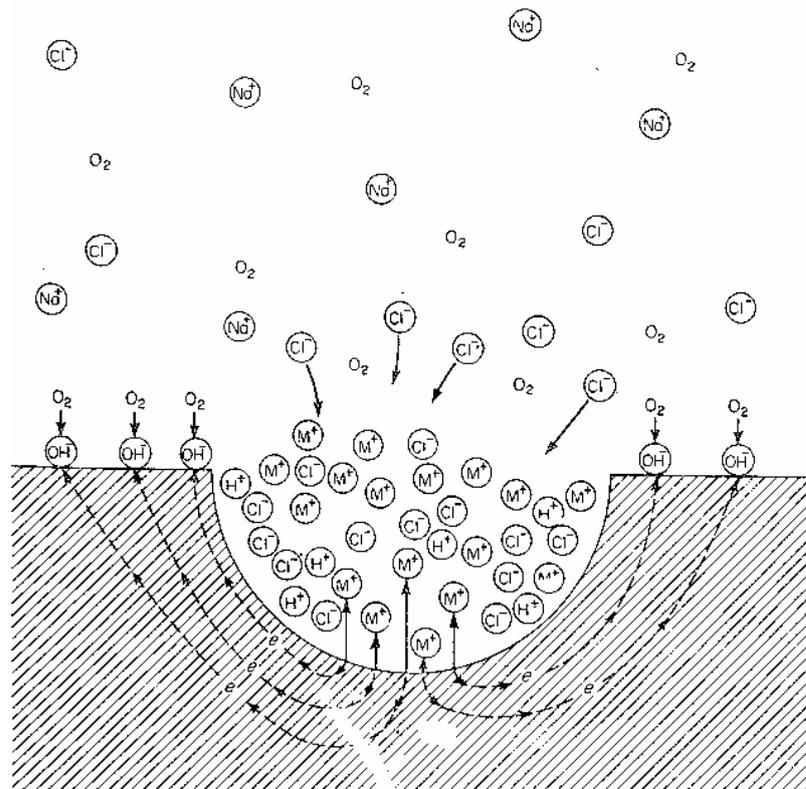
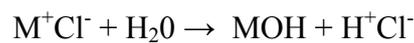


FIGURA 2.15 – Processo autocatalítico que ocorre na corrosão por pites.⁶

A reação normalmente envolvida é:



Em termos eletroquímicos, ocorre uma mudança na curva de polarização, visualizada nas figuras 2.16 e 2.17. A presença de cloretos altera o comportamento ativo-passivo do metal provocando a redução do potencial do nível E_T , potencial para

transpassivação, para o nível E_p , potencial de corrosão por pites, abreviando o intervalo de passivação.^{1, 6, 75}

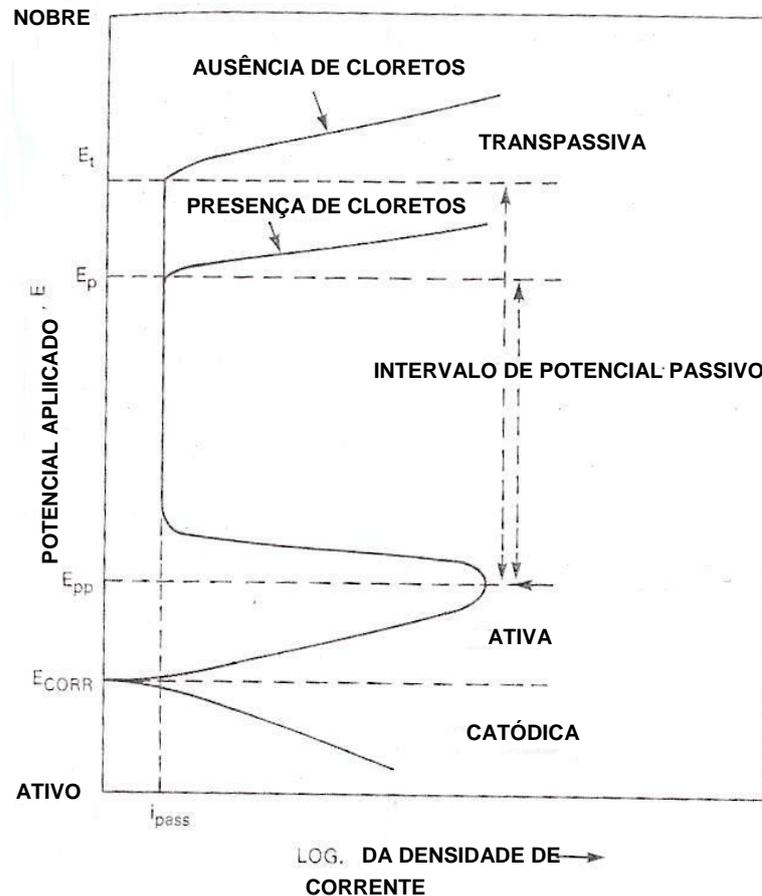


FIGURA 2.16 – Polarização esquemática para aço inoxidável numa solução de H_2SO_4 .¹

Na figura 2.17, está descrito o processo de repassivação. Se $E > E_p$, ocorre que os pites continuam a crescer; se $E < E_p$, pites em crescimento sofrem repassivação e os níveis de potencial e densidade de corrente retornam aos níveis da região de passivação. A figura 2.18 detalha a alteração na curva de polarização quando da evolução do processo de corrosão por pites. No intervalo de passivação, ocorre a nucleação e o crescimento dos pites até que acontece a repassivação (pites metaestáveis)^{73, 75, 76}. A curva de polarização apresenta flutuações que indicam a formação do pite e a repassivação. Quando $E > E_p$, a repassivação é impossível e os pites que sobreviveram até se atingir este estágio crescerão.^{1, 6, 73, 76} Contudo, pites podem crescer mesmo em níveis de potencial inferiores a E_p ⁷⁶

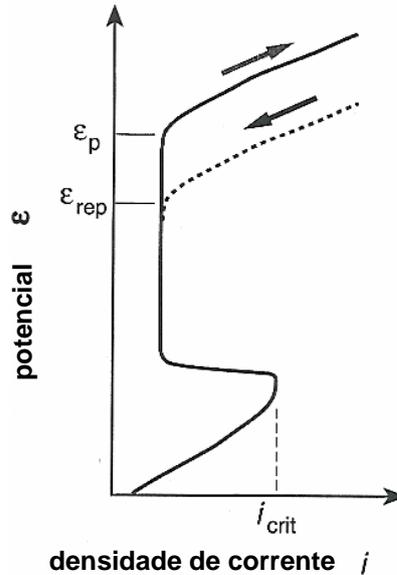


FIGURA 2.17 – Polarização esquemática para um metal que mostra transição ativo-passivo assim como corrosão por pites no intervalo de potencial passivo.⁷³

2.2.1.1 – Quebra do filme passivo

Vários modelos foram propostos para explicar a quebra do filme passivo e a repassivação no processo de nucleação e crescimento dos pites. As três grandes classes de modelos são: mecanismos de adsorção e adsorção induzida, modelos de migração e penetração de íons e teorias de rompimento mecânico do filme, como se vê na figura 2.19⁷³.

No primeiro caso, considera-se que os íons de cloreto adsorvidos ao filme aumentam a dissolução do óxido em determinados locais nos quais há uma redução de espessura do filme até que finalmente ocorre remoção total e a dissolução ativa tem lugar. No caso de penetração de íons, está envolvido o transporte de ânions agressivos através do filme passivo até a interface metal/óxido onde a dissolução agressiva é promovida. Isto implica na ocorrência de campos elétricos de alto valor no filme. O fato de que existe um tempo de “incubação” para a subsequente introdução do cloreto no eletrólito suporta este modelo. Para o terceiro tipo de modelo, o filme se encontra continuamente num processo de rompimento e recomposição e são as tensões mecânicas em sítios menos resistentes e/ou defeitos resultantes de eletrostricção e efeitos de tensão superficial são os prováveis causadores do rompimento do filme.^{73, 75}

CHAO; LIN; ,MACDONALD^{77 - 79} desenvolveram um modelo de defeitos pontuais no qual se admite que o filme possui defeitos como lacunas de cátions, ânions, elétrons e vazios de forma que estão num regime de quase-equilíbrio. Desta maneira, as vacâncias de ânions surgem na interface filme/solução e desaparecem na interface filme/metal. O filme, então cresce para o interior do metal pelo movimento dos ânions.

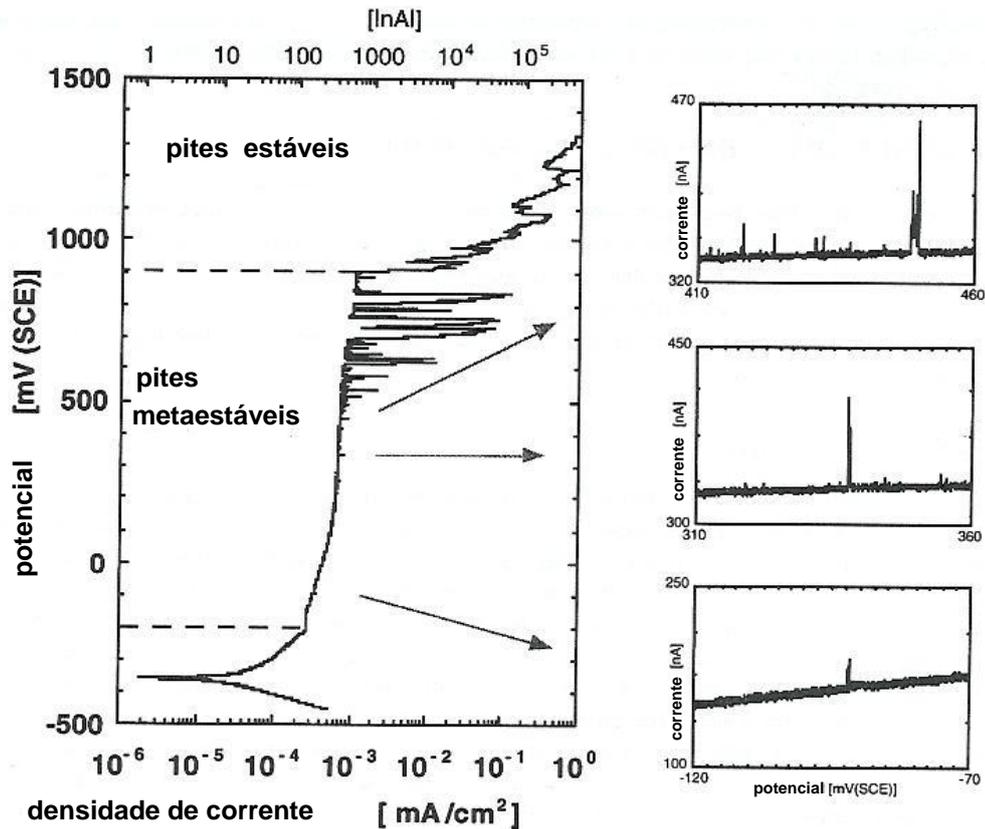


FIGURA 2.18 – Curva potenciodinâmica típica de um aço inoxidável em solução de cloreto mostrando os diferentes estágios da corrosão localizada.⁷³

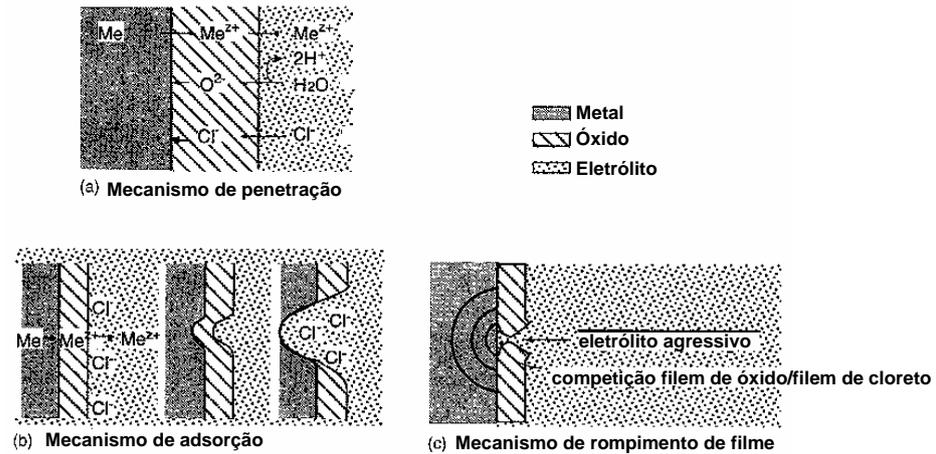


FIGURA 2.19 – Modelos de iniciação de pite que levam à quebra do filme passivo.^{80–82}

A iniciação do pite se deve ao acúmulo de vacâncias de cátions que acabam por formar um condensado de vacâncias de cátion na interface metal/filme e uma vez que o condensado atinge um tamanho crítico, ocorre a instabilidade mecânica e o ataque por pites se inicia.⁷⁸

2.2.1.2 – Corrosão por pites em AIAs

2.2.1.2.1 – Filme passivo em AIAs

A composição e estrutura do filme passivo em AIAs são importantes para se entender o processo que leva à corrosão por pites. Estima-se que o filme, em meios ácidos, é formado por três camadas. A camada externa é formada por um filme de hidróxido sobre um filme óxido. O filme de oxi-hidróxido se forma sobre camada rica em Cr cuja origem é a dissolução seletiva de Fe e Cr durante a polarização anódica por três camadas¹⁴ como se vê na figura 2.20, uma análise por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Considerando uma solução básica, a solubilidade do Fe é menor que a do Cr o que afeta o enriquecimento do Cr no filme.

A mesma técnica foi usada em resolução angular para determinar a distribuição dos elementos químicos e seu estado de oxidação como se vê na figura 2.21. Neste caso, Mo (VI) aparece nas proximidades da superfície enquanto Mo (IV) em óxido e oxi-hidróxido aparece de maneira mais homogênea através do filme. BARDWELL; SPROULE;

MACDOUGALL⁸³ empregaram a técnica de espectroscopia de absorção de raios-X em baixo ângulo (XANES) e confirmaram o enriquecimento em Cr no filme pela dissolução de Fe e presença de Cr (VI).

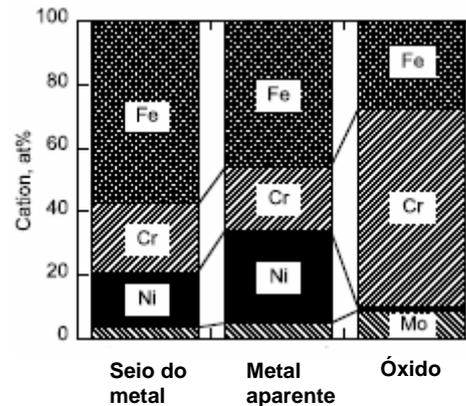


FIGURA 2.20 – Análise de XPS para o formado em região altamente passiva em solução de 0,1 M HCL + 0,4 M NaCl.⁸⁴

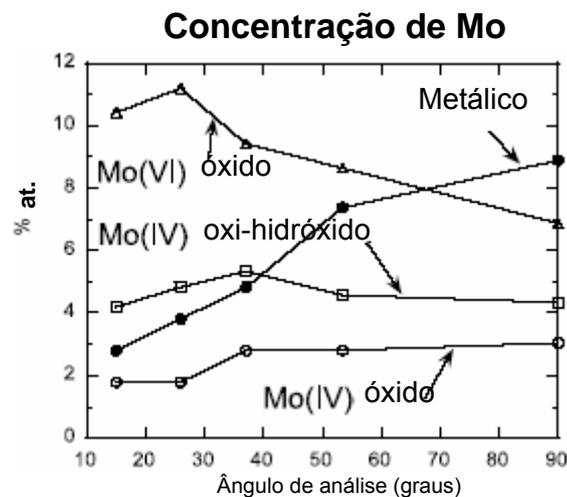


FIGURA 2.21 – Gradientes de concentração no filme passivo um aço superaustenítico inoxidável após imersão em $FeCl_3$.⁸⁵

O potencial aplicado sobre o material é preponderante para a estabilidade do filme visto que, na região mais baixa de passivação, há o enriquecimento de Cr enquanto que na região mais alta, o Fe é mais estável que o Cr e o aumento do potencial provoca acréscimo na espessura do filme. Em altos níveis de potencial passivo, o Fe estabiliza o Cr (III) tornando as ligas Fe-Cr mais estáveis que o Cr puro.¹⁴

O principal efeito do incremento de pH é uma menor taxa de dissolução o que torna o filme mais espesso e rico em Fe já que, em meios básicos, os óxidos são mais estáveis. Um experimento realizado por MAFFI; BOZZINI; FANIGIUGLIO et al.⁸⁶ em um aço AISI 301 demonstrou que o decréscimo de pH em soluções de sulfeto leva à mudança na estrutura dos óxidos de Fe que mudam de magnetita para hematita. A magnetita é mais estável que a hematita. Entretanto, as soluções de sulfeto não são tão prejudiciais quanto as de cloreto para os AIAs¹⁴.

LE XUAN; RONDOT; CUNHA BELO⁸⁷ estudaram as propriedades semicondutoras dos filmes formados sobre amostras de 316L em pHs básico e neutro e soluções de borato de sódio, NaCl e ambas juntas através de técnica cronopotenciométrica e metodologia de Mott-Schottky. Foi possível identificar quatro regiões de potencial distintas mostradas na figura 2.22 baseada nas propriedades do óxido de Fe.

SHIEU; DENG; LIN⁸⁸ examinaram por EELS (Espectroscopia por Perda de Energia de Elétrons) o filme formado sobre amostras de AISI 316L submetidas a pré-tratamento de oxidação a 500 °C (5 min) e exposição a solução aquosa de 30% H₂SO₄ em ebulição e determinaram que o filme era multicamadas com camada externa de nanogrãos de γ -F₂O₃ uma mistura de α -F₂O₃ e F₃O₄ com grãos de maior tamanho sendo que o teor de O diminui com a proximidade da interface óxido/metal, além de um empobrecimento em Cr e Mn no filme óxido em relação ao metal. A figura 2.23 mostra o comportamento do potencial de corrosão por pites com a temperatura para um aço AISI 304 em 0,1 M NaCl.

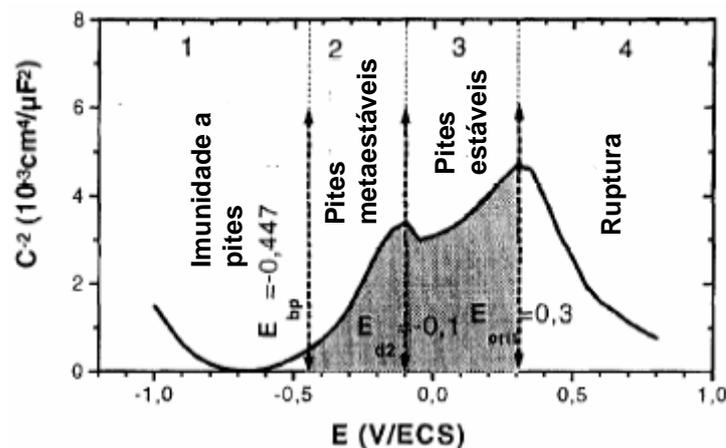


FIGURA 2.22 – Diagrama esquemático das regiões de potencial com respeito à susceptibilidade teórica à corrosão por pites.⁸⁷

LAYCOCK; NEWMAN⁸⁹ realizaram experimentos de corrosão em aços AISI 304, 316 e 904L em temperaturas superiores à temperatura crítica de corrosão por pites (TCP), temperatura para a qual a corrosão por pites ocorre bem antes de se atingir a região transpassiva. Detectaram também uma diminuição do potencial de corrosão por pites (linear) e que isto seria causado pela diminuição da sobrevoltagem de ativação. WANG; SIU; SZKLARSKA-SMIALOWSKA et al.⁹⁰ encontraram que o filme passivo se torna mais espesso com o acréscimo de temperatura, mas torna-se também mais poroso e, portanto, menos protetor.

A presença de segregações e inclusões no material tende a ser prejudicial à estabilidade do filme ao causar defeitos neste. MnS pode ser dissolvido no meio corrosivo e permitir a nucleação e crescimento de um pite por não ser coberta pelo filme protetor.^{1, 13, 15, 73}

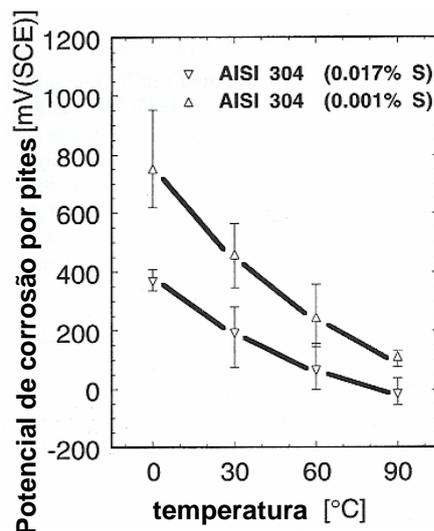


FIGURA 2.23 – Efeito da temperatura no potencial de corrosão por pites em AISI 304 em 0,1 M NaCl.⁹¹

RODRIGUEZ-MAREK; PANG; BAHR et al.¹⁸ investigaram o efeito o esforço mecânico (nanoidentação) sobre o filme passivo durante polarização de um aço AISI 304 em solução de 0,1 M H₂SO₄ em água deionizada com, no máximo, 1% de NaCl. e concluíram que a acréscimo de halogenetos na solução provoca a diminuição da resistência mecânica do filme que atribuíram à geração de vacâncias ou à redução de espessura do filme.

ALAMR; BAHR; JACROUX¹⁹ ampliaram este estudo para pH ácido e concentrações crescentes de cloreto até o nível de 0,2M em aços AISI 304, 316 e 904L. Encontraram que a composição química do aço influenciava a quebra do filme passivo na

região de potencial estável. O aço AISI 316 foi o mais fraco e o 904L o mais resistente. Obtiveram ainda, por XPS, que quanto maior a fração de Fe no filme, menor sua resistência.

No que concerne aos elementos de liga, o Ni é menos oxidado que Fe e Cr de forma que há um enriquecimento do metal em Ni em estado metálico próximo à interface metal/óxido. Este elemento pode desacelerar a dissolução de Fe e Cr. O Mn aumenta a solubilidade de Mo e N. O Mo é um dos mais efetivos inibidores de corrosão e incorpora-se ao filme passivo através de óxidos complexos e diferentes estados de oxidação.¹⁴

ILEVBARE; BURNSTEIN²¹ investigaram o processo de nucleação e crescimento de pites metaestáveis em eletrodos capilares de AISI 304 e AISI 316 em solução de 0,1 M HCl e outra de 0,075 M HCl e 0,025 HClO₄ por cronoamperimetria e concluíram que a nucleação em AISI 304 ocorre a mais alta densidade de corrente e o pites eram mais numerosos o que aumenta a probabilidade de crescimento metaestável. Atribuíram isto ao fato de que sulfetos de Mo são formados. Estes são insolúveis em soluções ácidas de Cl⁻. Além disso, o Mo é provavelmente efetivo em promover a repassivação no AISI 316. No caso dos pites metaestáveis, supõe-se que o Mo forme molibdatos complexos e insolúveis em meios ácidos reduzindo assim a taxa de dissolução.

KANEKO; ISAACS¹⁷ examinaram chapas de aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos com teores crescentes de Mo em meios de brometo e cloreto por curva de polarização potenciodinâmica e seus respectivos eletrodos capilares para produção de pites artificiais e monitoração de cinética de dissolução e repassivação. Observaram que os potenciais de corrosão por pites eram visivelmente crescentes com o teor de Mo no AIAs em meio de cloreto o que não era tão marcante em meio de brometo. Uma explicação apontada para a maior resistência dos AIAs seria o fato de que o filme é mais facilmente dividido exigindo maiores taxas de dissolução no interior do pite. POLO; CANO; BASTIDAS⁹² realizaram estudo de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em chapas de aços AISI 304L e 316L e determinaram que a resistência à transferência de carga do AISI 316L poderia ser até o dobro da resistência do AISI 304L.

W é um elemento que apresenta as mesmas características do Mo com a vantagem de que seus óxidos são estáveis em níveis de potencial bem superiores ao do potencial de evolução do O¹⁴. O N é o elemento tido como o mais efetivo para prevenir a corrosão por pites. Um parâmetro denominado fórmula equivalente de resistência à corrosão por pites (sigla em inglês, PREN), foi estabelecido⁹³ e é apresentado na equação 2.7.

$$\text{PREN} = (\%Cr) + 3,3(\%Mo) + 30(\%N) \quad (2.7)$$

OLEFJORD; WEGRELIUS²⁰ analisaram AIAs de alto Mo, com e sem adição de N, após exposição a soluções de 0,1 M HCl e 0,4 M NaCl, a temperaturas de 22 e 65 °C, por XPS, curva potenciodinâmica e cronoamperimetria e determinaram que o N é preponderante para melhorar a corrosão por pites destes materiais apesar de não ter provocado mudança sensível no formato das curvas de polarização nem na composição e espessura dos filmes passivos a temperatura ambiente. A proteção conferida pelo N foi atribuída ao fato de que este elemento segrega anodicamente na interface metal/óxido. O papel de N seria a reação com íons H⁺ para a formação de NH₃⁺ e NH₄⁺, opondo-se à tendência de queda de pH. Foi também apontado um efeito sinérgico entre Mo e N na interface metal eletrólito que confere maior proteção.

LIM; KIM; AHN et al.²² estudaram um aço AISI 316LN e uma modificação deste com adição de 20% Mn e empregaram teores crescentes de N em soluções com 1 M KCl para a série 316LN e 0,1 M KCl para a série modificada. Testes comuns foram feitos em solução de 0,5 M HCl. Utilizaram polarização potenciodinâmica e uma célula com solução de 0,1 M KCl acoplada a um microscópio de sonda com varredura (MSV) para observação local dos pites. Além disso, investigaram as inclusões presentes por meio de MET. Obtiveram que o acréscimo de N foi fundamental para a resistência à corrosão e que alto teor de Mn era danoso para o AISI 316, mas que o N, mesmo com esta desvantagem, ainda era efetivo na prevenção da corrosão por pites. O alto teor de Mn produziu uma quantidade considerável de inclusões MnS onde os pites se iniciaram.

BABA; KODAMA; KATADA et al.²³ investigaram o comportamento do aço AISI 316 com e sem adição de Mn e com teores crescentes em soluções de 0,1 M e 0,5 M Na₂SO₄ de 3,5% NaCl. As conclusões indicam que o papel do N em solução sólida é a melhora na repassivação do filmes. A explicação estaria no fato de que o N seria tão bom oxidante quanto repassivador e provocaria sua coexistência com o NH₄⁺ num intervalo de potencial extenso.

GHANEM²⁴ estudou o efeito da substituição parcial de Ni por N em AIAs em uma solução de 1 M NaCl e outras contendo NaCl com substituição parcial por FeCl₃. O N foi capaz de retardar a formação de pites à medida que sua concentração foi incrementada, mas a substituição parcial só foi efetiva em evitar o surgimento de pites até um certo valor de combinação entre Ni e N. A explicação para este fato seria que N promove repassivação; no entanto, a repassivação também exige um certo teor de Ni. Este fenômeno não ocorreu na solução de NaCl.

2.2.1.2.2 – O efeito do meio corrosivo

DROGOWOSKA; MÉNARD; BROSSARD⁹⁴ estudaram o crescimento metastável de pites em aço AISI 304 em soluções aquosas de 0,1 a 0,5 M NaCl em pH 8 com e sem adição de NaHCO₃ (0,025 a 0,5 M) às temperaturas de 25 e 50 °C por meio de ensaios potencioestático e potendinâmico e técnicas de baixas corrente anódica galvanostática. Concluíram que a adição de NaHCO₃ favorecia a resistência à corrosão por pites. Isto foi explicado pelo fato de que sua adição permitia formação de HCO₃⁻ e CO₃⁻ que competem com OH⁻ e Cl⁻ na difusão para o pite o que provocaria um aumento no potencial de corrosão e inibição do crescimento do pite visto que FeCO₃ e Fe(OH)₃ têm baixa solubilidade em meios de pH básico.

KOLMAN; FORD; BUTT et al.⁹⁵ também realizaram experimentos com AISI 304 em meios de HNO₃ e NaCl por polarização potenciodinâmica precedida de exposição em circuito aberto, medidas de resistência em polarização linear e perda de massa com diferentes tempos e temperaturas de exposição. Concluíram que a adição de NaCl era deletéria à resistência à corrosão do AISI 304 com observação de dissolução anódica logo na imersão. Soluções com concentrações intermediárias de HNO₃ apresentaram dissolução ativa em todas as temperaturas e as de mais alta concentração mostraram passivação contínua. Os autores apontaram para uma combinação ótima entre os dois agentes para haver resistência à corrosão do AISI 304.

VERA CRUZ; NISHIKATA; TSURU⁹⁶ testaram os aços AISI 430 e 304 em um aparato especial para simular ciclos de ambiente úmido para seco em solução de 1 M NaCl a temperatura ambiente e umidade relativa do ar de 67% e com e sem restrição de volume de eletrólito sobre a superfície da amostra. Caracterizaram o processo por meio de EIE e transiente de potencial. Obtiveram que a corrosão por pites ocorria justamente durante a parte seca do ciclo posto que ocorreu queda no potencial de corrosão nesta parte. A repassivação se deu durante a parte úmida do ciclo e continuou para os casos em que não ocorreu secagem completa da amostra. Na restrição ao volume do eletrólito (filme de eletrólito), a reação foi ainda mais violenta visto ter havido limitação à difusão dos espécimes o que aumentou a concentração da solução localmente sobre o pite.

2.2.1.2.3 – O efeito da deformação plástica

BARBUCCI; DELUCCHI, PANIZZA¹⁶ analisaram chapas de aço AISI 301 com crescente nível de deformação e recozidas submetidas a solução de 1 M H₂SO₄ com adições de cloreto. Caracterizaram a microestrutura por difração de raios-X (DRX), microscopia ótica (MO), dureza e outros ensaios mecânicos além de ensaios potenciodinâmicos e crono amperiméticos. Maiores níveis de deformação plástica produziram uma diminuição da resistência à corrosão por pites. Apesar de não terem concluído indubitavelmente a causa para este comportamento, apontaram como possíveis fatores a diminuição de resistência do filme passivo com a deformação e a presença de tensão residual, textura cristalográfica de deformação e a presença de uma maior densidade de discordâncias.

KAMACHI MUDALI; SHANKAR; NINGSHEN⁸ observaram o aço AISI 316L com crescentes teores de N e deformado em níveis crescentes. As amostras foram submetidas a solução neutra de 0,5 M NaCl em ensaio potenciodinâmico. A microestrutura da amostra foi analisada por DRX, MO, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e MET. Foi detectada a ocorrência de textura com fortalecimento de planos de baixo índice. A microscopia revelou estrutura de deformação com mais elevada densidade de estreitas e agudas bandas de deformação quanto maior era o teor de N.

Perceberam que o aumento do teor de N era efetivo na prevenção da corrosão por pites até o nível de 20% de deformação e, após este valor, ocorreu o contrário. Neste caso, propuseram que a explicação estava no fato de que, até a deformação de 20%, o N refinava a estrutura de deformação com finas maclas. Ao se aumentar o nível de de formação, provocava-se a formação de bandas de cisalhamento e as discordâncias em movimento tinham que cisalhar a microestrutura em zonas ordenadas de curto alcance gerando micropilhas que causariam a corrosão por pites. O modelo é visualizado na figura 2.24.

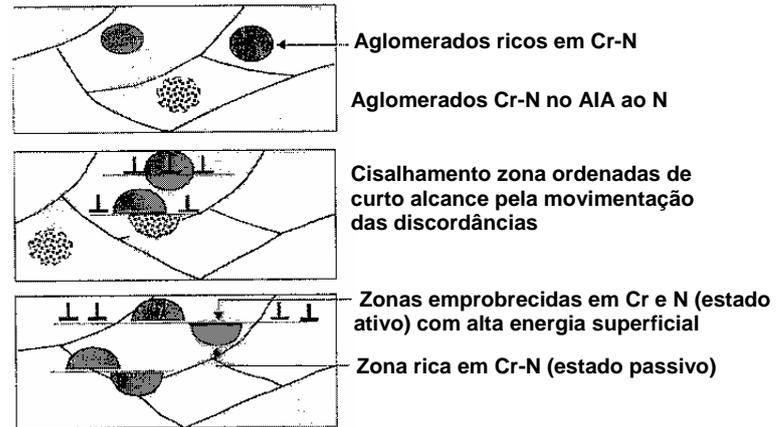


FIGURA 2.24 – Seqüência de mudanças estruturais no curso da deformação a frio num aço inoxidável austenítico (AIA) e seu efeito na geração de células eletroquímicas localizadas.⁸

PHADNIS; SATPATI; MUTHE et al⁹⁷ avaliaram o aço AISI 304 nas condições deformado e recozido em uma solução de 3,5% NaCl por meio de EIE, ensaio de polarização em circuito aberto e cronopotenciometria. O filme passivo foi examinado por XPS e a microestrutura foi verificada por meio de MO e DRX. Observaram que apesar de o potencial de corrosão da amostra deformada ser superior ao da amostra recozida, o potencial de corrosão por pites apresentou tendência inversa. A resistência por impedância da amostra deformada foi superior e sua capacitância foi menor assim como a corrente de passivação, além de a repassivação ter ocorrido nesta amostra e não ter sido observada na amostra recozida. O filme de passivação foi mais espesso na amostra deformada – o que o tornava mais protetor – que na recozida. A difratometria revelou a estabelecimento de textura na amostra deformada para os planos (111) e (220) da γ . Estes planos facilitam difusão de Cr para o interior do filme na sua superfície.

CHUNCHUN; GANG⁹⁸ examinaram o aço AISI 304 deformado a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ por ensaio de tração a vários níveis para produzir FV de α' crescente. Os testes eletroquímicos foram realizados em soluções de 3,5% NaCl (polarização potenciostática em célula oclusa e em circuito aberto), NiCl_2 , FeCl_2 , CrCl_3 e NaCl (polarização potenciodinâmica em circuito aberto, em célula oclusa e EIE). A microestrutura das amostras foi investigada por meio de MO, MET e DRX e o filme foi observado por XPS. Encontraram que a formação de MID era responsável pela propagação do pite posto que isto causou a diminuição de pH da solução (a martensita tem potencial de corrosão inferior ao da austenita o que auxilia a dissolução

anódica), o aumento da atividade eletroquímica do aço (posto que a martensita causa defeitos superficiais e a adsorção de Cl^- é facilitada na martensita, causando a destruição do filme e dificultando a passivação) e o filme passivo em si foi alterado (Cr_2O_3 e Fe_2O_3 só foram detectados na superfície filme passivo da amostra sem deformação).

2.3 – Textura cristalográfica

Para caracterizar um agregado policristalino, certos parâmetros, além dos que descrevem as propriedades de cada pequeno cristal são necessários. Na maioria dos casos, não é possível ou imprescindível uma descrição do formato de cada grão. É suficiente, então, conhecer-se frequência de certas características dos grãos, tais como a distribuição de orientação, tamanho, formato e certas correlações.⁹⁹

No estudo de propriedades dependentes de direção, como módulo de elasticidade, refração da luz e energia de magnetização, foram utilizados, de início, os monocristais. Os materiais policristalinos se distinguem destes por sua forma, tamanho e orientação dos cristalitos (grãos).⁹⁹

Os valores médios de propriedades físicas dos materiais mais importantes são obtidos ao se desconsiderar o referencial de posição (x, y, z) dos elementos de volume no espécime e considerando tão somente sua orientação.⁹⁹ Ou seja, preocupa-se com a fração volumétrica do material de orientação g sem considerar a sua distribuição pelo material (abordagem por macrotextura).⁹⁹ A propriedade de um material é dita isotrópica quando não depende da maneira como a amostra foi “girada”; é anisotrópica se depende da orientação com respeito ao referencial da amostra. Os elementos estruturais responsáveis pela anisotropia não são tanto os morfológicos. Por exemplo, o tamanho dos grãos de um policristal é importante, mas seu formato e sua orientação são mais importantes.¹⁰⁰

A anisotropia de propriedades num policristal depende tanto da anisotropia em cada monocristal quanto da textura do policristal (distribuição dos monocristais no agregado). A anisotropia de propriedades é geralmente restrita a certas considerações em termos de simetria que, em parte, são derivadas dos elementos de simetria inerentes à estrutura do material, mas também dependem do tipo de propriedade que se considera. É importante denotar que a anisotropia é corrente; o incomum é a isotropia. O grau de anisotropia – razão entre os valores máximo e mínimo de uma particular quantidade/propriedade – pode variar de

propriedade para propriedade, de material para material ou mesmo de amostra para amostra.¹⁰⁰

Para a descrição de propriedades, é apropriado que se escolham os eixos da amostra de conformidade com a simetria estrutural desta. Uma vez definidos, é possível reduzir o número de parâmetros de estado.¹⁰⁰

2.3.1 Simetria

Novamente, podemos definir a isotropia de uma amostra concernente à propriedade, ou seja, pode ocorrer isotropia com relação a uma determinada propriedade e, para outra, não. Se os grãos de uma amostra estão orientados aleatoriamente, então, macroscopicamente, a amostra perde qualquer anisotropia e esta amostra é dita isotrópica (Figura 2.25(a)).¹⁰⁰ Se existe uma direção preferencial, então configura-se a anisotropia (Figura 2.25(b)).¹⁰¹ A “isotropia”, porém, não implica que cada propriedade tenha um único valor.¹⁰⁰

Um tipo de simetria nos materiais é a simetria uniaxial ou de “fibra”. É o caso de fios que, mesmo que sejam inicialmente isotrópicos, ao serem tracionados ou comprimidos, terão simetria de fibra. No caso da trefilação, a deformação não é uniforme em toda a seção transversal da peça o que ocasiona um gradiente de textura. Quando se procura por heterogeneidade, o fio é tratado como um corpo macroscópico formado por elementos. Estes podem apresentar simetria como um plano de reflexão (a estrutura de um lado do plano é a imagem de espelho do outro lado). Entretanto, não terão uma simetria de fibra completa.¹⁰⁰

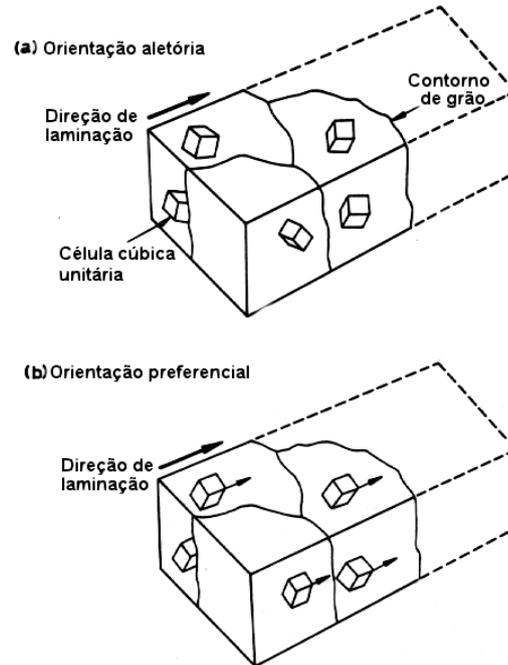


FIGURA 2.25 – Representação esquemática de (a) orientação aleatória e (b) orientação preferencial.¹⁰¹

Alguns processos são inerentemente bidimensionais como deformação cisalhante pura ou simples (um plano de simetria). A outros se associa um sistema de coordenadas ortogonal como a compressão plana e a laminação ideal, processo em que se considera a laminação também como um processo de compressão plana. Há um plano de simetria perpendicular a cada uma das direções: direção de laminação (DL), direção normal ao plano de laminação (DN) e direção transversal (DT); porém, no caso real há apenas um plano de reflexão. A fricção entre a chapa e os rolos introduz componentes cisalhantes nas superfícies da peça e estas podem ser diferentes e, em geral, se a chapa é suficientemente larga, tem-se um problema bidimensional com um plano de simetria perpendicular a DT (Figura 2.26).¹⁰⁰

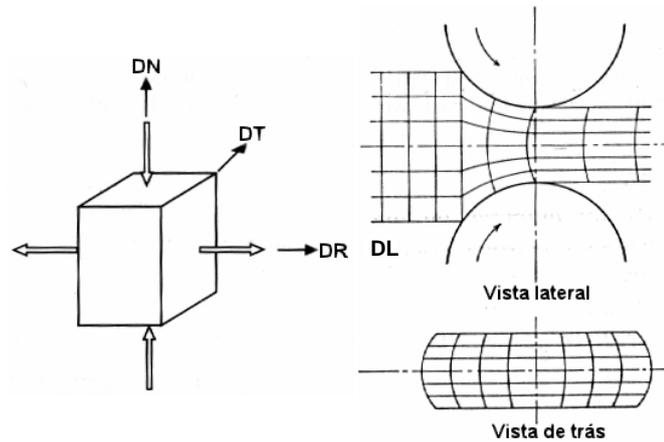


FIGURA 2.26 – Compressão plana (laminação ideal de chapa): um caso de ortotropia.¹⁰⁰

2.3.2 – Representação de orientações

Para se especificar uma determinada orientação de um cristal, é necessário definir o sistema coordenado de referência. Dois sistemas são requeridos: um relativo a toda a amostra e outro referente ao cristal.^{31, 102, 103} De preferência, estes seriam cartesianos e seguindo a regra da mão direita.

Os eixos da amostra ou sistema coordenado do espécime $S = \{s_1 \ s_2 \ s_3\}$ são escolhidos de acordo com superfícies ou direções importantes associadas à forma externa ou formato desta. No caso de um material fabricado, as escolhas obviamente recaem sobre a geometria do processo.³¹ Um dos casos mais comuns é o da chapa laminada cujas direções estão associadas com o formato externo: direções DL, DT e DN (figura 2.27).

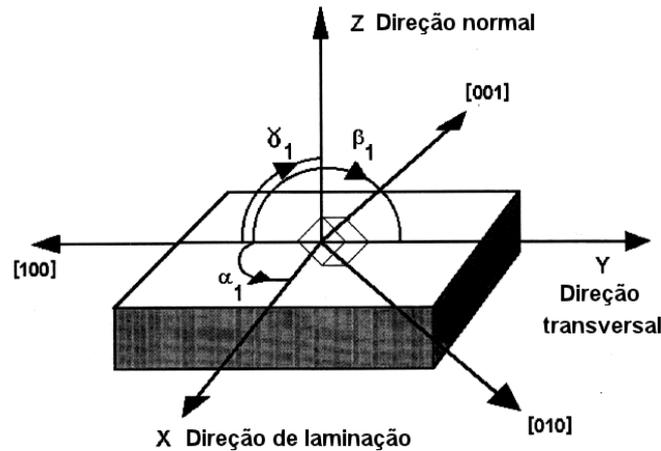


FIGURA 2.27 – Relação entre o sistema de coordenadas XYZ (ou DL, DT, DN para uma peça laminada) e o sistema cúbico [100], [010] e [001] no qual a célula cristalina unitária (cúbica) do espécime está desenhada. Os co-senos dos ângulos α_1 , β_1 e γ_1 representam a primeira linha da matriz de orientações.³¹

O sistema de coordenadas do cristal $C = \{c_1 \ c_2 \ c_3\}$ é definido por direções no cristal. É recomendável que as direções estejam relacionadas à simetria do cristal.³¹ A maneira pela qual definimos orientações é feita por meio dos índices de Miller. Neste sentido, temos que os planos $\{hkl\}$ e direções $\langle uvw \rangle$ são considerados em associação, ou seja, determinado plano que abriga uma indicada direção, levando também em conta as redes ideais de Miller-Bravais. Os co-senos diretores são aproximados a essas orientações ideais do tipo $\{hkl\}\langle uvw \rangle$.^{31, 104}

A direção de um cristal é um vetor tridimensional e pode ser descrita como um ponto na esfera de referência de raio unitário construída em torno da amostra. A figura 2.28 mostra um desenho que permite o entendimento da localização dos ângulos de uma orientação ou pólos que é obtido pela interseção entre a normal ao plano cristalino e a esfera unitária. Nesta figura se vê que a posição do pólos (0001) na esfera unitária com respeito à referência externa é determinada por dois ângulos α e β . Entretanto, desde que o cristal pode ainda ser rotacionado em torno do pólos (0001), para que a definição seja inequívoca, é necessária mais informação e precisa-se do pólos (10 $\bar{1}$ 0). A figura 2.29 apresenta um exemplo de figura de pólos de um cristal cúbico.

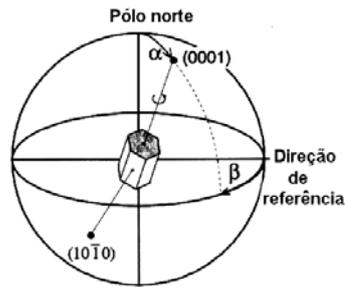


FIGURA 2.28 – Orientação de um plano basal (0001) de um cristal hexagonal.³¹

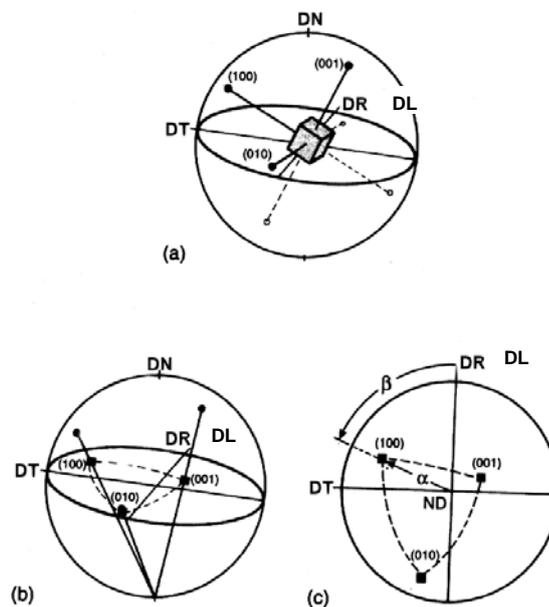


FIGURA 2.29 – Apresentação de pólos $\{100\}$ de um cristal cúbico em projeção estereográfica. (a) cristal na esfera unitária; (b) projeção dos pólos $\{100\}$ no plano equatorial; (c) figura de pólos $\{100\}$ e a definição dos ângulos α (ângulo azimutal) e β (ângulo polar da figura de pólos para o pólos (100)).³¹

A maneira mais comum de expressar as orientações é através dos ângulos de Euler. Estes se referem a três rotações que, quando realizadas na seqüência correta, transformam o sistema de referência da amostra no do cristal. Existem duas seqüências determinadas, independentemente, nos trabalhos de BUNGE¹⁰⁴ e ROE¹⁰⁵. A seguir, indica-se a seqüência de Bunge:

1. φ_1 em torno de DN transforma DT em DT' e a direção DL em DL'.

2. Φ em torno de DL'
3. φ_2 em torno de DN''

Na figura 2.30, está indicada a representação gráfica das rotações na seqüência de Bunge. Na figura 2.31, estão as indicações para a seqüência de Roe.

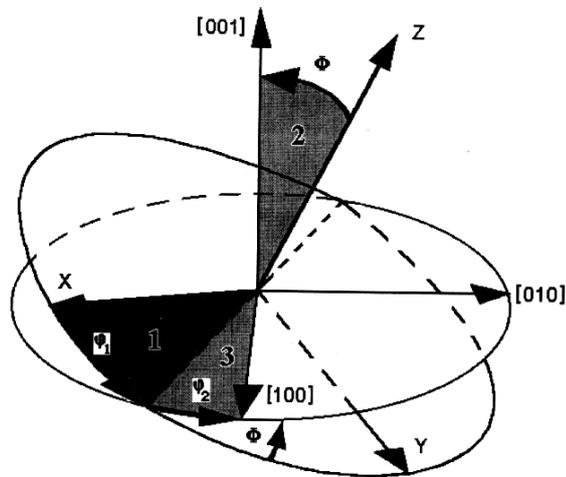


FIGURA 2.30 – Diagrama mostrando como a rotação por meio dos ângulos de Euler na ordem 1, 2, 3 descreve a transformação entre eixos do espécime e eixos da amostra.³¹

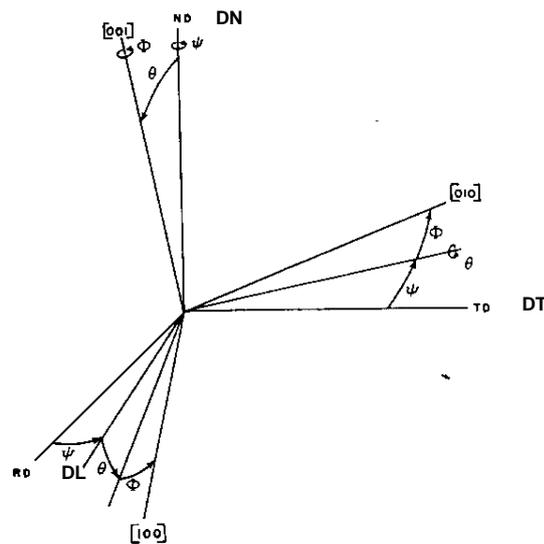


FIGURA 2.31 – Conjunto dos ângulos de Euler (Ψ , Θ , ϕ) que relacionam os eixos de referência física DL, DT e DN aos eixos de referência do cristal [100], [010] e [001].¹⁰⁷

A multiplicação, na seqüência de Bunge, das matrizes de orientação representando a rotação para cada um dos ângulos produz a matriz final de orientação que é apresentada na equação 2.8^{31, 103, 108}

$$(2.8) \quad g = \begin{bmatrix} \cos\varphi_1 \cos\varphi_2 - \sin\varphi_1 \sin\varphi_2 \cos\Phi & \sin\varphi_1 \cos\varphi_2 + \cos\varphi_1 \sin\varphi_2 \cos\Phi & \sin\varphi_2 \sin\Phi \\ -\cos\varphi_1 \cos\varphi_2 - \sin\varphi_1 \sin\varphi_2 \cos\Phi & -\sin\varphi_1 \sin\varphi_2 + \cos\varphi_1 \cos\varphi_2 \cos\Phi & \cos\varphi_2 \sin\Phi \\ \sin\varphi_1 \sin\Phi & -\cos\varphi_1 \sin\varphi_2 & \cos\Phi \end{bmatrix}$$

A relação entre as notações de Bunge (φ_1 , Φ , φ_2) e Roe (ψ , θ , ϕ) é dada por

$$\varphi_1 = \Psi + \frac{\pi}{2} \quad \Phi = \Theta \quad \varphi_2 = \phi - \frac{\pi}{2} \quad (2.9)$$

A textura é um termo coletivo para a distribuição não-uniforme de orientações cristalográficas num agregado policristalino. O intuito é estabelecer a fração volumétrica de material que possui determinada orientação g , ou seja,⁹⁹

$$\frac{dV}{V} = f(g) dg \quad (2.10)$$

sendo que $f(g)$ representa a função de distribuição de orientações cristalinas (FDOC) ou função da textura.

No espaço de ângulos de Euler, a diferencial de orientação é, em notação de Bunge¹⁰⁸

$$dg = \frac{1}{8\pi^2} \sin\Phi d\Phi d\varphi_1 d\varphi_2 \quad (2.11)$$

Nos métodos de quantificação da textura, assume-se, então, que uma grande quantidade das orientações é conhecida e estas correspondem a uma distribuição

tridimensional de pontos no espaço, como definido anteriormente. Assim, seria possível obter uma distribuição contínua de orientações.¹⁰⁹

A figura de pólos é uma projeção bidimensional da distribuição tridimensional de orientações. Portanto, alguma informação é perdida. Para superar este problema, é necessário descrever a densidade de orientação dos grãos como uma FDOC. Na equação 2.12, está apresentada uma relação direta entre figura de pólos e FDOC.³¹

$$P_h(y) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(g) d\gamma \quad (2.12)$$

onde $y = \{\alpha, \beta\}$ e $g = \{\varphi_1, \Phi, \varphi_2\}$. A equação 2.12 representa a afirmação de que $P_h(y)$ corresponde a uma região da FDOC que contém todas as possíveis rotações em torno da direção y com ângulo de rotação γ .

Partindo desse pressuposto, foi desenvolvido independentemente por BUNGE (1965) e ROE (1965) o método mais popular de quantificação de textura que é baseado na premissa de que uma expansão em série poderia ajustar as figuras de pólos medidas à FDOC. As funções mais apropriadas para um sistema de coordenadas esférico são as funções esféricas harmônicas. Por meio destas, podemos expressar a figura de pólos como na equação 2.13 (formalismo de Roe)¹¹²

$$p(\alpha, \beta) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Q_{lm} P_l^m(\cos\alpha) e^{im\beta} \quad (2.13)$$

onde Q_{lm} são coeficientes a serem determinados (são números complexos), $P_l^m(\cos\alpha) e^{im\beta}$ é a função harmônica esférica (P é um polinômio associado de Legendre) e l e m são números inteiros que governam o formato da função (seriam números quânticos na solução do problema do átomo de hidrogênio). O número l define a ordem do esférico harmônico.

Como essas funções são ortogonais, os coeficientes são facilmente obtidos dos dados experimentais p por integração

$$Q_{lm} = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} p(\alpha, \beta) P_l^m(\cos\alpha) e^{-im\beta} \sin\alpha \cos\beta d\alpha d\beta \quad (2.14)$$

Assumindo que a FDOC é igualmente expansível, pode-se expressá-la na forma de uma série generalizada de harmônicos esféricos como na equação 2.15

$$f(\Psi, \Theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l W_{lmn} Z_{lmn}(\cos\Theta) e^{im\Psi} e^{im\phi} \quad (2.15)$$

onde W_{lmn} são coeficientes desta série e Z_{lmn} são polinômios de Jacobi. Utilizando as equações 2.12 e 2.14, então^{110, 111}

$$Q_{lm} = 2\pi \sqrt{\frac{2}{2l+1}} \sum_{n=-l}^l W_{lmn} P_l^n(\cos\xi) e^{im\eta} \quad (2.16)$$

onde ξ e η são coordenadas polares do pólos (hkl) no sistema de coordenadas do cristal. Para um material dito isotrópico, $f(\Psi, \Theta, \phi)$ vale 1^{107, 110}

Um parâmetro importante para comparar a intensidade de textura induzida entre condições experimentais diferentes ou materiais diferentes é denominado fator de severidade de textura (FST)¹¹² que representa o desvio padrão médio da FDOC. A expressão matemática do FST está contida na equação 2.17.

$$\text{FST} = 4\sqrt{2} \pi^2 \left[\sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l W_{lmn} \right]^{1/2} \quad (2.17)$$

Na prática, é necessário que o valor de l para o cômputo dos valores seja limitado. Além disso, o número de termos Q_{lm} depende da simetria tanto do cristal quanto da amostra a serem analisados. No caso de amostra com simetria ortorrômbica e cristal do sistema cúbico (o mais simétrico de todos os sistemas cristalinos), o valor de l é 22¹⁰². Esta redução no número de termos leva a erro que deve ser mantido em níveis controlados. Estes erros podem ser estimados a partir da própria série^{105, 111}. Os intervalos de ângulos para representação no espaço de Euler em cristais cúbicos é $0 \leq \varphi_1, \Phi, \varphi_2 \leq 90^0$ ou o mesmo para a notação de Roe. Cristais triclinicos, que não possuem qualquer simetria, necessitam dos três ângulos até 360^0 .

No caso de medidas de macrot textura, quando se utiliza os métodos de difratometria de raios-X ou nêutrons, nas quais a amostra é “varrida” por inteiro, a quantidade necessária de figuras de pólos a serem coletadas para a construção da FDOC depende também

do tipo de sistema a ser estudado. No caso do sistema cúbico, 3 a 4 figuras são coletadas, cada uma em relação a um determinado plano cristalino e cada figura é preenchida com grãos em torno deste plano (o pólo do plano é o centro da projeção estereográfica). Isto exige, no método de harmônicos, um ajuste de mínimos quadrados das figuras para a construção da FDOC.^{31, 109}

No caso específico de chapas/tiras laminadas, as orientações dos grãos são definidas considerando qual dos planos cristalinos do cristal é paralelo ao plano macroscópico de laminação e, dentre as direções contidas neste, qual delas é paralela à direção macroscópica de laminação. A figura 2.32 ilustra algumas das orientações mais comumente encontradas no caso de material para estampagem.

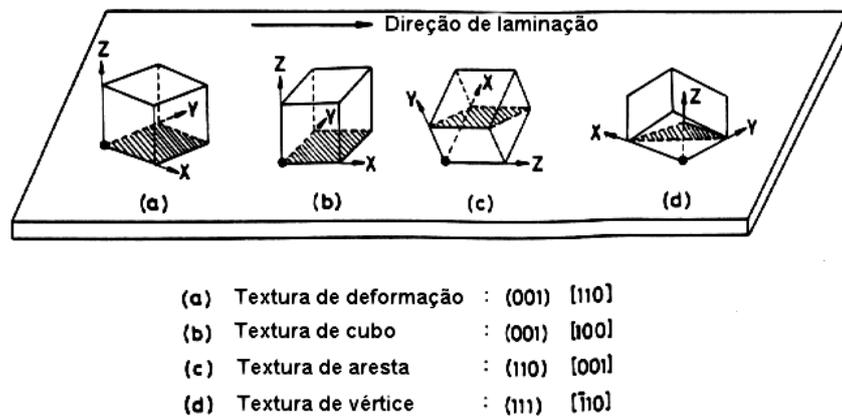


FIGURA 2.32 – Alguns tipos de textura comumente encontrados em aços para embutimento profundo.¹⁰¹

A distribuição destas orientações no espaço de Euler depende da escolha para os eixos tridimensionais. Geralmente, adota-se um sistema ortogonal e a distribuição espacial é representada por seções bidimensionais (normalmente, φ_2 é mantido constante na notação de Bunge ou Φ , na notação de Roe). A figura 2.33 mostra o posicionamento tridimensional de algumas orientações importantes para aços.

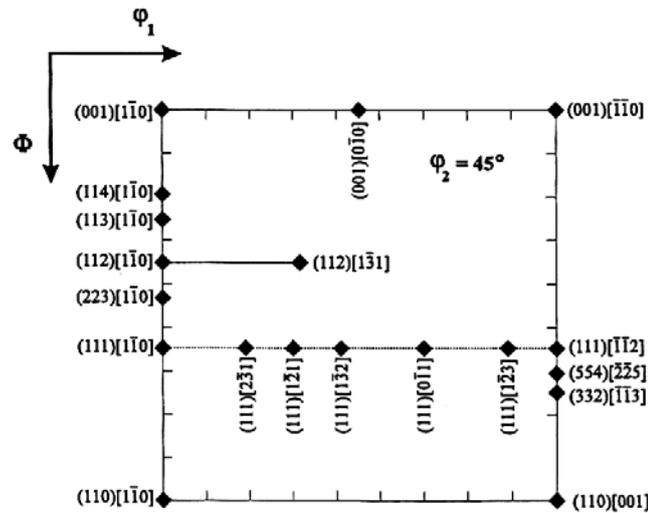


FIGURA 2.35 – Posições exatas de orientações importantes na seção $\phi_2 = 45^{\circ}$.

O estudo das mudanças de textura em aços é feito com especial atenção às fibras, conjuntos de orientações que compartilham uma direção cristalina comum ou direções cristalinas que compartilham o mesmo plano. Estas fibras são análogas à simetria de fibra observada em arames trefilados. Em todas, é considerada uma distribuição gaussiana de ângulo de desorientação em relação à orientação ideal. São estas: fibra DR ou α que vai das orientações $\{001\}\langle 110 \rangle$ a $\{111\}\langle 110 \rangle$ ao longo de $\langle 110 \rangle \parallel DL$; fibra DN ou fibra γ de $\{111\}\langle 110 \rangle$ a $\{111\}\langle 112 \rangle$ ao longo de $\langle 111 \rangle \parallel DN$; fibra DT ou ϵ de $\{001\}\langle 110 \rangle$ a $\{111\}\langle 112 \rangle$ ao longo de $\langle 110 \rangle \parallel DT$; fibra DL' ou η que vai de $\{001\}\langle 100 \rangle$ a $\{001\}\langle 110 \rangle$ ao longo de $\langle 100 \rangle \parallel DL$; fibra DN – DL ou β que vai de $\{112\}\langle 110 \rangle$ a $\{111\}\langle 112 \rangle$ ao longo de $\langle 110 \rangle \parallel DL$ ¹¹⁵.

2.2.3 – Relação entre formação de martensita, deformação e orientação

A transformação martensítica obedece sempre a uma relação de orientação com a austenita que a gera. A relação de orientação normalmente seguida para a transformação é $(111)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$ e $[1\bar{1}0]_{\gamma} // [1\bar{1}1]_{\alpha}$. Para a transformação $\gamma \rightarrow \epsilon$, a relação seguida é $(111)_{\gamma} // (0001)_{\epsilon}$ e $[1\bar{1}0]_{\gamma} // [1\bar{2}10]_{\epsilon}$. No caso da transformação $\gamma \rightarrow \alpha'$, existem três modelos que representam a relação cristalográfica de transformação. Eles foram propostos por

BAIN¹¹⁶, KURDJUMOV; SACHS¹¹⁷ e NISHIYAMA.¹¹⁸ Projeções estereográficas representativas destas relações são apresentadas na figura 2.36.

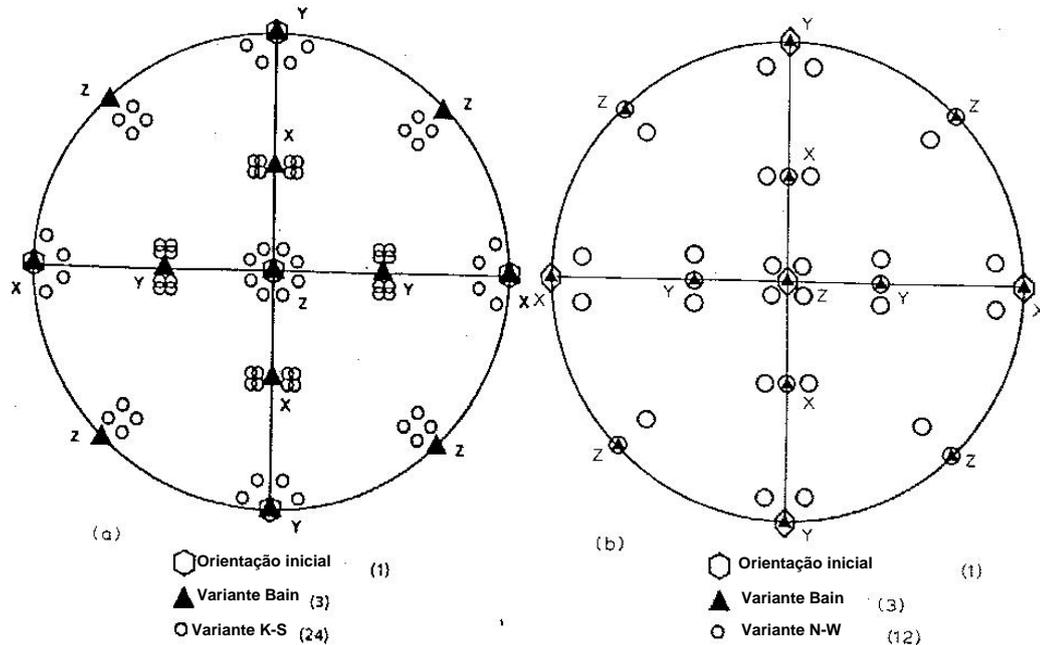


FIGURA 2.36 – Figuras de pólo (002) esquemáticas mostrando as variantes α' formadas da orientação γ (001)[100] seguindo as relações de (a) Bain e Kurdjumov-Sachs (K-S) e (b) Bain e Nishiyama-Wasserman (N-W)¹⁰⁴.

KARAMAN; SEHITOGLU; MAHER¹¹⁹ ensaiaram monocristais do aço inoxidável AISI 316L com e sem adição de N, em tração, e observaram a microestrutura de deformação em MET. Os cristais foram crescidos nas direções $\langle 111 \rangle$ e deformados nas direções [001], $[\bar{1}11]$ e $[\bar{1}23]$.

Nas amostras sem N, deslizamento múltiplo se deu na direção $[\bar{1}11]$ com presença de falhas de empilhamento (FEs) e maclas logo em baixo nível de deformação e quatro estágios de resposta tensão-deformação. Em altas deformações, houve a formação de células de discordância. Para [001], observou-se arranjos planares de discordâncias e FEs individuais também no início da deformação. Em nível médio, apareceram finas maclas e a densidade de FEs aumentou. Na direção $[\bar{1}23]$, houve apenas deslizamento simples e arranjos planares em baixa deformação e, em níveis moderados de deformação, ocorreu baixo percentual de maclas e interação entre discordâncias insuficiente.

A adição de N, reduzindo a EFE, muda o comportamento dos monocristais de modo que o deslizamento planar e intensa maclação são provocados. Uma mudança neste

efeito foi observada com adição de 0,4% até 0,7% pela formação de zona ordenadas de curto alcance Cr-N que forçam o deslizamento cruzado.

KIRIEEVA; CHUMLYAKOV; KIRILLOV et al.¹²⁰ examinaram monocristais de um aço inoxidável austenítico (AIA) de baixa EFE deformado a temperaturas de -196 °C. A microestrutura foi analisada por DRX e MET. Cristais crescidos na direção [011] sofreram transição $\gamma \rightarrow \varepsilon$ logo no início da deformação devido à formação de bandas de Lüders apenas no sistema (111) $[\bar{2}11]$; quando a deformação atinge níveis moderados, surge a martensita α' . Para cristais $[\bar{1}11]$, a transição $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ foi logo detectada. Em cristais $[\bar{1}23]$ e [012], a transformação $\gamma \rightarrow \varepsilon$ só foi observada em níveis moderado e alto de deformação, respectivamente, e, nos cristais [001], a transformação ocorreu com muito baixos percentuais de martensita. A razão para estas diferenças foi atribuída à relação entre a tensão externa e distância entre as discordâncias parciais de Shockley nos vários cristais e à diferença entre os fatos de Schmid para as discordâncias avançada e retardada. A razão para as diferenças na transição $\varepsilon \rightarrow \alpha'$ reside na energia necessária em cada cristal para que a transformação ocorra.

2.4 – Magnetismo em materiais

O fundamento da teoria magnética de materiais é o dipolo magnético, análogo ao dipolo elétrico. A força gerada pelo dipolo magnético obedece a uma lei de interação semelhante às de Newton para atração gravitacional e à de Coulomb para a interação elétrica.^{121, 122} Assim, da mesma maneira que se pode pensar em um vetor campo elétrico, é possível estabelecer a relação entre a força magnética e o dipolo por meio do vetor campo magnético (H).

A ação repentina de um campo magnético sobre um dipolo magnético provoca a produção de um momento magnético m ^{121, 122}. O momento magnético provocado por um campo atuando num volume de um determinado material é denominado de magnetização do material (M) que é calculada ao se dividir m pelo volume. A passagem de corrente por uma bobina induz um campo do mesmo modo que o contrário é verdadeiro.^{121, 122}

No entanto, a resposta de campo magnético induzido (B) devido a um campo aplicado (H) envolve este campo e a magnetização M causada no material como mostra a figura 2.37. A equação 2.18 relaciona o campo induzido, a magnetização causada e o campo aplicado:

$$B = H + 4\pi M \quad (2.18)$$

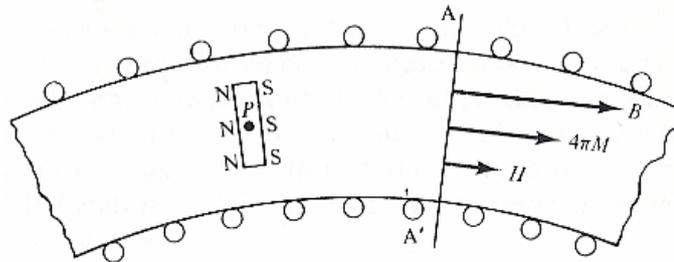


FIGURA 2.37 – Cavidade transversal de uma parte de um anel de Rowland¹²¹.

A figura 2.37 ilustra o conceito de dipolo com o qual se pode dividir um material em infinitos dipolos interagindo uns com os outros. A razão entre a magnetização provocada no material e o campo aplicado é denominada susceptibilidade magnética (κ). A razão entre o campo induzido e o campo aplicado é denominada permeabilidade magnética (μ'). De acordo com os valores de κ e μ' , pode-se classificar o material em ferromagnético ou ferrimagnético (valores de κ e μ' são positivos e elevados), diamagnético (valor de κ pequeno e μ' próxima da unidade), paramagnético e antiferromagnético (valor de κ pequeno e μ' superior à unidade).¹²¹

O magnetismo em materiais é gerado pela interação entre o campo externo e o dipolo magnético produzido pelo movimento dos elétrons em torno núcleo atômico e pela relação destes com a rede cristalina do material. O diamagnetismo é um tipo de fraca interação que só persiste enquanto o campo externo está sendo aplicado. O paramagnetismo, ao contrário, envolve dipolo permanente nos elétrons, mas estes não se alinham preferencialmente o que faz com que nenhuma magnetização seja detectada. No caso do antiferromagnetismo, os dipolos dos átomos ou íons são permanentemente opostos de modo que se cancelam mutuamente. O ferrimagnetismo é o equivalente do ferromagnetismo para os materiais cerâmicos.¹²¹

No caso do ferromagnetismo, o momento é permanente e bem mais facilmente alinhável com o campo aplicado e ocorre em metais e suas ligas. A teoria do ferromagnetismo prevê que os policristais são subdivididos em regiões menores, cada qual com seu próprio vetor médio de magnetização. Estas regiões são denominadas domínios magnéticos e, durante

a imposição do campo, ocorre uma reorientação como é mostrado na figura 2.38. Defeitos presentes no material podem restringir o movimento dos domínios e dificultar a magnetização.¹²¹

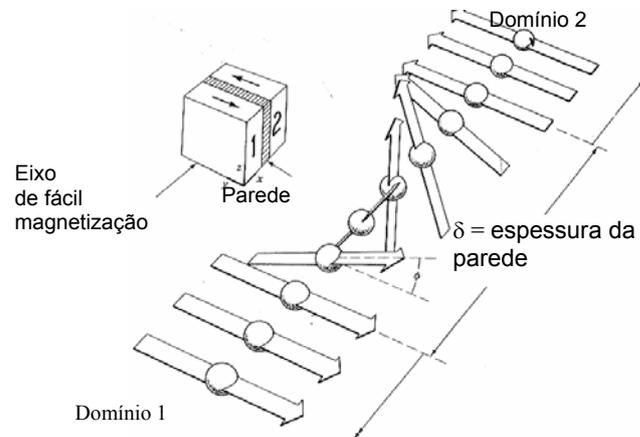


Figura 2.38 – Estrutura de uma parede de 180°.¹²¹

A figura 2.39 ilustra a reorientação que ocorre nos domínios magnéticos durante ensaio de histerese magnética. O processo de magnetização é influenciado pela anisotropia. O primeiro fator de anisotropia é a anisotropia cristalina. É sabido que para o Fe e suas ligas, a direção de mais fácil magnetização é a $\langle 100 \rangle$ de forma que a componente perfeita para magnetização seria $\{100\} \langle 001 \rangle$.^{31, 103, 121}

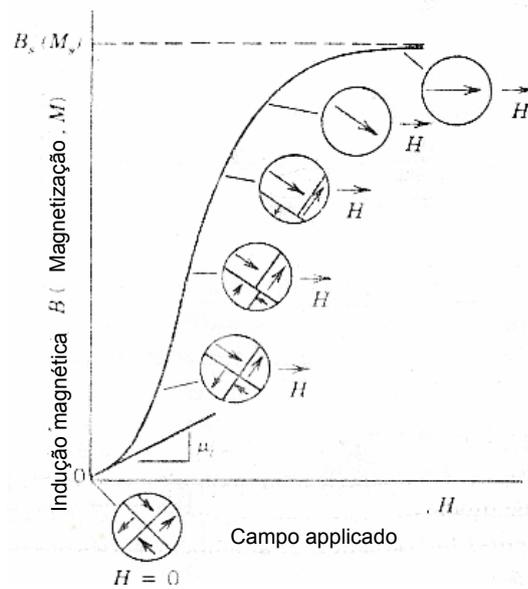


Figura 2.39 – Curva $B \times H$ ou $M \times H$ para material ferro ou ferrimagnético.¹²²

O fator de anisotropia de forma está relacionado ao fato de que a forma mais adequada para a magnetização é o elipsóide oblongo. Dependendo do nível de tensão, é possível facilitar ou dificultar a magnetização de cristais o que se chama anisotropia de tensão. A figura 2.40 apresenta uma curva de histerese completa e esquemática para exemplificar os parâmetros que são normalmente determinados a partir desta curva. Estes parâmetros são: o campo induzido de saturação (B_s), ou seja, o máximo campo induzido no material; o campo induzido remanescente ou remanência (B_r), o campo induzido ainda existente no material após a retirada do campo aplicado; o campo coercivo efetivo, ou seja, o campo mínimo a ser aplicado para se realizar reorientação de domínios magnéticos. Ainda existem os parâmetros $M H_C$, o campo coercivo na curva de histerese para magnetização e σ_s , a magnetização específica de saturação, máxima relação magnetização/massa do material. Este último parâmetro é considerado sempre proporcional à fração de fase ferromagnética em materiais polifásicos.

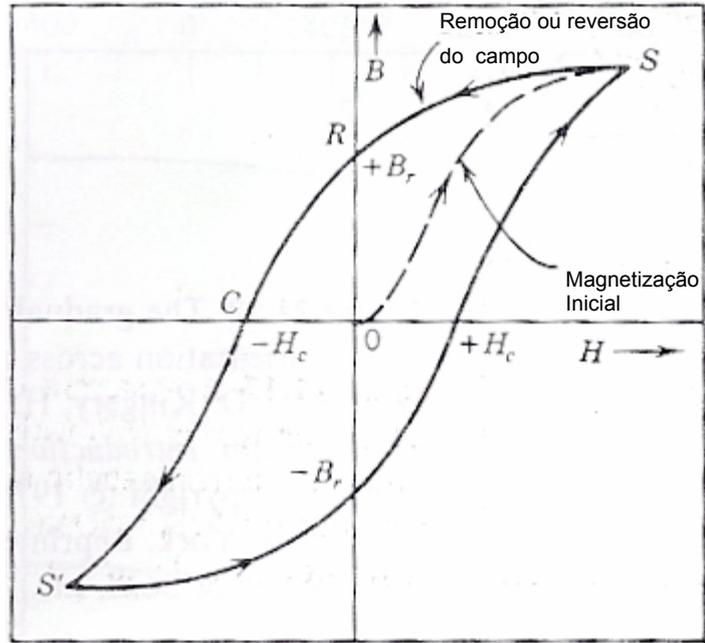


Figura 2.40 – Curva $B \times H$ para material ferromagnético.¹²²

3 – MATERIAIS, MÉTODOS E METODOLOGIA

3.1 – Materiais

3.1.1 – Origem e composição química

Os materiais de estudo consistiam em duas chapas laminadas de aço inoxidável de dimensões 50 mm x 25 mm x 1,9 mm, classificação do American Iron and Steel Institute (AISI) 301LN, denominado aço A, com redução superficial de 4% e 316L, denominado aço B, gentilmente cedidas pela Companhia de Transporte Metropolitano de Fortaleza, METROFOR, (aço A) e pela empresa Petróleo Brasileiro S/A, PETROBRAS (aço B).

Suas composições químicas constam da tabela 3.1. Os valores foram obtidos através espectrometria ótica de massa (realizada na Companhia Siderúrgica GERDAU S/A, unidade de Maracanaú-CE), análise de energia dispersiva de raios-X (EDS) em microscópio eletrônico de varredura (realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais, LACAM, da UFC) e coulometria (realizada no Núcleo de Tecnologia do Ceará, NUTEC).

TABELA 3.1 – Composição química nominal das chapas dos aços A e B.

Elemento	Aço A	Aço B
C	0,039	0,023
Cr^(*)	17,91	16,53
Ni^(*)	6,53	9,97
Mn	1,80	1,72
Si	0,79	0,62
S	0,015	0,015
P	0,045	0,048
Mo	0,17	2,68 ^(*)
N^(**)	0,10	0,04
Cu	0,18	0,12
Sn	0,015	0,023
Nb	0,025	0,035
V	0,032	0,038
Al	0,017	0,016
As	0,020	0,020

(*) EDS (**) Coulometria

3.2 – Métodos experimentais

3.2.1– Processamento termomecânico

Equipamentos

Os experimentos foram realizados com o uso de um laminador piloto de bancada do tipo duo, sem reversão, com cilindros de 500 mm de comprimento e 200 mm de diâmetro. Este laminador estava acoplado a um sistema redutor e a um pequeno motor elétrico da marca WEG com potência de 250 W e frequência de rotação do eixo de 1750 rpm pertencente ao LACAM, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMM) da UFC.

Preparação dos corpos de prova

Amostras foram retiradas das chapas dos dois aços por corte nas dimensões 50 mm x 12,5 mm x 1,9 mm.

Procedimento

A redução de espessura se deu a temperatura ambiente, sob lubrificação com óleo lubrificante comum, em passes consecutivos de redução de espessura de 0,1 mm e tempo por passe de aproximadamente 3 s, para dois níveis: 1,4 mm (26% ou deformação verdadeira de 0,31, condição 1) e 1,0 mm (47% ou deformação verdadeira de 0,64, condição 2). A tabela 3.1 apresenta os níveis de deformação e taxas de deformação média em cada passe.

TABELA 3.2 – Deformação e taxa de deformação por passe e por condição nas amostras estudadas.

Passe	Condição	Esp. inicial (mm)	Esp. final (mm)	Def.	Taxa def. ($10^{-2}/s$)
1	1/2	1,90	1,80	0,05	1,80
2	1/2	1,80	1,70	0,06	1,90
3	1/2	1,70	1,60	0,06	2,02
4	1/2	1,60	1,50	0,06	2,15
5	1/2	1,50	1,40	0,07	2,30
6	2	1,40	1,30	0,07	2,47
7	2	1,30	1,20	0,08	2,67
8	2	1,20	1,10	0,09	2,90
9	2	1,10	1,00	0,10	3,12

3.2.2 – Microscopia

Equipamentos

Para a observação microestrutural, foi empregado um microscópio ótico de marca Olympus, modelo BX51M, dotado de câmara de vídeo digital acoplada a microcomputador pertencente ao LACAM/DEMM/UFC o que permitiu a aquisição de imagens. Realizou-se a digitalização através de unidade digitalizadora com programa denominado IMAGE PRO PLUS, versão 4.0.

Amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura de marca PHILIPS, modelo XL-30, também pertencente ao LACAM/DEMM/UFC e equipado com detetores de elétrons secundários (SE) e retro-espalhados (BSE) e de um detetor de energia dispersiva de raios-x (EDS) de marca EDAX. Para imagens de alta resolução, foi empregado um microscópio de força atômica de marca Digital Instruments, modelo Nanoscope, pertencente ao Laboratório de Microscopia Atômica (LMA) do Departamento de Física da UFC. Uma câmara digital foi utilizada para registrar imagens da amostra exibidas no monitor cujo emprego é vinculado ao posicionamento da sonda do microscópio sobre a amostra.

Microscopias ótica (MO), eletrônica de varredura (MEV) e de força atômica (MFA)

Preparação dos corpos de prova

Empreendeu-se preparação metalográfica convencional para todas as amostras e estas estavam embutidas em resina do tipo bakelite. O plano de observação escolhido para todas foi o de laminação e as amostras foram lixadas até se atingir suas meias espessuras. Em alguns casos, foi necessário destruir o embutimento para recuperar a amostra para posterior análise.

Para a observação da microestrutura, utilizaram-se os reagentes de Villela (1 g de ácido pícrico, 5 ml de HCl e 100 ml de etanol), de Behara (0,3 a 0,6 g de metabissulfito de potássio, 20 ml de HCl e 100 ml de água destilada) e um reagente para ataque eletrolítico (30% de HNO₃ em água deionizada). O tempo de ataque durou entre 10 a 13 minutos para aço A e entre 15 e 17 minutos para o aço B para o reagente de Villela. Para o reagente de Behara, de 15 segundos a 1 minuto para ambos os aços.

No caso do ataque eletrolítico, utilizou-se um catodo de platina, um becher em plástico, uma tampa em TEFLON[®] com furos para portar a garra que sujeitava a amostra e o catodo, multímetros para a monitoração de tensão e uma fonte regulável da marca ELMACTRON pertencente ao Grupo de Eletroquímica (GE) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI) da UFC. A corrente de ataque oscilou entre 0,12 e 0,5 A e a tensão entre 1,5 e 6,0 V. O tempo de ataque, contado após estabilização da reação corrosiva, foi de 2 a 3 minutos para as amostras do aço A e de 3,5 a 5 minutos para as amostras aço B. As amostras para MFA eram retangulares com cerca de 1 cm².

Procedimentos

O programa IMAGE PRO PLUS foi utilizado para obtenção de informações estereológicas das amostras recebidas e laminadas. Todas as imagens adquiridas possuíam resolução de 640x512 pixels abrangendo todo o campo visual do microscópio ótico. Também foi avaliada a estereologia dos pites na superfície das amostras submetidas a ensaio de corrosão (EC). Mediu-se o tamanho de grão das chapas inicialmente recebidas na ocular do microscópio ótico pela técnica de interceptos¹²³ em aumento de 1000X e com contagem de 400 interceptos.

A determinação da fração volumétrica de segunda fase se fez por meio das imagens capturadas de MO com aumento de 200 X através da técnica de limiar de contraste em escala de cinza. Foram examinadas de 10 a 40 regiões para cada amostra. As imagens de superfícies expostas em EC também foram analisadas pela mesma técnica com imagens de MEV em elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE) com aumentos variando de 2500 a 10000 X. O tratamento estatístico dos dados foi efetuado por meio do programa SPSS, versão 8.0. A observação em MFA foi feita nos modos de deflexão, atrito e altura tanto com varredura normal quanto na opção de microscopia de força lateral (MFL) em áreas de tamanho máximo de 10 μm .

3.2.3 – Caracterização por raios-X

Equipamentos

Lançou-se mão de um difratômetro de raios-X (DRX) de marca PHILIPS, modelo X'Pert Pro, dotado de porta-amostra giratório e goniômetro de textura pertencente ao LACAM/DEMM/UFC.

Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram cortados nas dimensões aproximadas de 10 mm (paralelo à direção transversal) x 15 mm (paralelo à direção de laminação), foram lixados e polidos até ser atingida a superfície correspondente à metade da espessura de cada um enquanto embutidos. Em seguida, o embutimento foi destruído e os corpos de prova recuperados. Para análise de textura cristalográfica, visando eliminar o efeito da deformação superficial do lixamento e polimento, os corpos de prova foram atacados com uma solução de 5% de HF e 95% de H₂O₂ a 40 volumes.

Determinação de fases presentes

Utilizou-se a radiação K α Cu, tensão de linha de 40 kV e corrente de filamento de 40 mA, com amostra girando em período de 8s, varredura no intervalo angular de 40° a 120°,

passo de medida de $0,02^\circ$ e tempo de medida por passo de 10 s. Isto se fez para garantir precisão nas medidas de fração volumétrica de segunda fase e microdeformação das fases. Os padrões JCPDS para identificação das fases foram os adotados pelo International Center for Diffraction Data (ICDD), base de dados de 2000.

A fração volumétrica (FV) foi determinada por comparação entre as médias das razões entre as áreas integradas e os fatores teóricos de proporcionalidade dos picos (220) e (311) para a austenita, (200) e (211) para martensita α' /ferrita δ e (101) e (211) para a martensita ϵ de acordo com o procedimento sugerido por DE; MURDOCK, MATAYA et al.³⁹ considerando que todas as fases têm o mesmo coeficiente de absorção. O ajuste das curvas foi empreendido com o auxílio do programa PROFIT, versão 1.0, fornecido pela PHILIPS quando da aquisição do DRX. Escolheu-se uma função pseudo-Voigt representando uma convolução ponderada em 50% de uma função gaussiana e 50% de uma função Lorentziana.

A equação 3.1¹²⁴ relaciona a intensidade de um pico, considerada por área integrada (I), com a FV (c) de uma determinada fase presente corrigida através do volume da célula unitária da fase (v), dos fatores de estrutura da rede (F) da fase, de multiplicidade (p), de polarização-Lorentz (FPL) e de Debye – Waller (e^{-2M}).

$$I = \frac{1}{v^2} |F|^2 p(FPL) e^{-2M} c = Kc \quad (3.1)$$

O volume da célula unitária foi determinado com a informação do parâmetro da rede cristalina (a) calculado a partir da correlação entre o parâmetro de rede para cada pico da fase (a_{hkl}) e a função trigonométrica $\cos\theta \cotg\theta$ que corrige o valor de a para o desalinhamento do feixe com a variação do ângulo de difração (θ).¹²⁵ Os fatores de polarização-Lorentz e de Debye-Waller¹²³ estão expressos nas equações 3.2 e 3.3.

$$FPL = \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right) \quad (3.2)$$

$$e^{-2M} = 1 - 0,01532 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) - 0,80094 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 + 0,486349 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^3 - 0,18173 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^4 \quad (3.3)$$

A expressão para FV de qualquer das fases é dada pela expressão 3.4:

$$c_i = \frac{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{l_i^j}{K_i^j}}{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{l_\gamma^j}{K_\gamma^j} + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{l_{\alpha'}^j}{K_{\alpha'}^j} + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{l_\varepsilon^j}{K_\varepsilon^j} + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{l_\delta^j}{K_\delta^j}} \quad (3.4)$$

A microdeformação (ε') foi determinada por intermédio do alargamento de pico (β) sofrido pelas amostras com a deformação. Este alargamento também está relacionado ao tamanho do domínio cristalino difratante (D) e há ainda uma parcela deste que é devida ao próprio DRX. Uma amostra padrão monocristalina de Si com plano de exposição (311) foi utilizada para determinar o alargamento de pico provocado pelo aparelho (β_{Si}). A medida se deu nas mesmas condições das medições das amostras dos aços A e B. A equação 3.5 representa a correção de alargamento que deve ser aplicada a cada pico (β_{med}) e a equação 3.6 representa a relação de Williamson-Hall, de acordo com o procedimento sugerido por RAI; KUMAR; SHANKAR et al.¹²⁶ entre o alargamento de pico corrigido, a microdeformação e o tamanho do domínio cristalino.

$$\beta = \sqrt{\beta_{med}^2 - \beta_{Si}^2} \quad (3.5)$$

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon' \sin \theta \quad (3.6)$$

Textura cristalográfica

A textura cristalográfica foi determinada com o uso da radiação K_α Co, tensão de linha de 40 kV e corrente de filamento de 40 mA. Foram medidas 3 figuras de pólo, em modo de reflexão, quando possível, para cada uma das fases presentes com grade de varredura angular de $5^\circ \times 5^\circ$ de acordo com o procedimento de retro-reflexão estabelecido por SCHULZ¹²⁷. Os ângulos ψ e ω variaram respectivamente de 0° a 360° e de 0° a 80° . O tempo de medida de cada figura de pólo foi de cerca de 1 h.

Foram utilizados os pólos (110), (200) e (211) da martensita α' /ferrita δ e (111), (200) e (220) da austenita para a determinação das funções de distribuição de orientação cristalográfica (FDOCs), quando possível. A relação angular escolhida foi a sugerida por BUNGE¹¹⁵ para os ângulos de Euler representando as orientações $\{hkl\}\langle uvw \rangle$ (plano de laminação e direção de laminação).

As figuras de pólo foram obtidas por meio do programa X'Pert Texture fornecido pela PHILIPS quando da aquisição do DRX. O programa utilizado para o tratamento dos dados e cálculo das FDOCs foi o POPLA, desenvolvido em 1989 no Laboratório Nacional de Los Alamos (EUA). O programa usado para conversão de dados de saída do X'Pert Texture para entrada no POPLA foi o PHILCONV, também fornecido pela PHILIPS. Especificamente, duas subrotinas do POPLA foram empregadas: CUBAN 2 e CODF-3b. Para a construção das seções das FDOCs, empregou-se o programa SURFER, versão 8.0. O programa FDOCINV, desenvolvido pelo Prof. Carlos Sérgio da Costa Viana do Instituto Militar de Engenharia (IME), serviu de meio para conversão dos dados de saída do POPLA para entrada no SURFER.

3.2.4 – Ensaio de microdureza (EMD)

Equipamentos

Empreenderam-se os ensaios de microdureza em microdurômetro Vickers da marca SHIMADZU, modelo HMV-2, com carga de 1 kg, pertencente ao LACAM/DEMM/UFC.

Preparação dos corpos de prova

As amostras foram retiradas das chapas por corte e polidas de maneira convencional para que a medida fosse realizada de modo aleatório em relação às fases presentes.

Procedimento

De 5 cinco identações medidas, os dois valores extremos foram desconsiderados e a média foi calculada a partir dos restantes.

3.2.5 – Ensaio de histerese magnética (EHM)

Equipamentos

Os ciclos de histerese foram realizados em um magnetômetro de ponta vibrante (MPV) com campo magnético máximo de 14,2 KOe, construído no Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova para EHM foram confeccionados por retirada em corte de pedaços do meio das chapas laminadas e posteriores lixamento e polimento convencionais com o auxílio de vareta para que as peças atingissem a forma de discos com diâmetro aproximado de 3mm e espessuras entre 0,175 e 0,3 mm.

Procedimento

A medição dos ciclos de histereses de todas as amostras permitiu a obtenção das seguintes propriedades magnéticas: força coerciva (H_C), indução residual (B_r) e de saturação (B_s) e produto energético ($BH_{m\acute{a}x}$). Neste ensaio, o campo magnético externo foi uniformemente variado desde zero até valores extremos, capazes de levar o material à saturação. Como as amostras eram discos finos, o campo foi aplicado em alguma direção no plano da amostra. Um gaussímetro (ponta Hall) monitorou o campo magnético aplicado a cada corpo de prova, enviando um sinal para a fonte de corrente do eletroímã.

A dimensão da amostra influi, de certa maneira, na forma da curva de histerese e altera o valor B_r pois são induzidos campos desmagnetizantes nas extremidades do disco. De modo a eliminar essa influência, os dados do campo magnético externo H foram corrigidos para H_{ef} através o fator de desmagnetização proposto por Cullity.¹²¹ Este campo desmagnetizante é proporcional à intensidade de magnetização M da amostra.¹²⁸ A constante de proporcionalidade N na expressão 3.7 é o chamado fator de desmagnetização:

$$H_d = N.M \quad (3.7)$$

Em se tratando de uma amostra em forma de disco, com as dimensões t (espessura) e c (diâmetro) e a razão $c/t = r$, o valor do fator de desmagnetização no plano da amostra (N_C) pode ser calculado pela expressão 3.8:¹²¹

$$N_C = \frac{4\pi - N_a}{2} \quad (3.8)$$

N_a , o fator de desmagnetização na direção do eixo axial é fornecido pela expressão 3.9:¹²¹

$$N_a = \frac{4\pi r^2}{r^2 - 1} \left(1 - \sqrt{\frac{1}{r^2 - 1}} \operatorname{sen}^{-1} \sqrt{\frac{r^2 - 1}{r}}\right) \quad (3.9)$$

Quando $r = c/t$ for muito grande (> 20), pode-se, então, utilizar a expressão simplificada 3.10 para o fator de desmagnetização N_C :¹²¹

$$N_C \approx \frac{\pi^2}{r} \quad (3.10)$$

Os valores do campo externo H podem ser corrigidos ao se subtrair o valor do campo desmagnetizante por meio da expressão 3.11¹²¹:

$$H_{ef.} = H - H_d \quad (3.11)$$

Quando aplicada para todos os pontos, a correção para os campos desmagnetizantes tem o efeito de reposicionar a curva de histerese em sua configuração real, conforme mostrado na figura 3.1. O valor da indução de saturação (B_s) é alterado com a correção ao passo que a força coerciva (H_C) não é alterada.

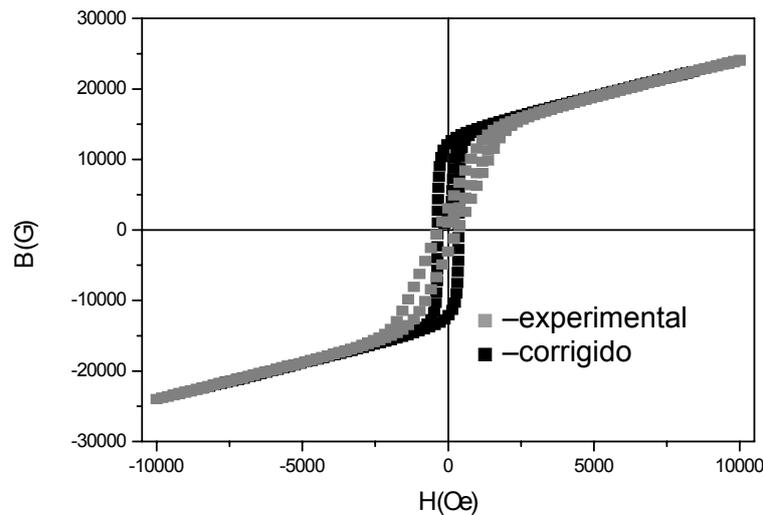


FIGURA 3.1 - Efeito da correção do campo de desmagnetização na curva de histerese.

Para obtenção dos valores de B_{HC} e B_s , construiu-se um gráfico de $B \times H$, figura 3.1, com o uso da expressão 3.12:¹²¹

$$B = \frac{4\pi\rho m'}{m} + H_{ef} \quad (3.12)$$

para a qual B é a indução magnética em Gauss, ρ é a massa específica do material (g/cm^3), m é a massa da amostra em g, m' é o momento magnético em emu e H_{ef} é o campo magnético efetivo em Oersted,

3.2.6 – Ensaio de corrosão (EC)

Equipamentos

As amostras foram pesadas com balança de precisão de 4 casas decimais de marca KERN, modelo 410, com capacidade máxima de 41 g, pertencente ao GE/DQOI/UFC. Para a contagem do percentual de pites na superfície das amostras, foi utilizado o estereomicroscópio de marca ASKANIA, modelo GSZ, pertencente ao Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM) do Centro Federal de Educação Tecnológica do Estado do Ceará (CEFET-CE).

Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram preparados de acordo com a norma ASTM G1-03¹²⁹.

Procedimento

O ensaio de corrosão foi realizado de acordo com a norma ASTM G48-03¹³⁰ com a escolha do método A (solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A avaliação das superfícies expostas seguiu a norma G46-94¹³¹ reprovada em 1999. As amostras foram pesadas após lixamento anterior à imersão e após lavagem.

3.2 – Metodologia

A tabela 3.3 resume as variáveis examinadas neste trabalho.

TABELA 3.3 – Variáveis examinadas no decorrer do trabalho.

Experiência	Aço	Espessura (mm)	Condição
A0	A	1,9	Condição inicial, AISI 301 LN
A1	A	1,4	Redução de 26%, AISI 301 LN
A2	A	1,0	Redução de 47%, AISI 301 LN
B0	B	1,9	Condição inicial, AISI 316L
B1	B	1,4	Redução de 26%, AISI 316L
B2	B	1,0	Redução de 47%, AISI 316L

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Parâmetros de composição

De acordo com as equações 2.1, 2.3, 2.4, 2.5 e 2.7 e a tabela 3.1, é possível determinar os parâmetros de estabilidade mecânica e corrosão por pites para as amostras A0 e B0 que constam da tabela 4.1

TABELA 4.1 – Parâmetros comparativos de estabilidade mecânica e corrosão por pites das amostras A0 e B0.

Amostra	M _s (°C)	M _d (30/50) (°C)	Ni _{equ} (%)	EFE (mJ/m ²)	PREN
A0	-161,8	19,1	20,7	7,4	21,5
B0	-179,6	-67,1	25,4	50,8	26,6

4.2 – Difração de raios-X (DRX)

As figuras 4.1 a 4.6 ilustram os difratogramas obtidos para todas as condições do estudo. A tabela 4.2 resume os valores de fração volumétrica (FV) para todas as fases detectadas como também os valores de microdeformação (ϵ') e tamanho de domínio cristalino (D) de cada fase em cada um dos experimentos.

Não foi possível a identificação de martensita ϵ por meio de DRX em nenhuma das amostras consoante as condições experimentais pertinentes. A comparação dos difratogramas com os padrões JCPDS do ICDD indicou três fases que seriam, então, as candidatas a constituir a microestrutura das amostras como matriz e segunda fase: austenita (γ), martensita (α') e ferrita (δ). Os cálculos de fração volumétrica (FV) para o aço A apontam para o crescimento da fração da segunda fase com o incremento da deformação, comportamento esperado para a formação de martensita α' num aço do tipo AISI 301.⁴⁷

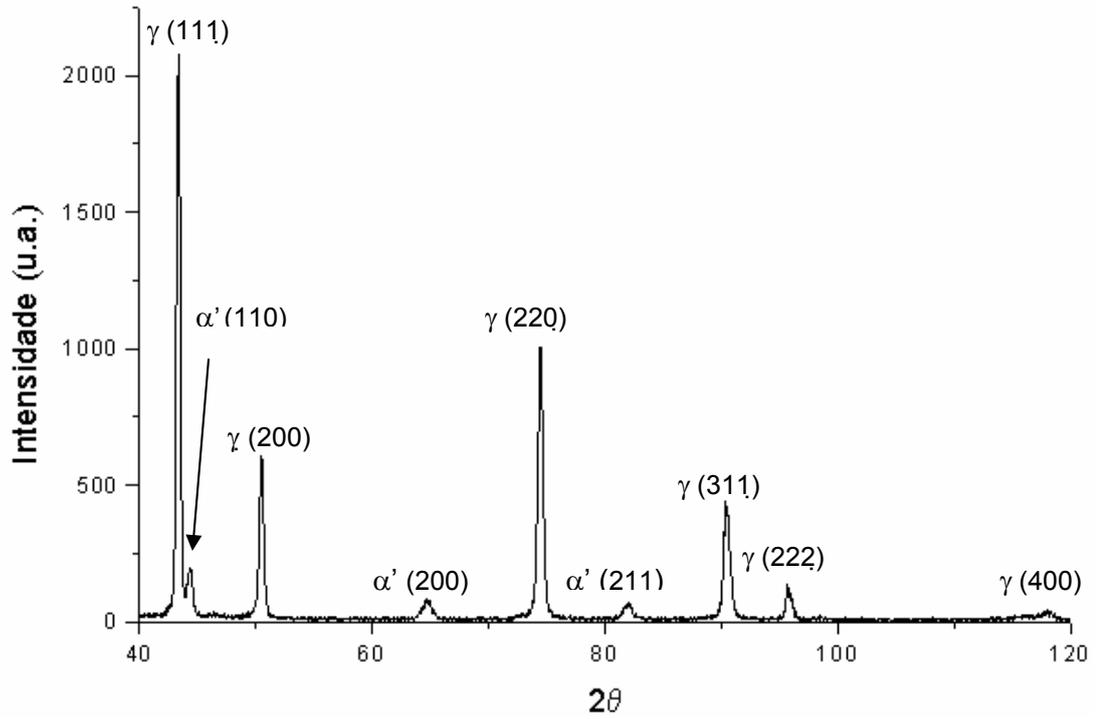


FIGURA 4.1 – Difratoograma da amostra A0 (K α Cu).

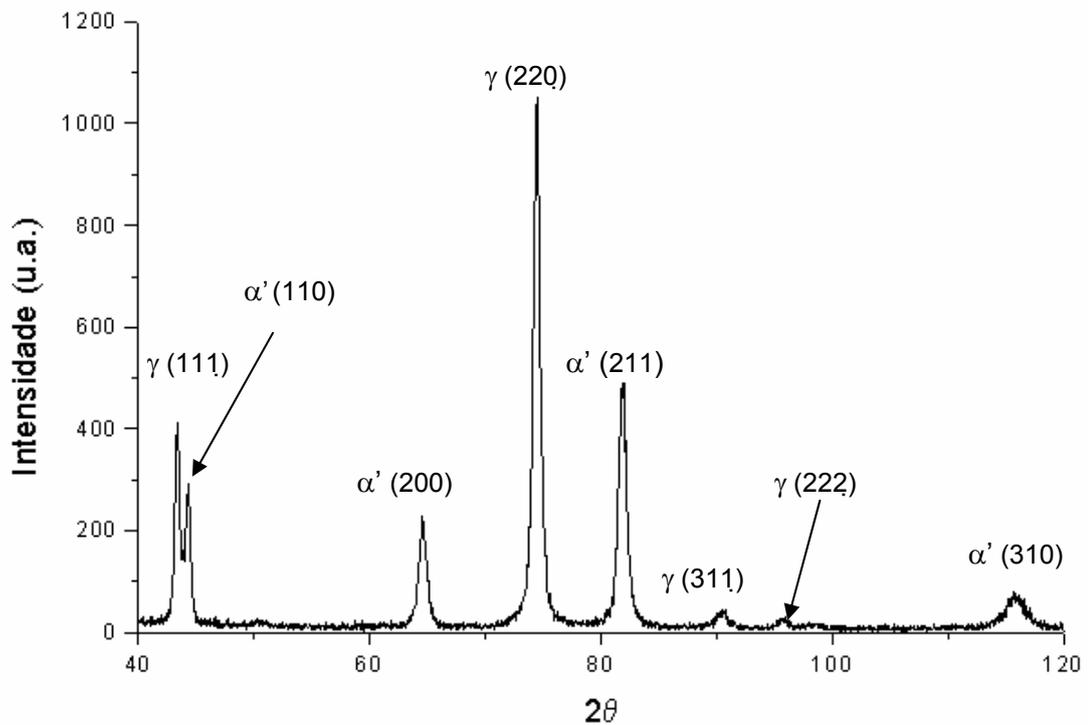


FIGURA 4.2 – Difratoograma da amostra A1 (K α Cu).

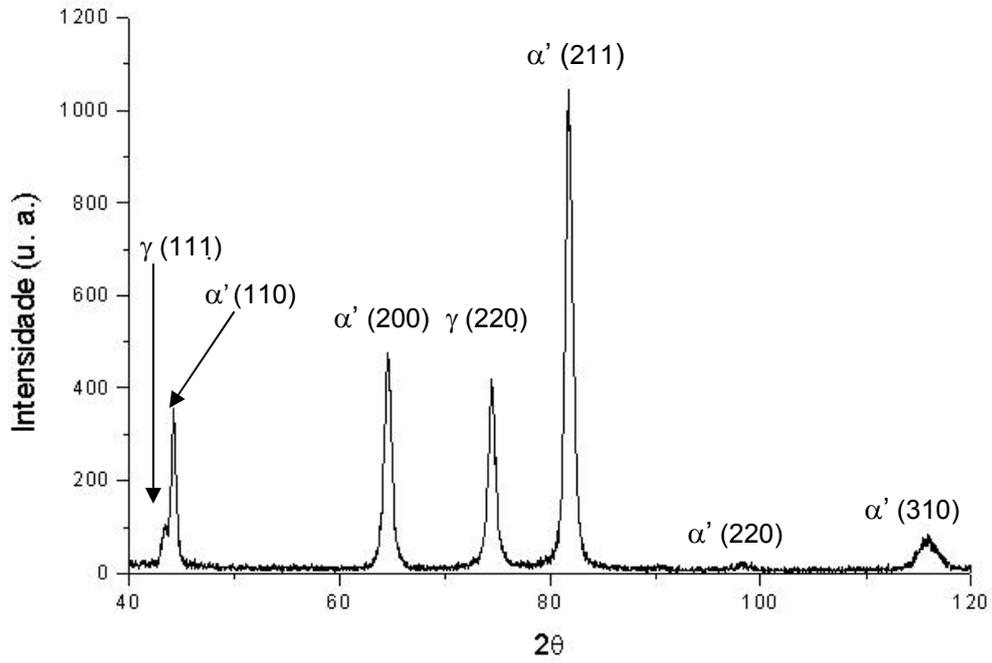


FIGURA 4.3 – Difratoograma da amostra A2 ($K\alpha$ Cu).

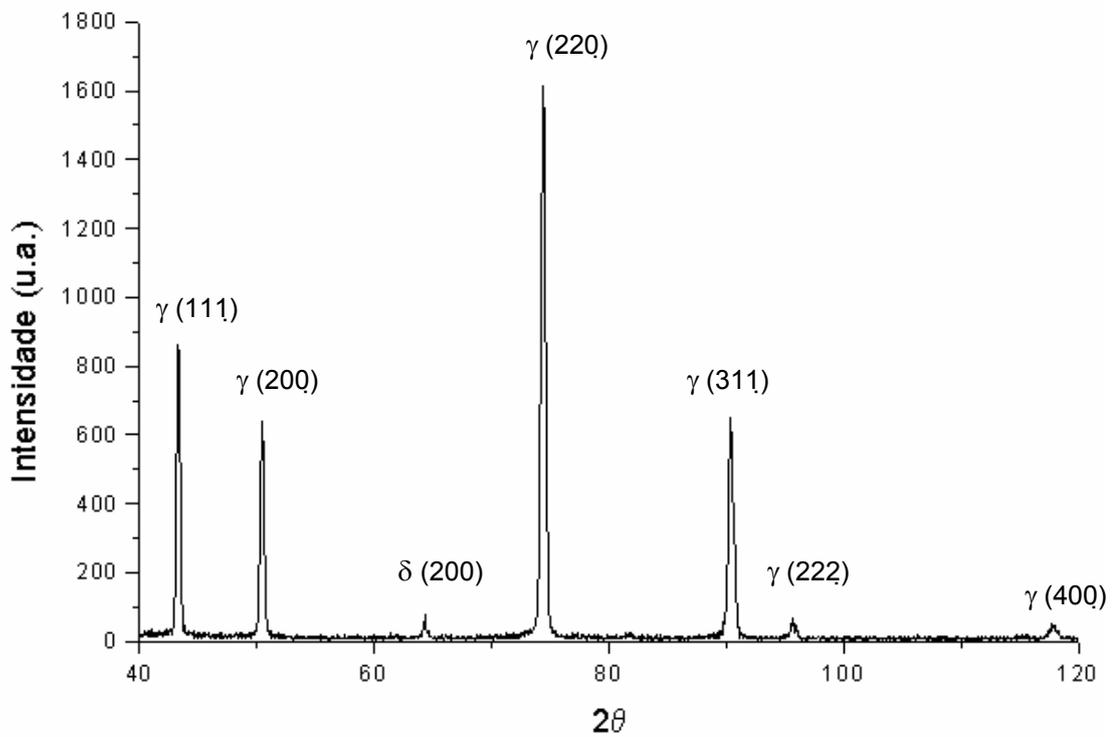


FIGURA 4.4 – Difratoograma da amostra B0 ($K\alpha$ Cu).

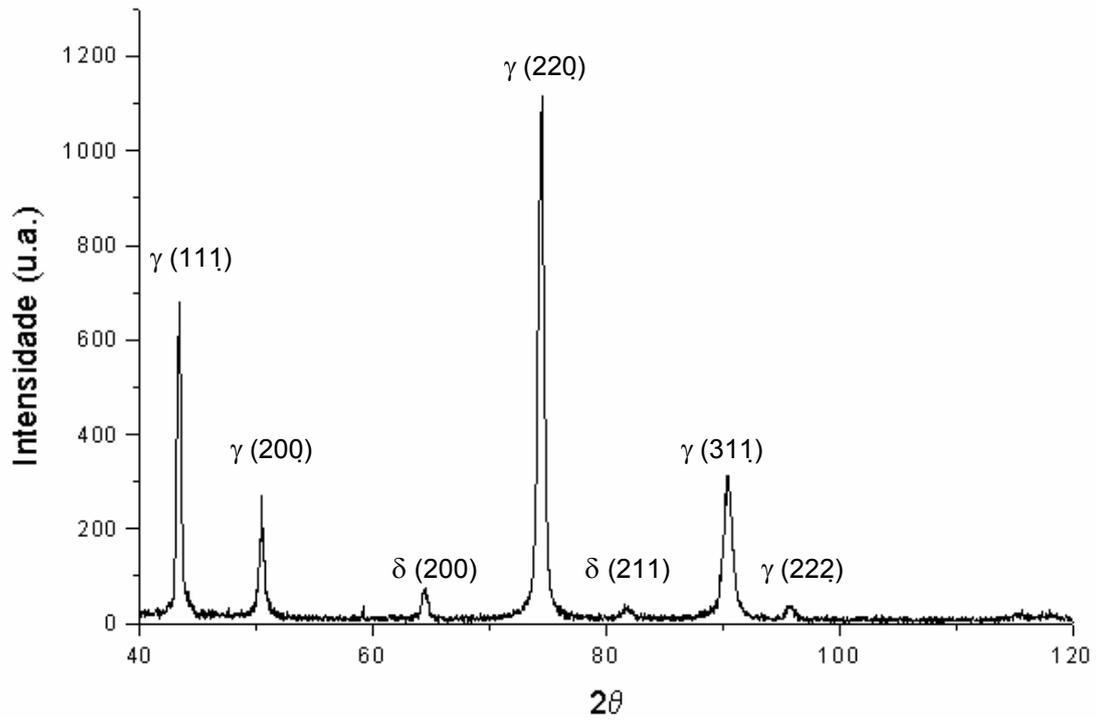


FIGURA 4.5 – Difratoograma da amostra B1 ($K\alpha$ Cu).

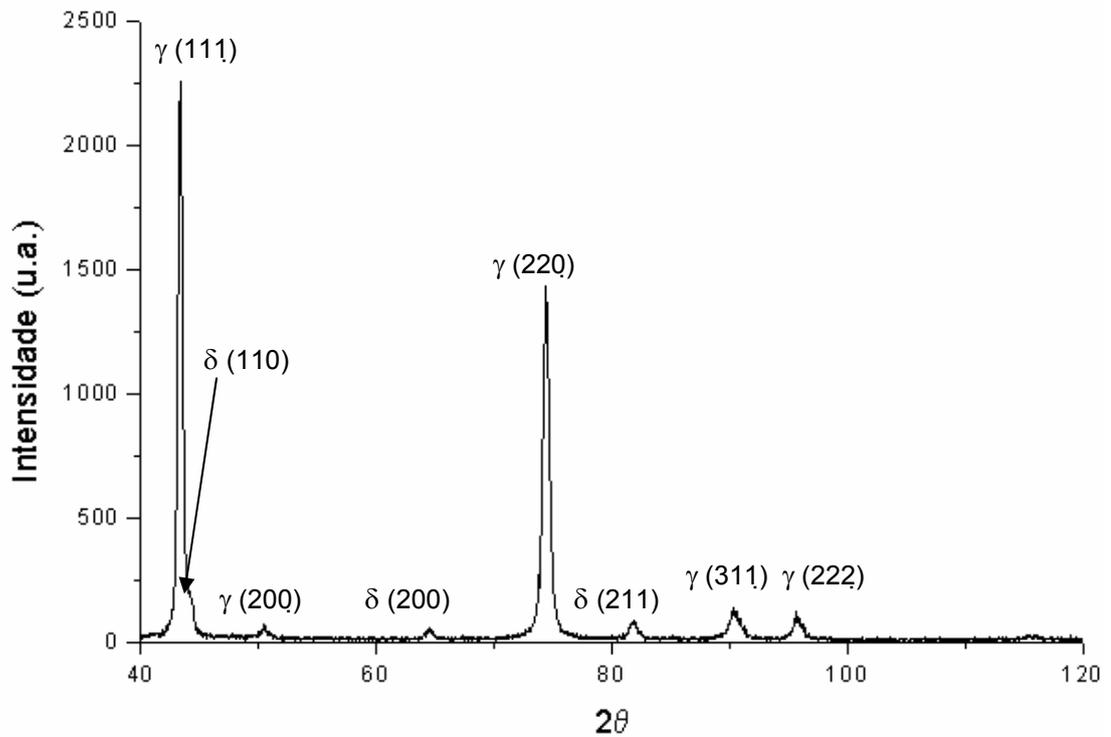


FIGURA 4.6 – Difratoograma da amostra B2 ($K\alpha$ Cu).

TABELA 4.2 – Valores de FV, ε' e D obtidos para todas as amostras.

Experiência	FV (%)	$\varepsilon'_\alpha/\varepsilon'_\delta$	ε'_γ	D (nm)	D_γ (nm)
A0	14,8 (α')	-0,67 (α')	0,20	0,19 (α')	0,03
A1	42,3 (α')	-0,51 (α')	0,15	0,17 (α')	0,03
A2	60,0 (α')	-0,57 (α')	0,15	0,17 (α')	0,03
B0	6,5 (δ)		0,15		
B1	7,9 (δ)	-0,53 (δ)	0,31	0,32 (δ)	0,07
B2	8,0 (δ)	-0,25 (δ)	0,24	0,10 (δ)	1,88

No caso do aço B, notadamente de matriz austenítica, a fração da segunda fase praticamente não variou com a deformação. Isto, aliado ao fato de que normalmente não se observa o aparecimento de martensita α' a temperatura ambiente nos níveis de deformação empregados em aços do tipo AISI 316⁴¹ exceto em deformação cíclica.^{61, 62} conduz à conclusão de que a única fase que preenche os requisitos, dentro das condições experimentais do estudo, é a ferrita δ que se forma durante a solidificação do lingote¹⁰, também encontrada por NEBEL; EIFLER⁶² em tarugos de aço AISI 321 por eles recebidos para estudo em fadiga. A pequena variação encontrada pode ser atribuída à heterogeneidade da chapa original.

Quanto a ε' , a presença de α' no aço A e o fato de que a condição inicial foi obtida por laminação a quente já predispõe ambas as fases a ε' residual. O incremento de deformação para 0,31 provoca uma relaxação da compressão na fase α' e um alívio de deformação (tensão) trativa na fase γ . Isto seria um indício de haver um incremento na fase α' em concordância com a tendência apontada por DRX. O acréscimo de deformação para 0,64 pouco altera o estado de deformação das fases o que sugeriria uma saturação da capacidade de encruamento destas.

No caso do aço B, existe também ε' residual na condição inicial na fase γ . Ao se impor deformação, ocorre grande compressão da fase δ e aumento de ε' em γ . Muito possivelmente isto se deve ao encruamento de ambas as fases. O acréscimo de deformação provoca relaxação de compressão na fase δ acompanhada de um discreto alívio em γ que não corresponde à grandeza da relaxação. Isto seria um indício de recuperação da microestrutura de deformação, fenômeno associado à mudança no arranjo das discordâncias com conseqüente mudança no regime de deformação.^{119, 132}

Em ambos os aços, não foi possível determinar inequivocamente o parâmetro D das fases. O fato de se introduzir deformação na fase γ contribuiu para encruá-la o que permitiria a formação de células de discordâncias e mesmo de subgrãos.¹³³ Isto poderia ser uma justificativa para valores de D tão pequenos.

4.3 – Microscopia

4.3.1 – Microscopia ótica (MO)

As figuras 4.7 a 4.12 demonstram o aspecto dos grãos austeníticos nas condições estudadas. O tamanho de grão (TG) das amostras iniciais A0 e B0 – figuras 4.7 e 4.10 – eram, respectivamente, $14,75 \pm 0,74 \mu\text{m}$ (grão ASTM nº 8,7) e $24,75 \pm 1,24 \mu\text{m}$ (grão ASTM nº 7,3). Os grãos destas amostras eram equiaxiais e normalizados segundo se depreende das micrografias correspondentes. A imposição de deformação provocou o encruamento dos grãos e, logo, mudança de suas razões de aspecto de acordo com as figuras 4.8, 4.9, 4.11 e 4.12.

As figuras 4.13 a 4.29 ilustram os aspectos microestruturais de todas as amostras com indicações das regiões que sofreram aumento. Nota-se nas figuras 4.13 a 4.15, condição inicial do aço A, que a fase γ entremeia a fase α' e a observação em MO da amostra levou à conclusão de que a distribuição da fase γ é irregular. Maiores aumentos confirmam que as fases estão realmente entremeadas e pode-se deduzir que a fase α' , em forma de placas, visto não serem discerníveis as morfologias em ripas e em agulhas, encontra-se em maior proporção que γ contrariamente ao observado em DRX. Ainda se pode observar que medidas de FV por análise de imagens conduzirão a resultados diferentes consoante o aumento escolhido.

Ao se impor deformação de 0,31, a microestrutura do aço A, que era semelhante à da amostra A0, torna-se a da amostra A1, figuras 4.16 a 4.18. Pode-se ver que as placas de α' estão menos agregadas que nas figuras 4.13 a 4.15, que as regiões de γ retida estão mais distintas e, supõe-se, estão deformadas. A fase γ se encontra melhor distribuída além de se poder distinguir morfologias similares às agulhas de martensita.

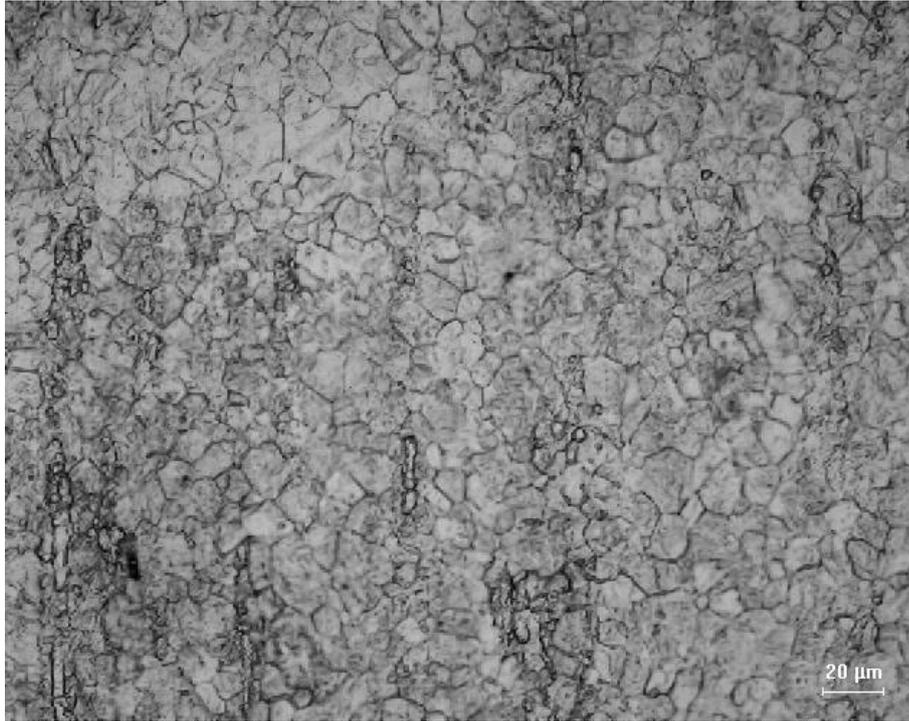


FIGURA 4.7 – Micrografia da amostra A0 em MO e em aumento de 500 X mostrando aspecto dos grãos austeníticos (Ataque eletrolítico).

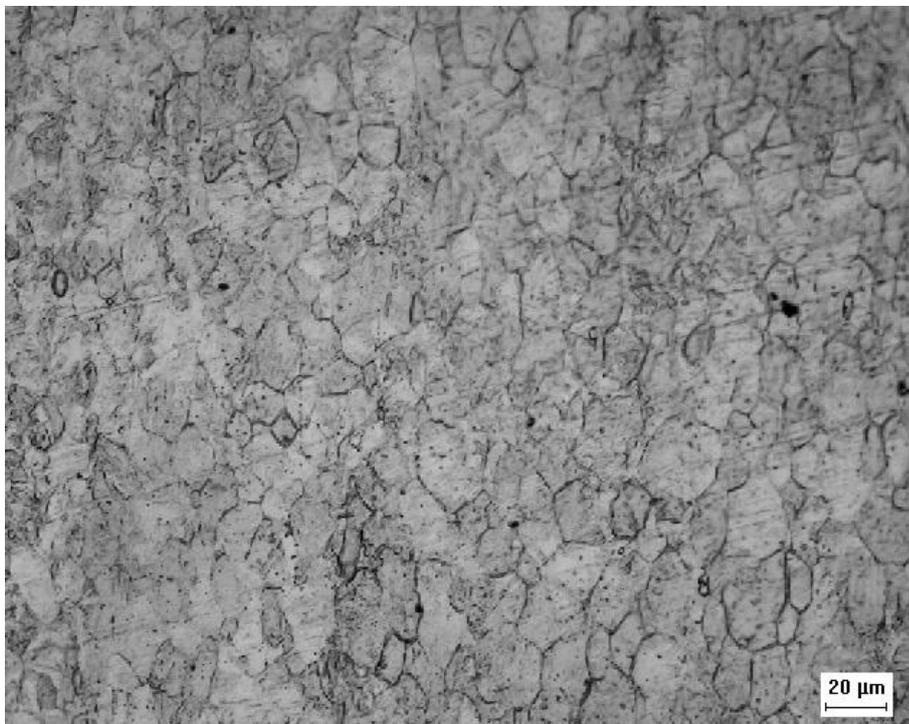


FIGURA 4.8 – Micrografia da amostra A1 em MO e em aumento de 500 X mostrando aspecto dos grãos austeníticos (Ataque eletrolítico).



FIGURA 4.9 – Micrografia da amostra A2 em MO e em aumento de 500 X mostrando aspecto dos grãos austeníticos (Ataque eletrolítico).

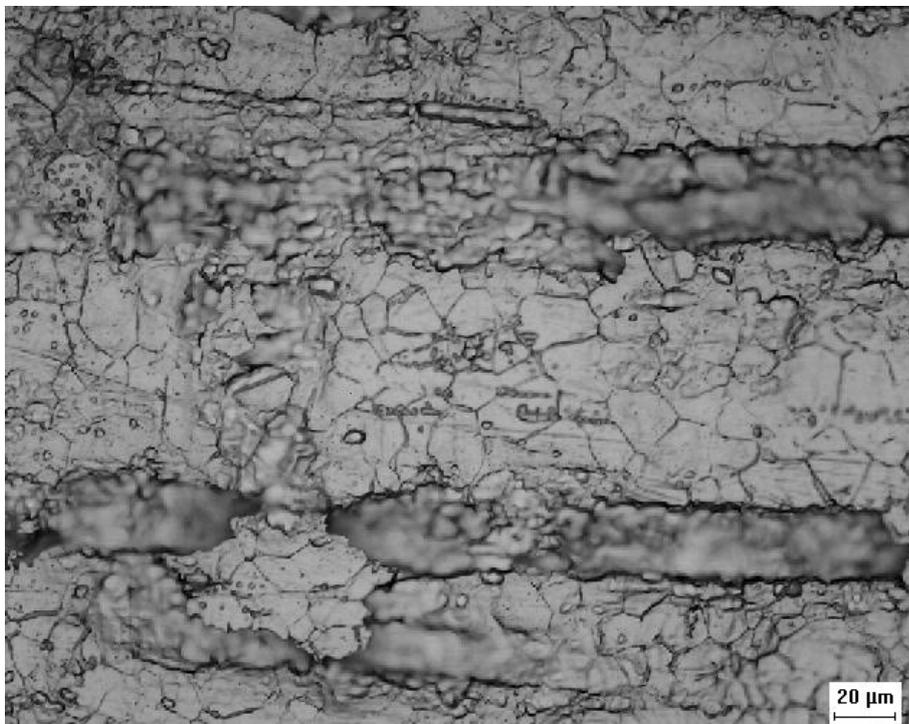


FIGURA 4.10 – Micrografia da amostra B0 em MO e em aumento de 500 X mostrando aspecto dos grãos austeníticos (Ataque eletrolítico).

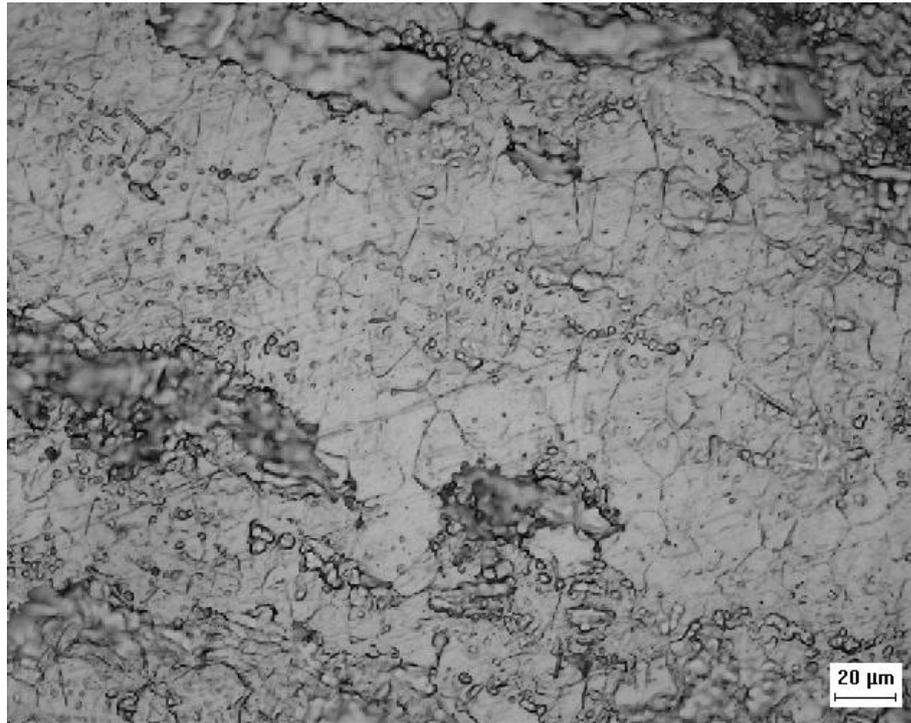


FIGURA 4.11 – Micrografia da amostra B1 em MO e em aumento de 500 X mostrando aspecto dos grãos austeníticos (Ataque eletrolítico).

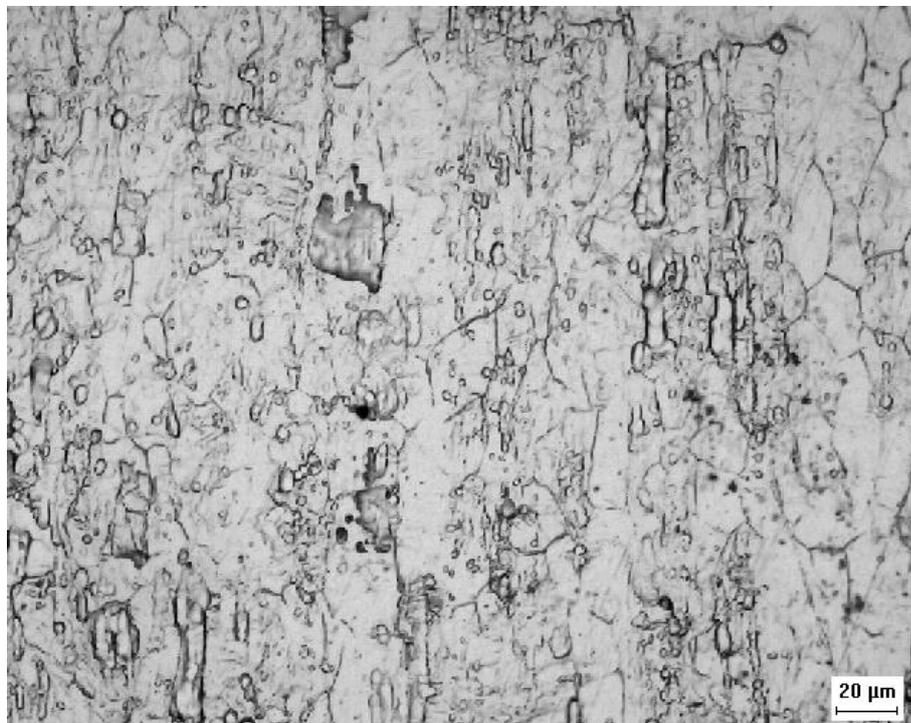


FIGURA 4.12 – Micrografia da amostra B2 em MO e em aumento de 500 X mostrando aspecto dos grãos austeníticos (Ataque eletrolítico).

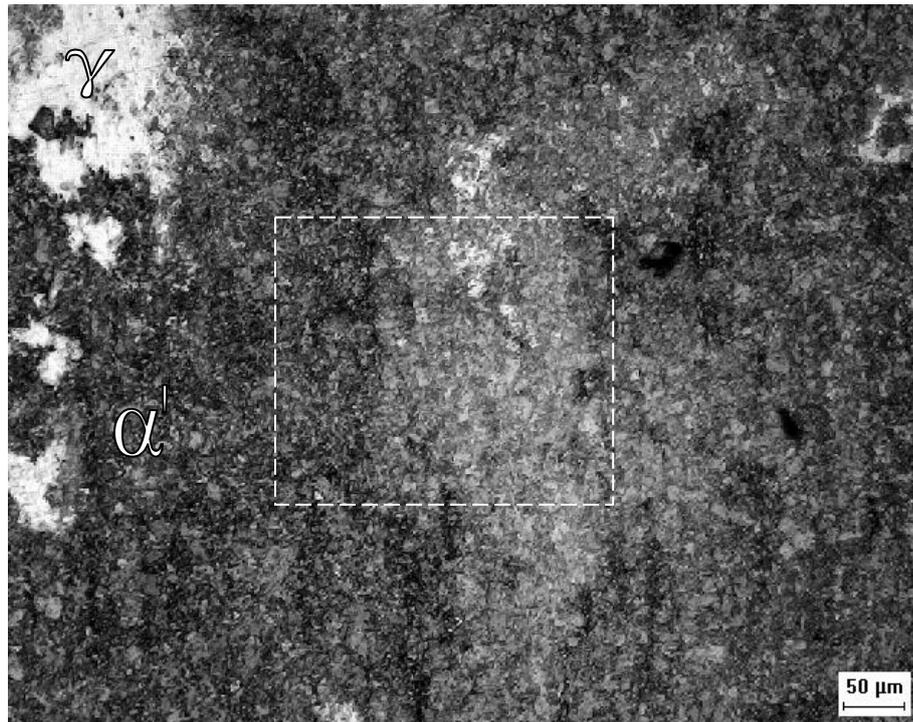


FIGURA 4.13 – Micrografia da amostra A0 em MO e em aumento de 200 X (Reagente de Behara).

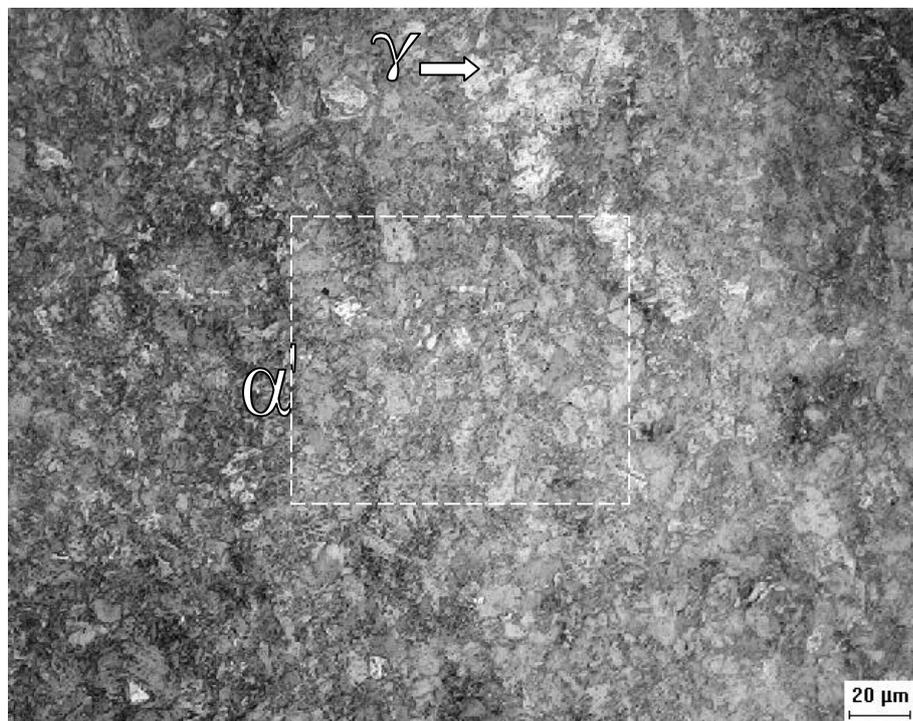


FIGURA 4.14 – Detalhamento em aumento de 500 X da região mostrada na FIGURA 4.13 (Reagente de Behara).

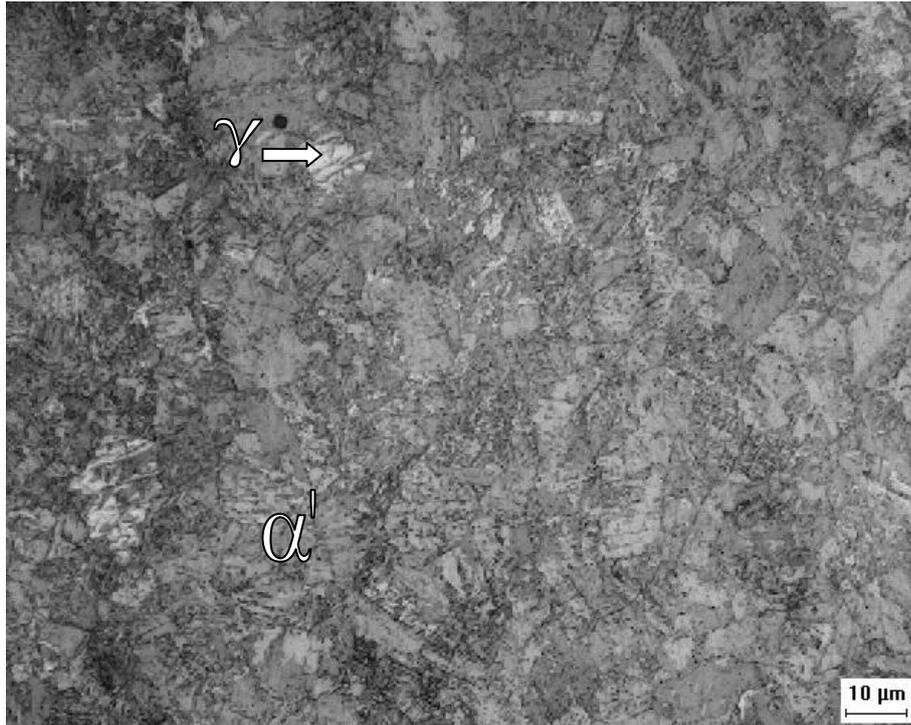


FIGURA 4.15 – Detalhamento em aumento de 1000 X da região mostrada na FIGURA 4.14 (Reagente de Behara).

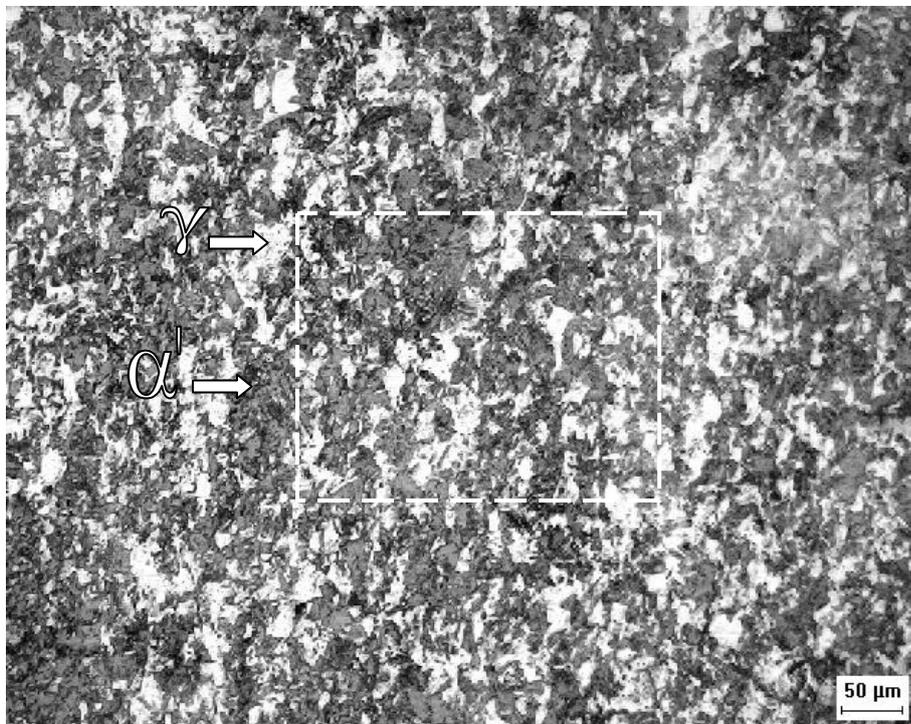


FIGURA 4.16 – Micrografia da amostra A1 em MO e em aumento de 200 X (Reagente de Behara).

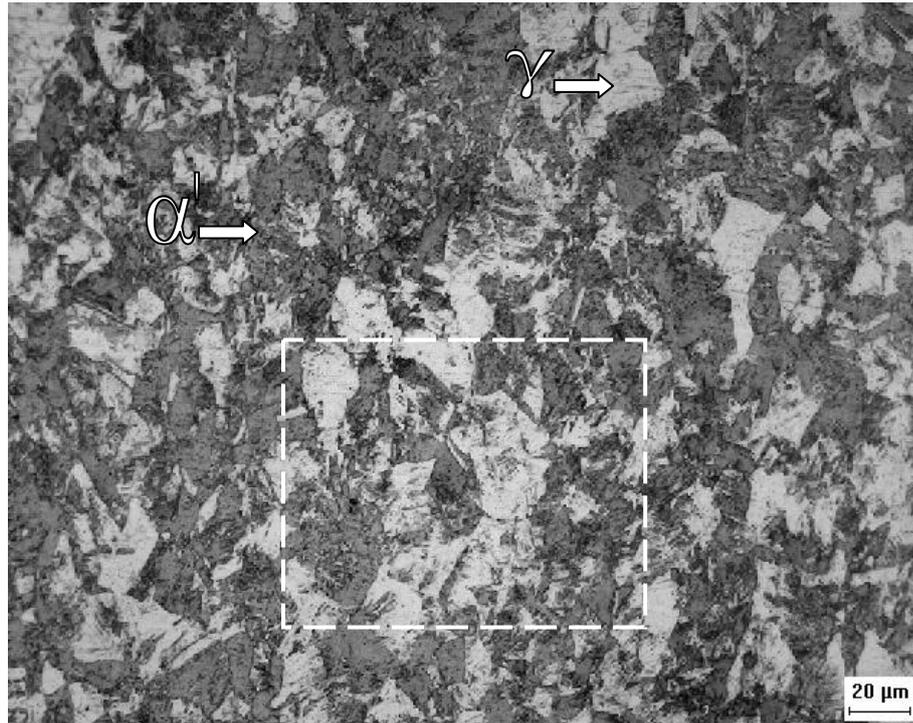


FIGURA 4.17 – Detalhamento em aumento de 500 X da região mostrada na FIGURA 4.16 (Reagente de Behara).

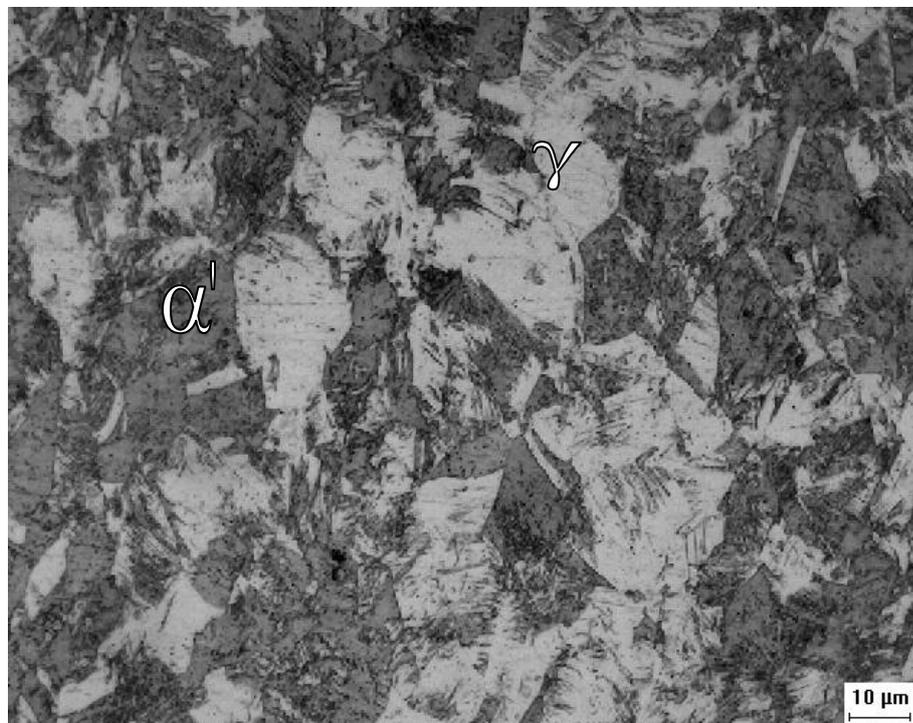


FIGURA 4.18 – Detalhamento em aumento de 1000 X da região mostrada na FIGURA 4.17 (Reagente de Behara).

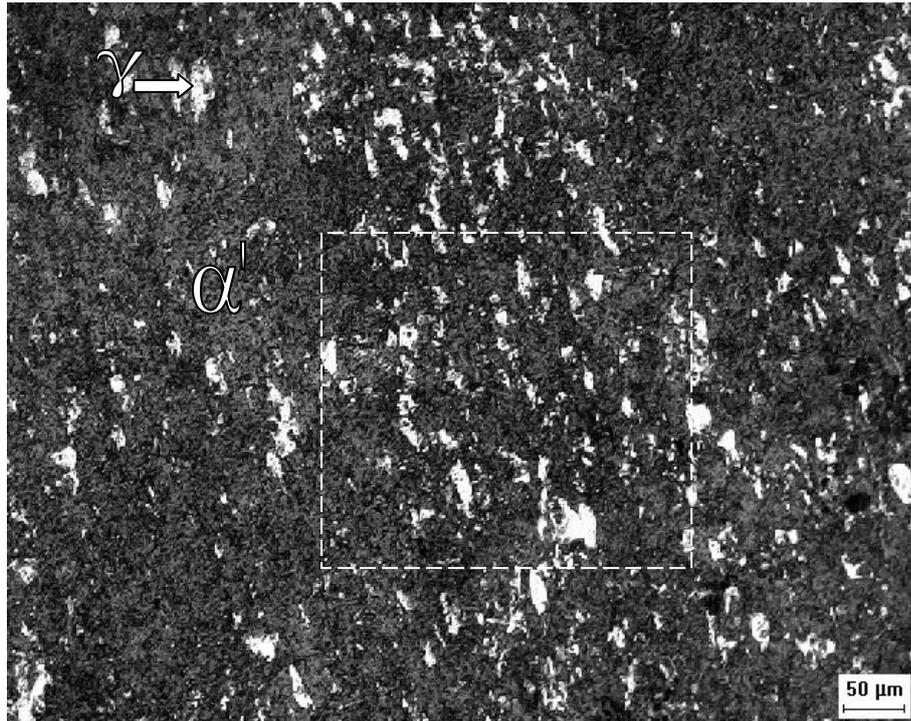


FIGURA 4.19 – Micrografia da amostra A2 em MO e em aumento de 200 X (Reagente de Behara).

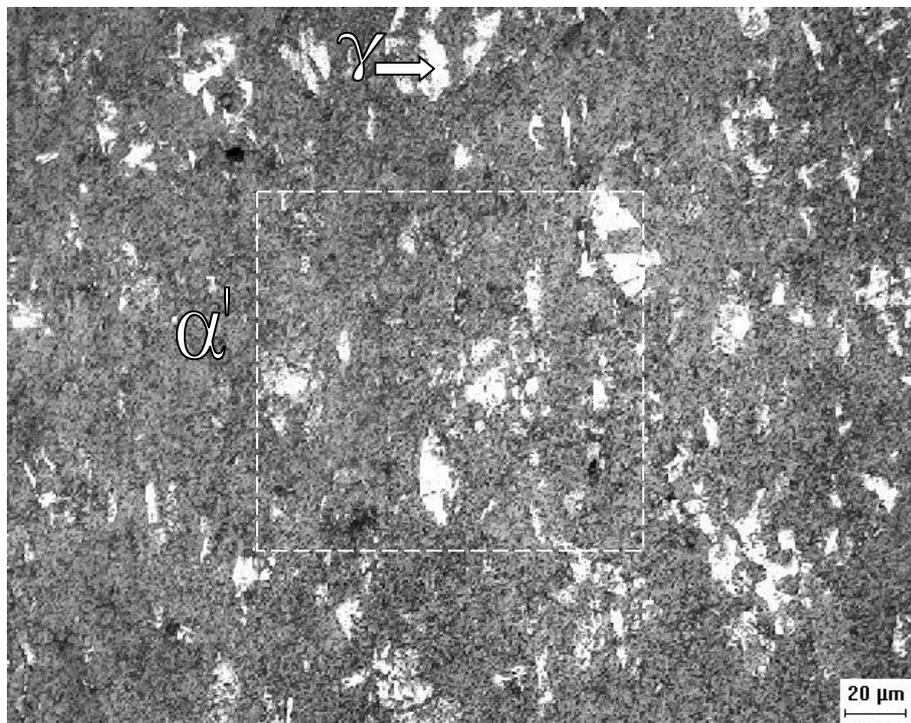


FIGURA 4.20 – Detalhamento em aumento de 500 X da região mostrada na FIGURA 4.19 (Reagente de Behara).

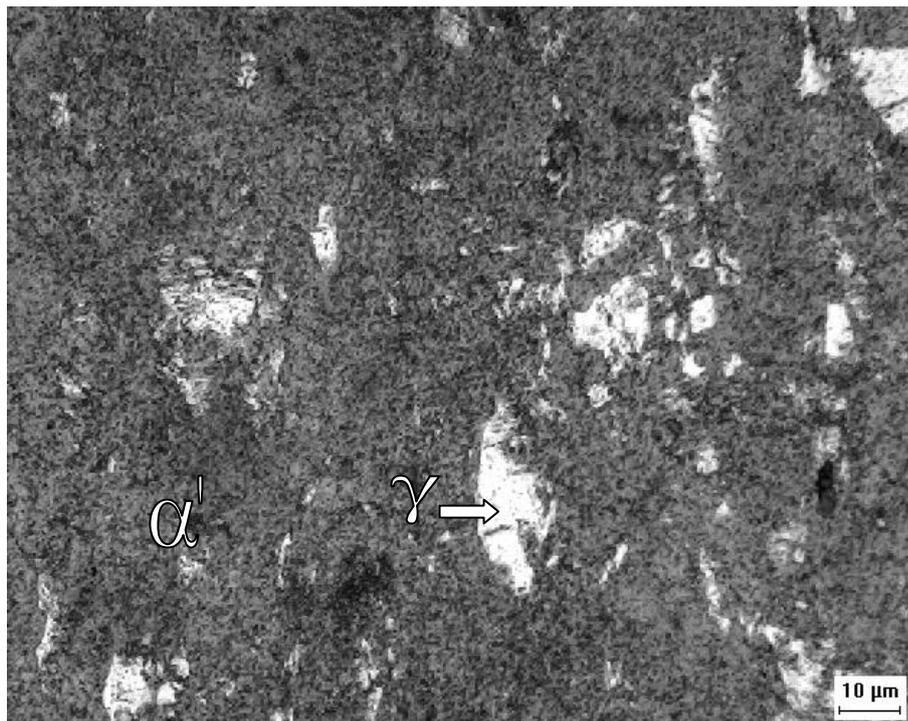


FIGURA 4.21 – Detalhamento em aumento de 1000 X da região mostrada na FIGURA 4.20 (Reagente de Behara).

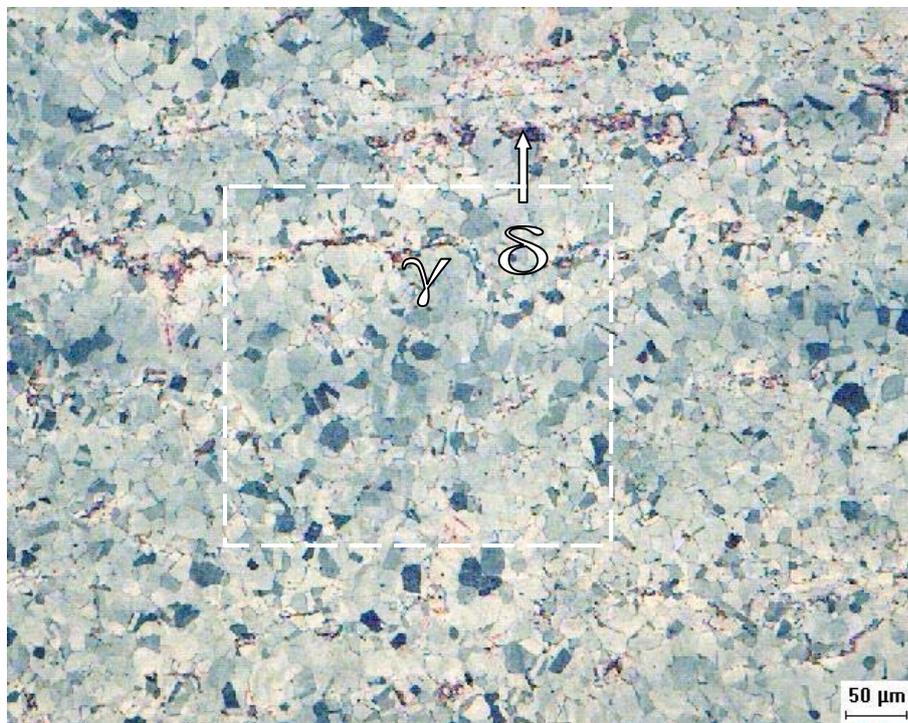


FIGURA 4.22 – Micrografia da amostra B0 em MO e em aumento de 200 X (Reagente de Behara).

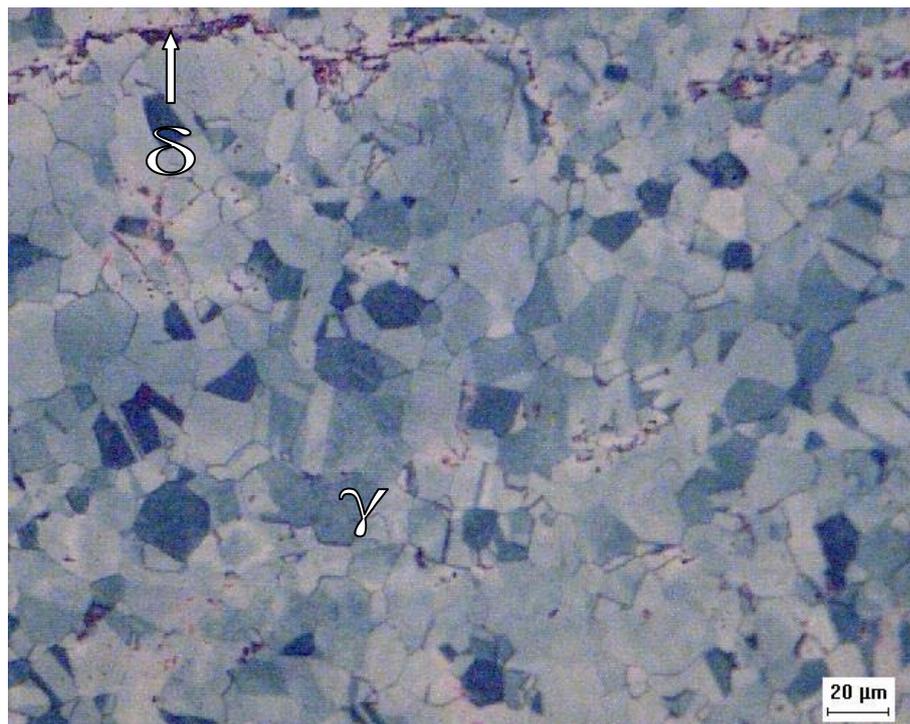


FIGURA 4.23 – Detalhamento em aumento de 500 X da região mostrada na FIGURA 4.22 (Reagente de Behara).

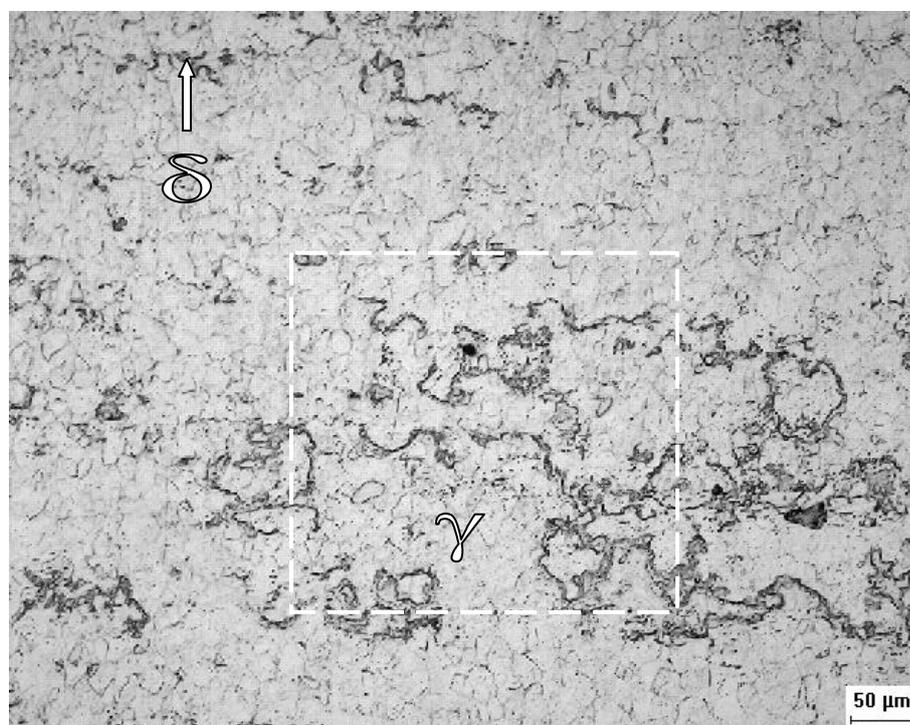


FIGURA 4.24 – Micrografia da amostra B1 em MO e em aumento de 200 X (Reagente de Villela).

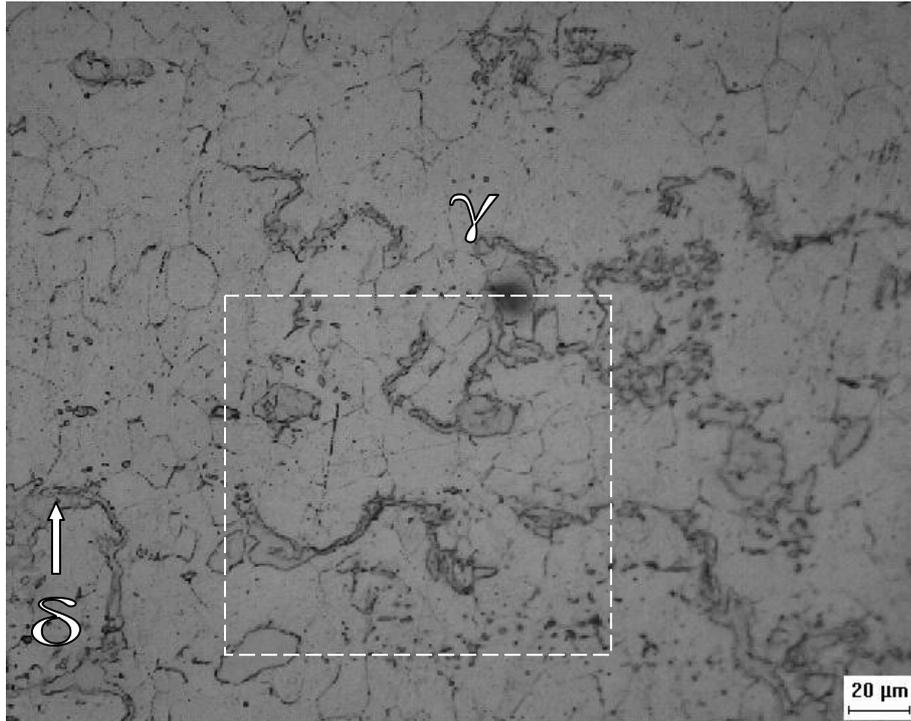


FIGURA 4.25 – Detalhamento em aumento de 500 X da região mostrada na FIGURA 4.24 (Reagente de Villela).

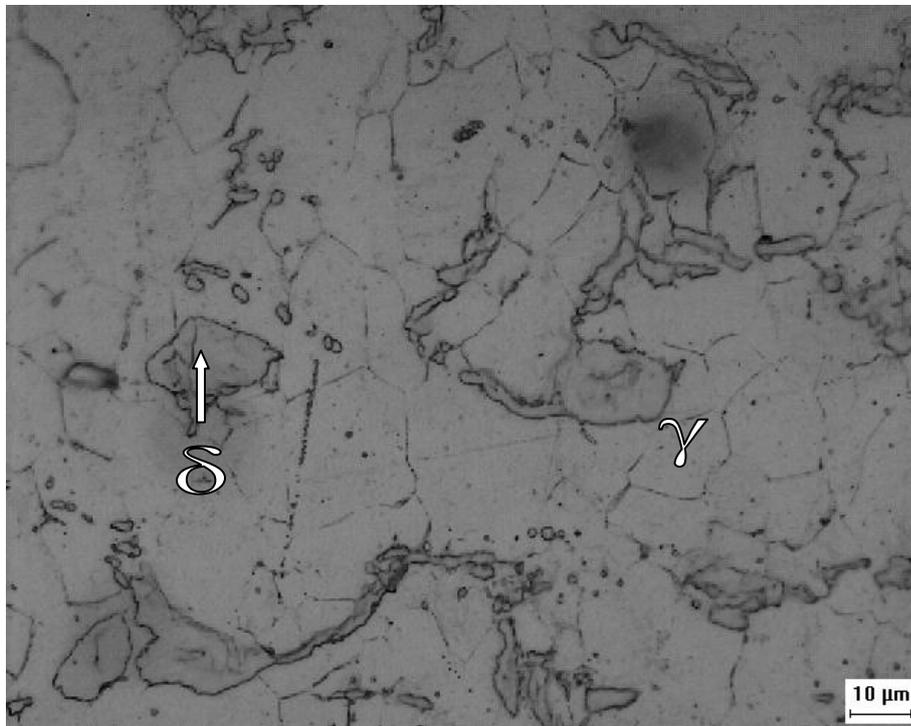


FIGURA 4.26 – Detalhamento em aumento de 1000 X da região mostrada na FIGURA 4.25 (Reagente de Villela).

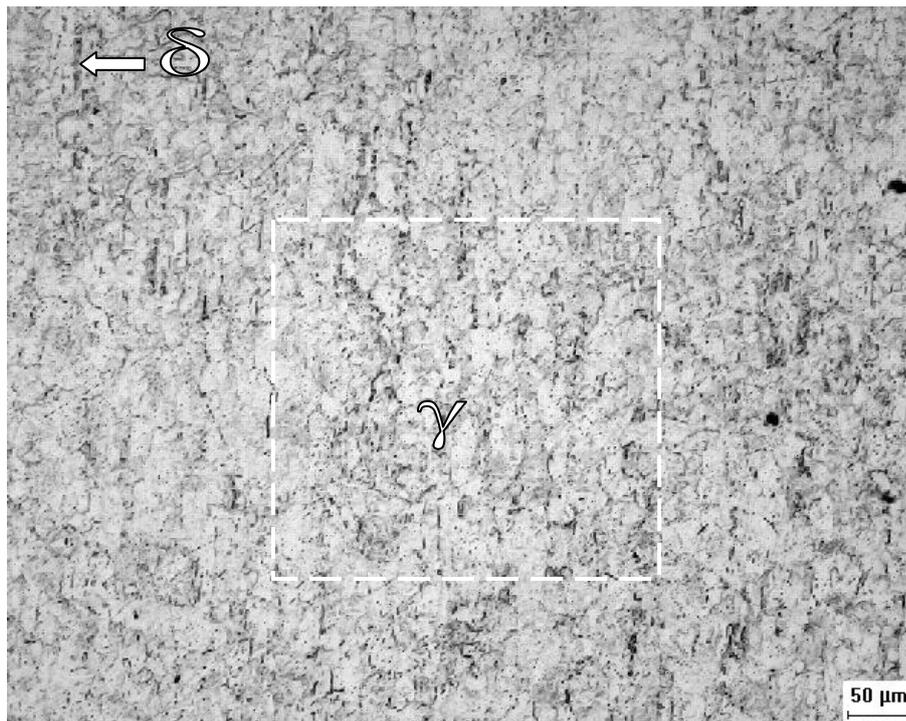


FIGURA 4.27 – Micrografia da amostra B2 em MO e em aumento de 200 X (Reagente de Villela).

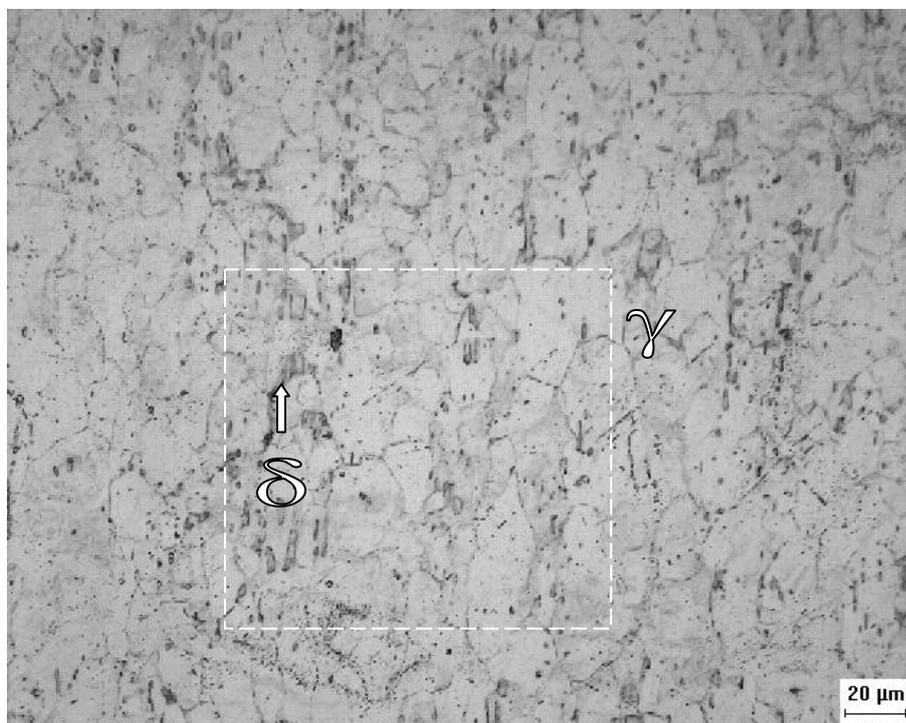


FIGURA 4.28 – Detalhamento em aumento de 500 X da região mostrada na FIGURA 4.27 (Reagente de Villela).



FIGURA 4.29 – Detalhamento em aumento de 1000 X da região mostrada na Figura 4.28 (Reagente de Villela).

A deformação de 0,64 produz, no aço A, a microestrutura vista nas figuras 4.19 a 4.21. Pode-se distinguir pequenas ilhas de γ regularmente distribuídas na martensita. Infere-se que houve um aumento na FV de α' o que concorda com a tendência indicada pela DRX. Novamente, o valor de FV parece ser dependente do aumento empregado.

As figuras 4.22 e 4.23, condição inicial do aço B, confirmam que a chapa deste aço estava na condição normalizada com grãos austeníticos recristalizados. É possível perceber a presença de uma segunda fase, ferrita δ , segundo a DRX. As figuras 4.24 a 4.26 sugerem que a FV de δ se manteve praticamente inalterada quando da mudança de microestrutura da amostra B0 para a amostra B1, como esperado e indicado pela DRX. Pode-se observar que os grãos austeníticos se encontram deformados confirmando a DRX. Não há meios para se fazer suposições sobre os estado de deformação da fase δ através das imagens da amostra B1. Vê-se uma maior fragmentação da ferrita δ em relação a B0. A segunda fase se encontra alinhada com a direção de laminação (DL).

Ao se aumentar o nível de deformação para 0,64, o aço B passa a exibir a microestrutura presente nas figuras 4.27 a 4.29 das quais se pode depreender que a estrutura da ferrita δ está ainda mais fragmentada que para a amostra B1. Novamente, δ está alinhada com a DL e os grãos austeníticos mais deformados. Aparentemente, a FV de δ não se altera.

4.3.1.1 – Fração volumétrica (FV)

A tabela 4.3 resume as médias e desvios padrões obtidos para a fração volumétrica (FVs) em todas as amostras por MO. As figuras 4.30 a 4.35 apresentam a distribuição das FVs para as regiões medidas nas várias amostras. Nesta figura, N corresponde ao número de campos analisados.

TABELA 4.3 – Valores médios e desvios padrões de FV das amostras.

Experiência	Percentual médio (%)	Desvio padrão (%)
A0	80,1 (α')	8,78
A1	81,2 (α')	6,15
A2	94,9 (α')	1,78
B0	3,34 (δ)	0,74
B1	4,15 (δ)	1,05
B2	2,16 (δ)	0,60

A tabela 4.3 mostra que o aumento da deformação para 0,31 não causou uma mudança considerável na FV de α' no aço A, apesar de haver uma mudança na distribuição de α' para um modo mais regular como revelaram as micrografias nas figuras 4.16 a 4.18 e como sugere a comparação entre as figuras 4.30 e 4.31.

Ao se elevar o nível de deformação para 0,64, a FV apresentou um acréscimo discreto e as figuras 4.19 a 4.21 e 4.32 confirmam que a fase α' se encontra mais uniformemente distribuída. Por estes resultados e pelos resultados de ε' , sugere-se que a condição mais extrema de deformação se aproximaria do nível de saturação da fração de α' .

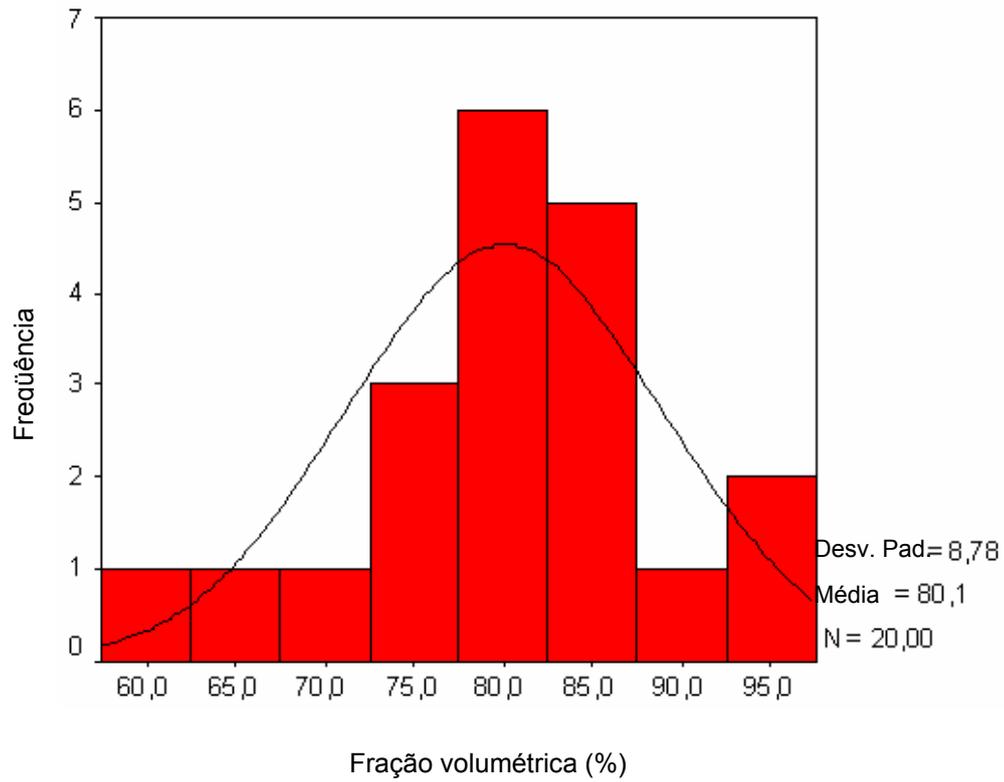


FIGURA 4.30 – Histograma de FV obtida por MO para a amostra A0.

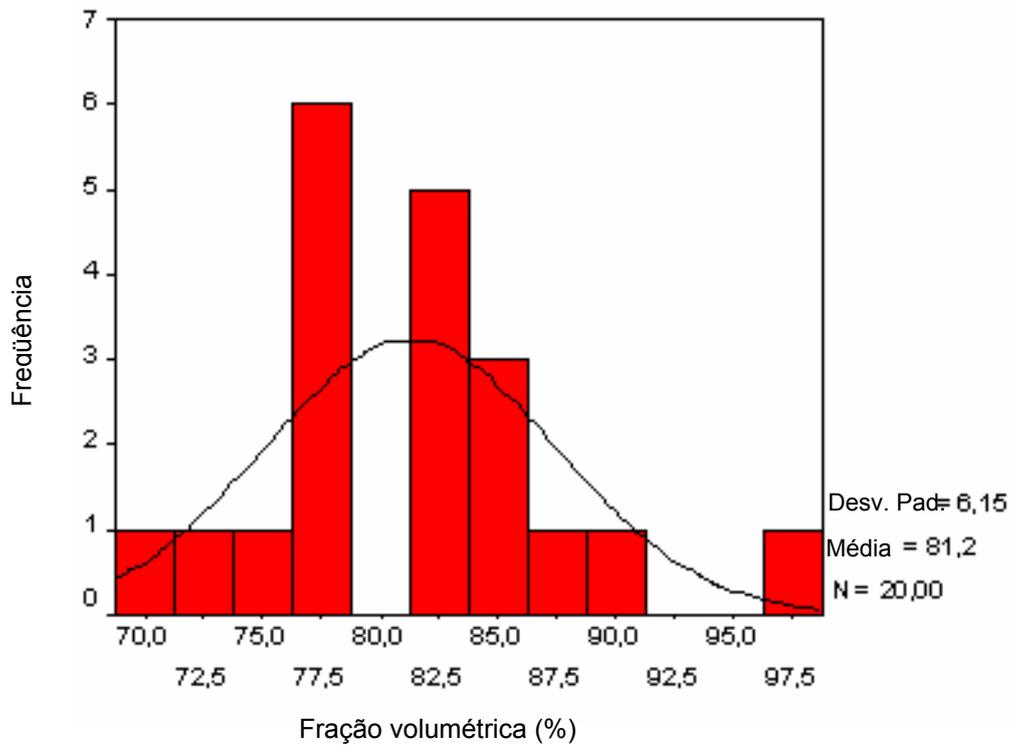


FIGURA 4.31 – Histograma de FV obtida por MO para a amostra A1.

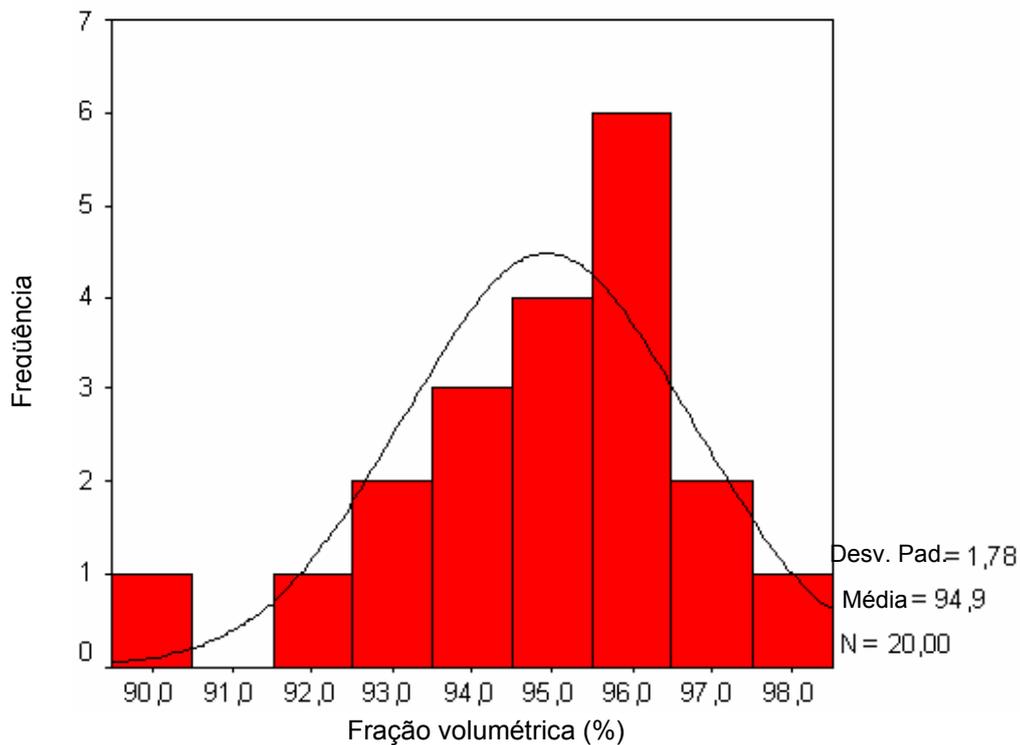


FIGURA 4.32 – Histograma de FV obtida por MO para a amostra A2.

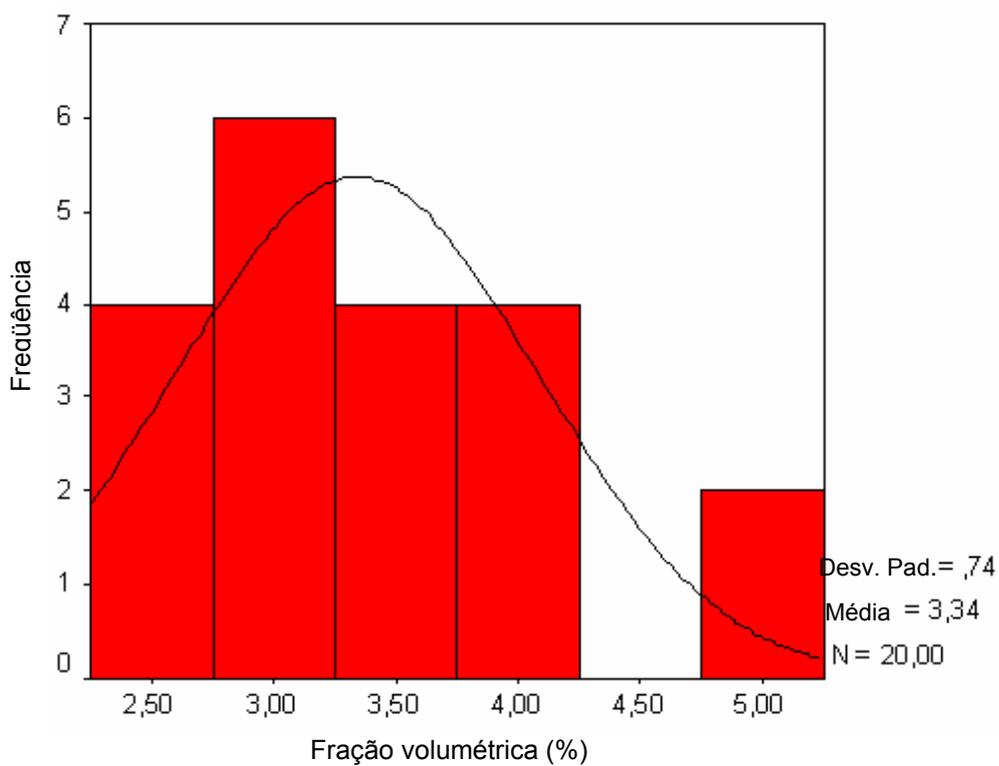


FIGURA 4.33 – Histograma de FV obtida por MO para a amostra B0.

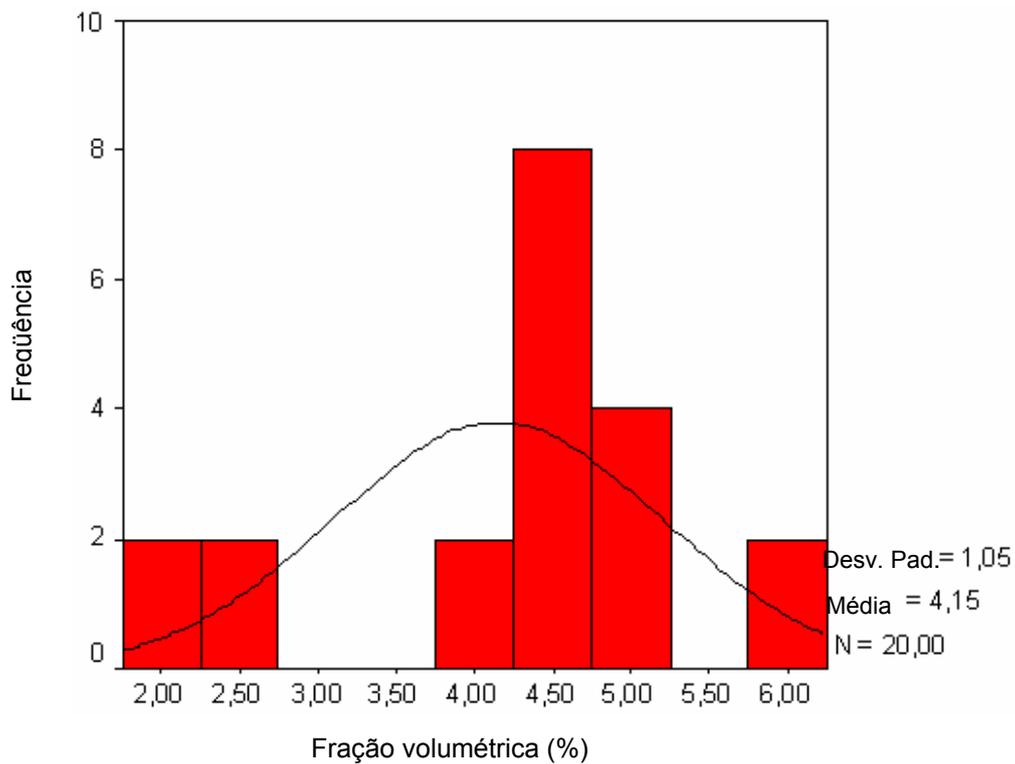


FIGURA 4.34 – Histograma de FV obtida por MO para a amostra B1.

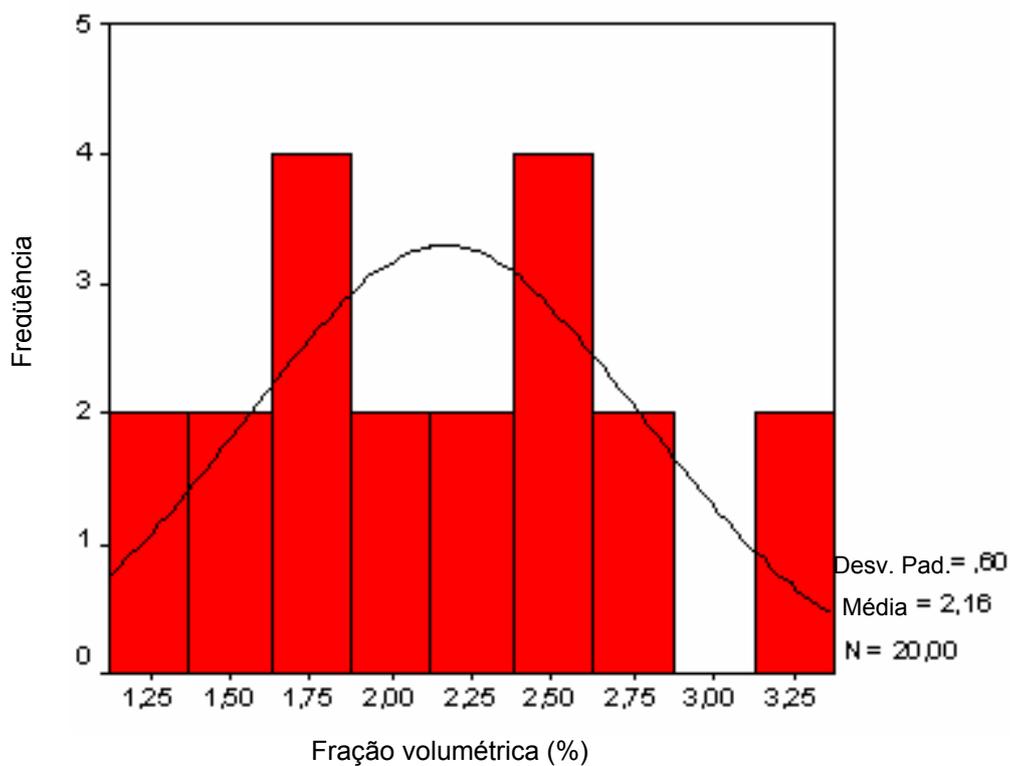


FIGURA 4.35 – Histograma de FV obtida por MO para a amostra B2.

No caso do aço B, a variação na FV de δ não é significativa com o aumento de deformação, como esperado. Isto comprova a estabilidade mecânica do aço B. As figuras 4.22 a 4.29 e 4.33 a 4.35 confirmam que a fase δ se encontra dispersa na fase γ .

A comparação de FV determinada por metalografia quantitativa (tabela 4.3) e por DRX (tabela 4.1) revela uma considerável discrepância entre os dois tipos de medida para o aço A, apesar de a superfície analisada ter sido a mesma. A DRX indica um aumento progressivo em FV com a deformação; o aumento para MO é bem mais discreto e a fração inicial é considerável.

A diferença se explica pelo fato de que o aumento utilizado para realizar a aquisição de imagens mascara os resultados pois pequenas regiões de austenita entremeadas na martensita α' se confundem com esta. Além disso, a penetração dos raios-X na amostra é de cerca de $200\ \mu\text{m}$ ¹²⁴ e a informação adquirida de camadas mais interiores no material não obrigatoriamente é semelhante à encontrada na superfície exposta como também foi observado por TALONEN; ASPERGEN; HÄNNINEN¹³⁴ e WASNIK; GOPALAKRISHNAN; YAHMI et al.¹³⁵, dada a heterogeneidade das amostras.

Nestes estudos, os pesquisadores ressaltaram que tanto as medições por MO quanto por DRX não eram tão adequadas para inequívoca determinação da FV. MIRANDA; SASAKI; TAVARES et al.¹²⁵ também observaram discrepâncias entre as medidas de MO e DRX para um aço inoxidável duplex. No caso do aço B, a tendência para δ é próxima à da revelada por MO, ou seja, a FV se mantém em baixo nível e praticamente inalterada com o aumento da deformação, como esperado.

4.3.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As figuras 4.36 a 4.41 denotam os aspectos microestruturais de todas as amostras com o emprego de MEV. É possível ver com maior detalhe a morfologia da fase α' da amostra A0 que é apresentada na figura 4.36. Esta fase se encontra em forma de placas e agulhas interconectadas, entremeadas de γ , de aparência lisa. A fase α' é mais alta que a fase γ o que confirma ser esta fase a martensita. Esta transformação implica em cisalhamento que provoca alívio superficial.³ A fase γ está distribuída irregularmente e ocorre em menor proporção como já descrito em MO.

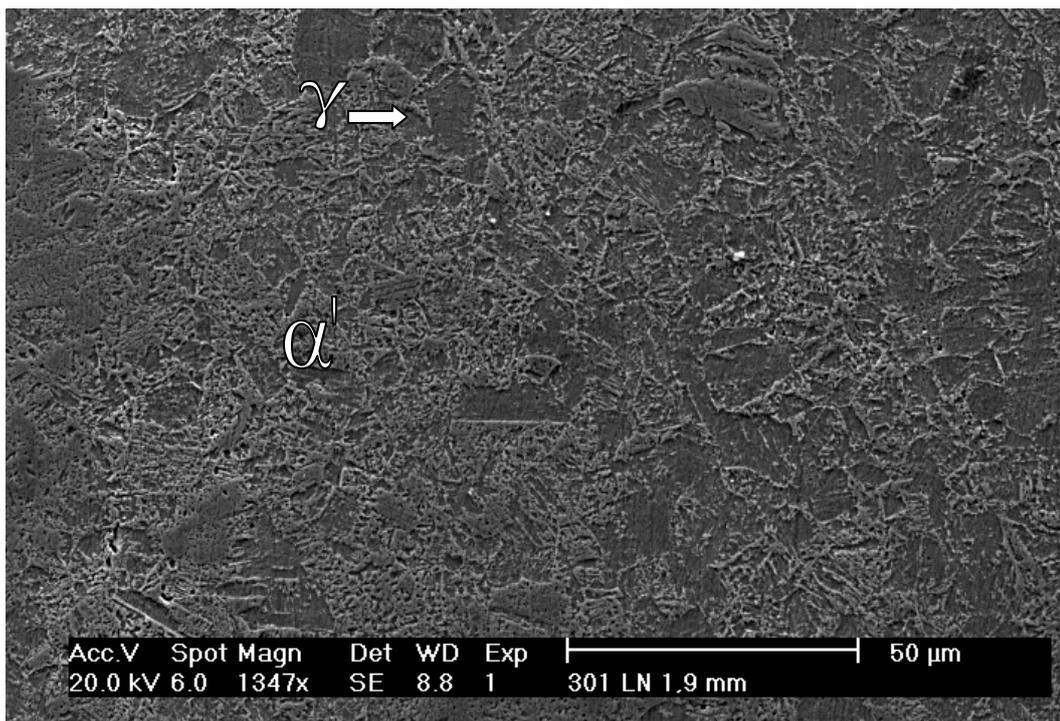


FIGURA 4.36 – Micrografia da amostra A0 obtida por MEV com elétrons secundários (SE) em aumento de 1347X (Reagente de Behara).

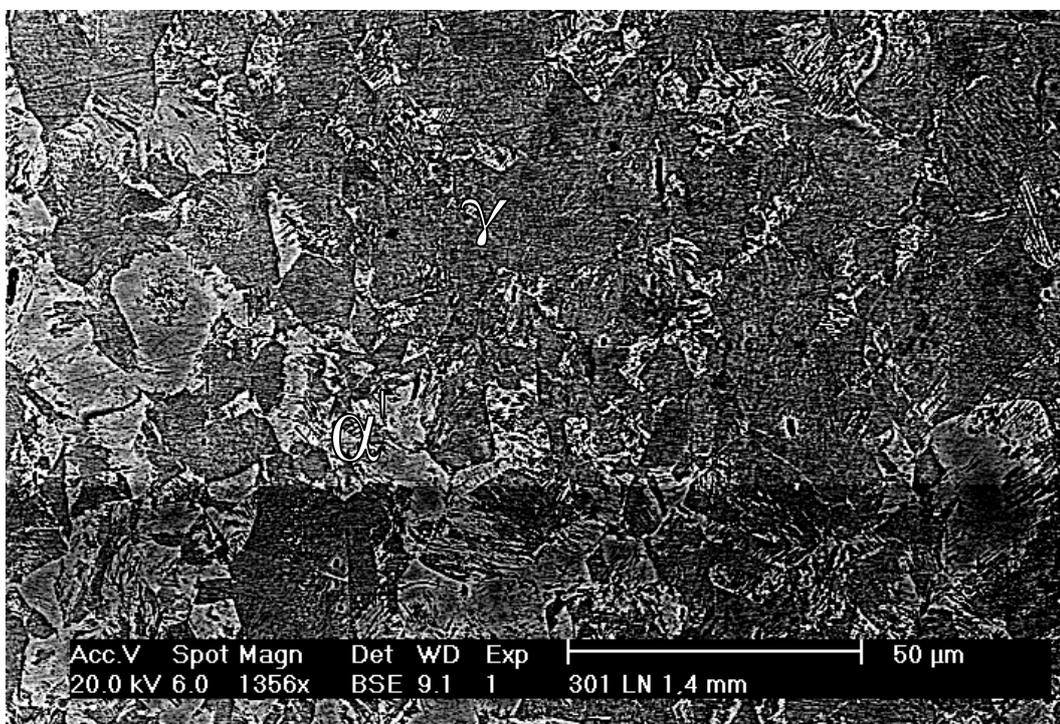


FIGURA 4.37 – Micrografia da amostra A1 obtida por MEV com elétrons retroespalhados (BSE) em aumento de 1356X (Reagente de Behara)

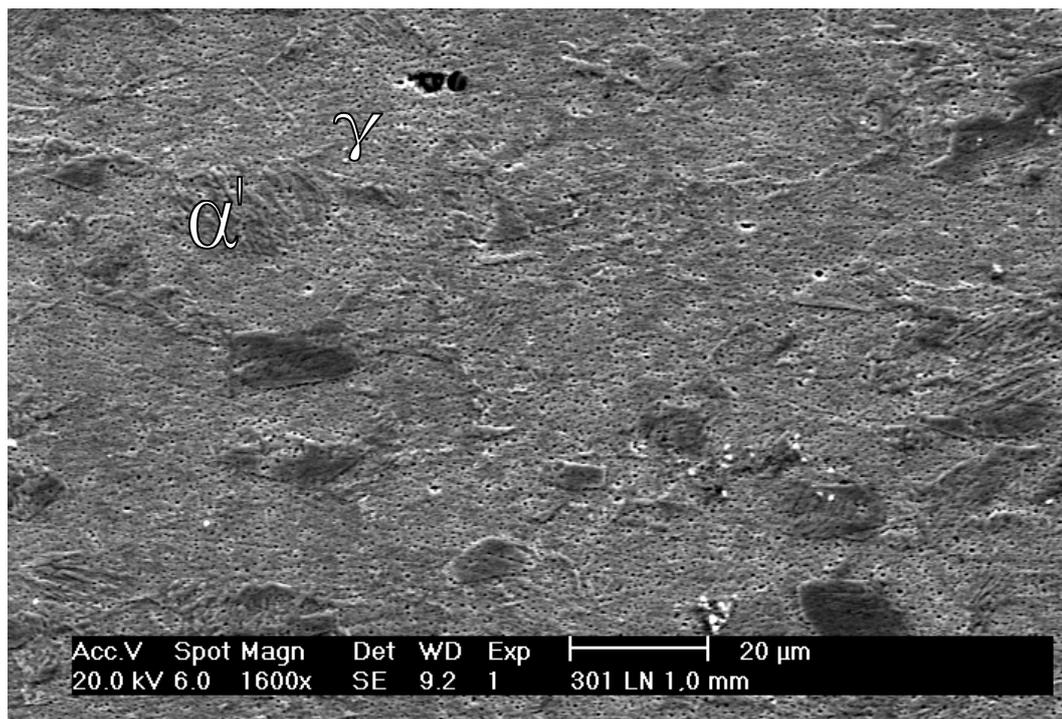


FIGURA 4.38 – Micrografia da amostra A2 obtida por MEV com SE (Reagente de Behara).

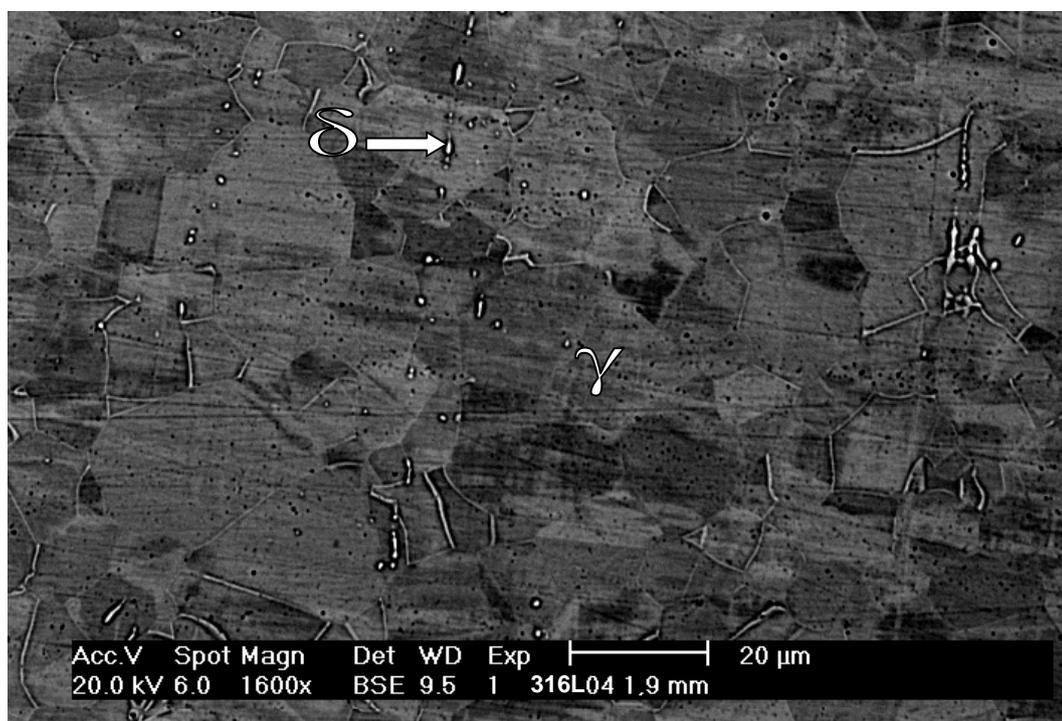


FIGURA 4.39 – Micrografia da amostra B0 obtida por MEV com BSE em aumento de 1600X (Reagente de Behara).

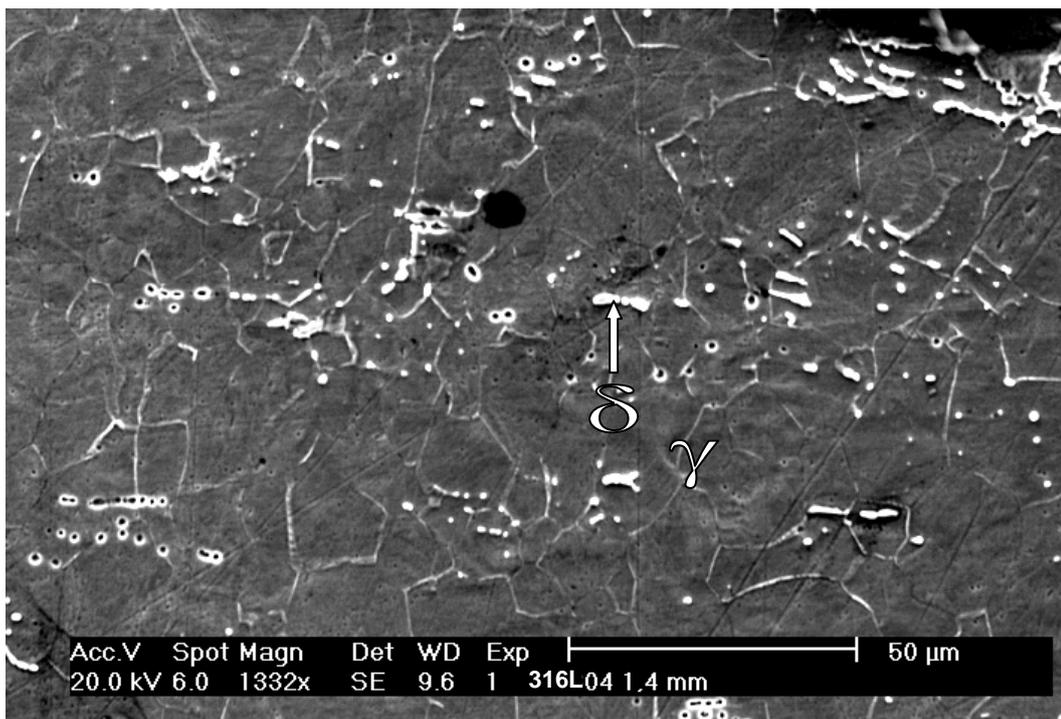


FIGURA 4.40 – Micrografia da amostra B1 obtida por MEV com SE em aumento de 1332X (Reagente de Villela).

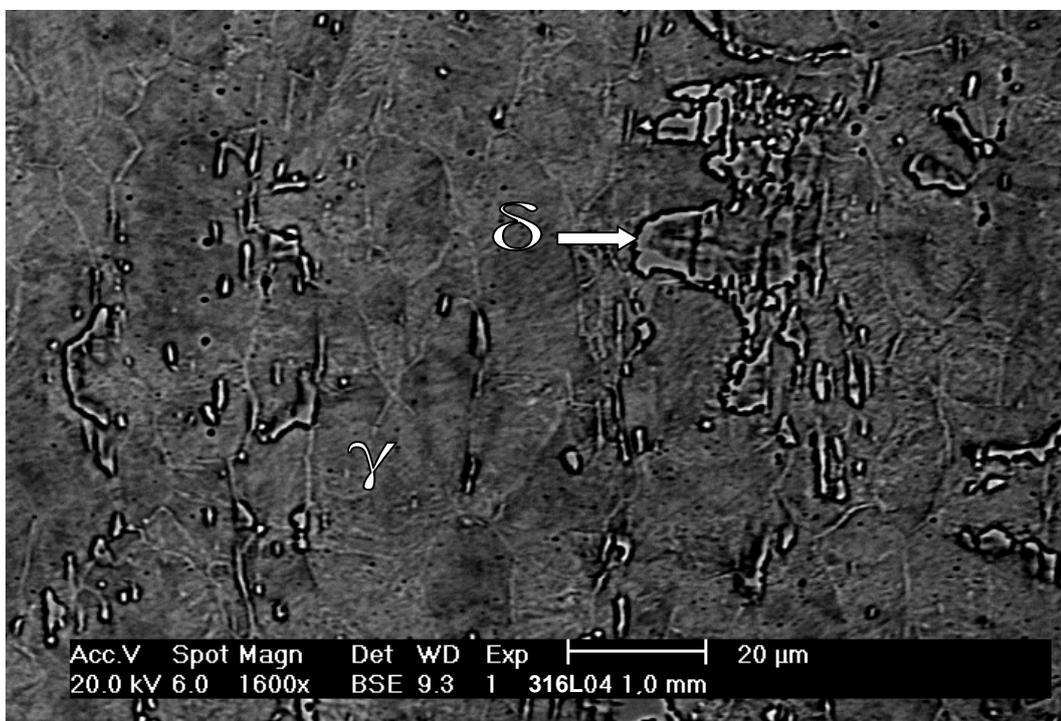


FIGURA 4.41 – Micrografia da amostra B2 obtida por MEV com BSE em aumento de 1600X (Reagente de Villela).

A figura 4.37 confirma o que se observou nas figuras 4.16 a 4.18 para a amostra A1. Percebe-se que houve uma fragmentação da rede de placas interconectadas e as regiões de γ estão melhor distribuídas e visíveis. O aspecto poroso da γ sugere um aumento de deformação que aumenta a concentração de discordâncias e provoca uma corrosão por pites devida ao ataque químico mais efetivo. Já na figura 4.38, amostra A2, há dificuldade de se distinguir a fase γ e apenas algumas placas de α' mais fragmentadas ainda se destacam do fundo repleto de pites.

A figura 4.39 reforça a afirmação sobre o estado inicial da estrutura normalizada para os grãos austeníticos do aço B. Pode-se perceber que a fase δ está dispersa e, a priori, orienta-se segundo a direção de laminação original da chapa. A imposição de deformação de 0,31 – figura 4.40 – não parece alterar a proporção da fase δ e apenas serve para fragmentá-la e deformar a fase γ . Um aumento posterior de deformação para 0,64 tem o mesmo efeito com a diferença de que as regiões de δ eram mais facilmente distinguíveis para a amostra B1.

4.3.3 – Microscopia de força atômica (MFA)

As figuras 4.42 a 4.59 representam os aspectos microestruturais em MFA de todas as amostras. As figuras 4.42 a 4.44 correspondem a duas varreduras realizadas em microscopia de força lateral (MFL). As figuras 4.42 e 4.43 – modos de altura, atrito e deflexão – mostram haver duas regiões distintas em termos de interação. Uma delas é aparentemente formada de pequenas subunidades nanométricas (fase α') enquanto a segunda apresenta irregularidades semelhantes a rugosidades que indicam que a fase é mais sensível a ataque químico (fase γ). A morfologia semelhante a agulhas – figuras 4.42 e 4.43 – ou ripas, como na figura 4.44, com altura muito superior à da fase γ , confirma inequivocamente se tratar de regiões martensíticas.

As figuras 4.45 e 4.46 (MFL) ilustram uma região da amostra A1 contendo α' e γ através dos modos de deflexão, altura e atrito. A figura 4.47 corresponde a uma varredura específica sobre α' mostrando suas subunidades nanométricas. Estas subunidades correspondem a elipses de eixos 160 x 70 nm. LEE; LIN⁵⁹ observaram estruturas de aspecto e tamanho similar em aço AISI 304L através de MET. A figura 4.48 é uma imagem digitalizada do monitor de posicionamento da sonda do MFA vista como um triângulo sobre uma região semelhante à que foi varrida para a obtenção das figuras 4.45 a 4.47.

Isto indica que as regiões que aparecem escurecidas devido ao reagente de Behara estão diretamente associadas às regiões de martensita, validando a medida de FV em MO. Nas figuras 4.49 e 4.50, vê-se uma região da amostra A2 apresentando as fases γ e α' e as subunidades que compõem α' e novamente se podem distinguir os padrões das duas fases em MFA observados nas outras amostras.

Para a amostra B0, foi difícil identificar claramente regiões de ferrita δ . As figuras 4.51 e 4.52. permitem verificar novamente que os grãos austeníticos estavam recristalizados e na condição normalizada. Na figura 4.53, pode-se ver que, no interior de um grão austenítico, há uma outra fase que se atribuiu a δ . As figuras 4.54 e 4.55, correspondentes à amostra B1, servem para mostrar o efeito da deformação sobre a austenita que começa a apresentar contornos irregulares devido à mudança local de orientação.¹³³

Nas figuras 4.56 e 4.57, observa-se o efeito do acréscimo de deformação sobre a austenita da amostra B2. A imagem de atrito – figura 4.57 – mostra regiões com diferentes respostas de atrito e em bandas o que sugere que estas regiões podem corresponder a bandas de deslizamento. LEE; LIN⁵⁹ obtiveram imagens de MET com bandas de cisalhamento de aspecto similar em nível de deformação próximo, porém com taxa de deformação mais elevada. A figura 4.58 representa uma região elíptica de ferrita δ com eixos maior e menor de tamanhos respectivos de 6 μm e 3 μm , aproximadamente. O aspecto é totalmente distinto daquele visto para a martensita α' . A figura 4.59 mostra a sonda em varredura sobre a região da qual foram adquiridas informações nas figuras 4.56 a 4.58. Estas figuras foram geradas por MFL.

4.4 – Textura cristalográfica

As figuras 4.60, 4.61, 4.65, 4.68, 4.69, 4.70, 4.72, 4.73, 4.75 e 4.76 servem para denotar as seções de FDOC obtidas para todas as amostras. No caso da fase γ , apresentam-se as seções φ_2 de valores 0° e 45° . No caso da fase α' , está mostrada somente a seção φ_2 de valor 45° . Nas figuras 4.62 a 4.64, 4.66, 4.67, 4.71, 4.74 e 4.77, estão desenhadas as figuras de pólo para as fases γ , α' e δ em todos os casos. As fibras oriundas da análise das FDOCs estão presentes nas figuras 4.78 a 4.86. As tabelas 4.4 e 4.5 resumem as intensidades de componentes de textura por fase em cada amostra.

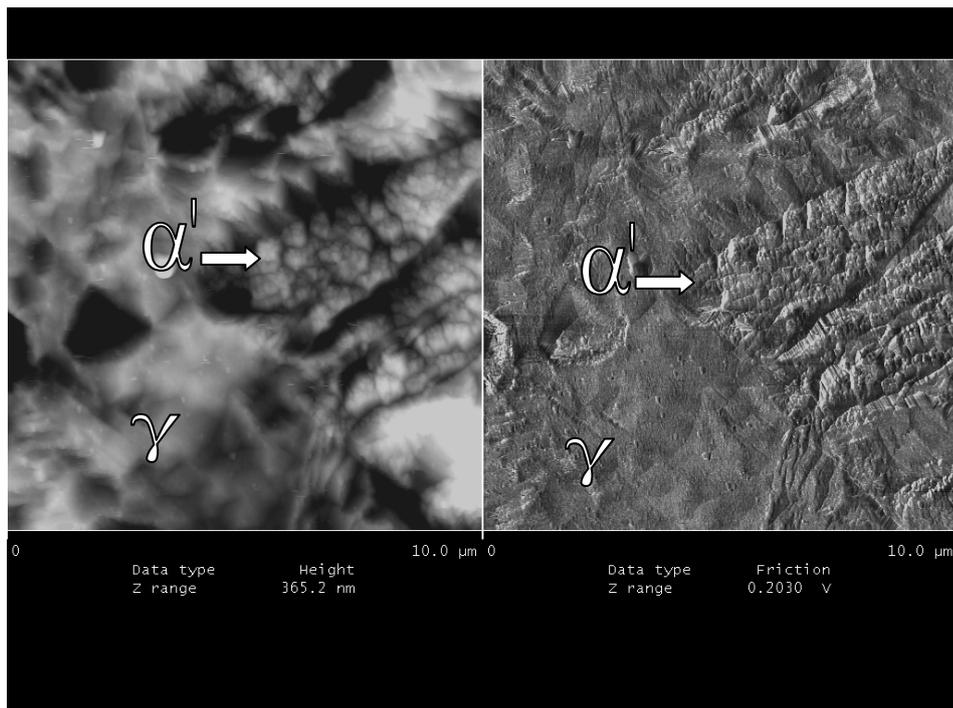


FIGURA 4.42 – Micrografia de MFA da amostra A0 nos modos de altura e atrito (Reagente de Villela).

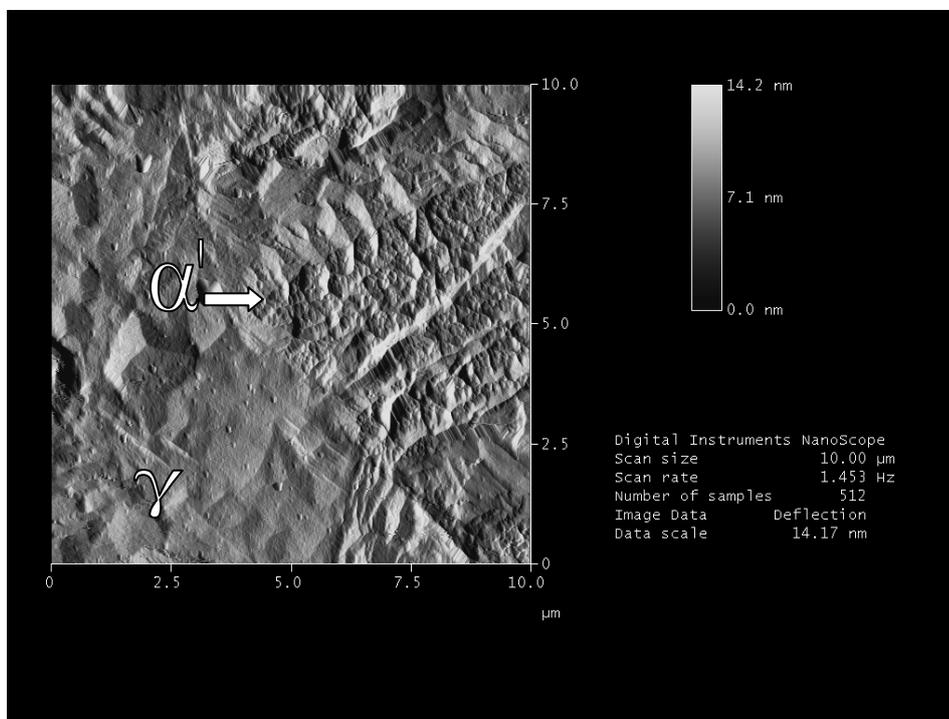


FIGURA 4.43 – Micrografia de MFA da mesma região da FIGURA 4.42 no modo de deflexão (Reagente de Villela).

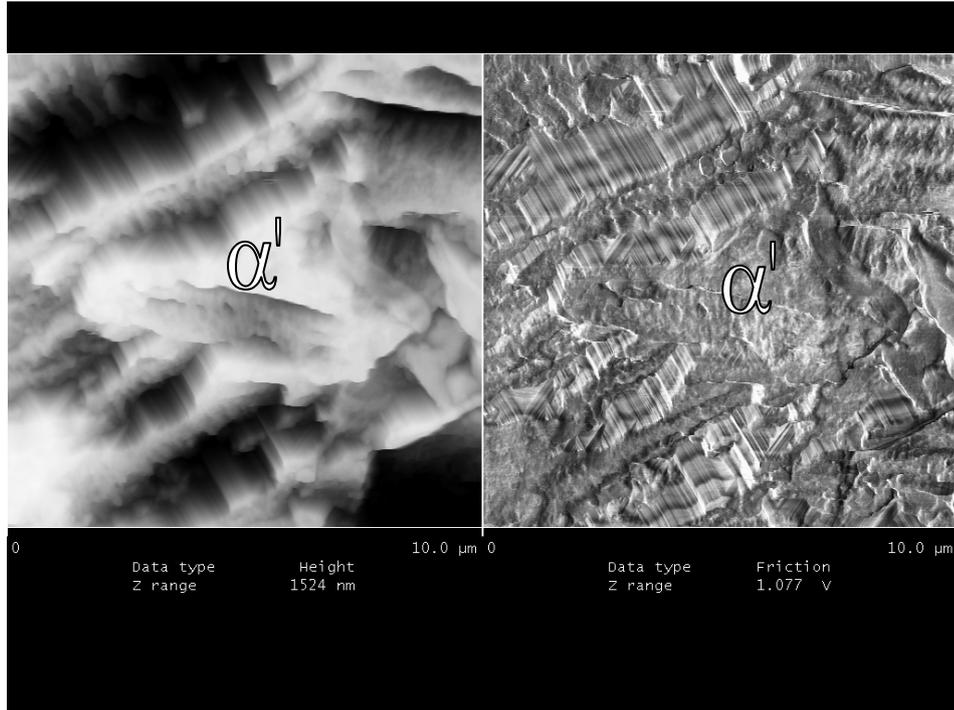


FIGURA 4.44 – Micrografia de MFA da amostra A0 nos modo de altura e atrito (Reagente de Villela).

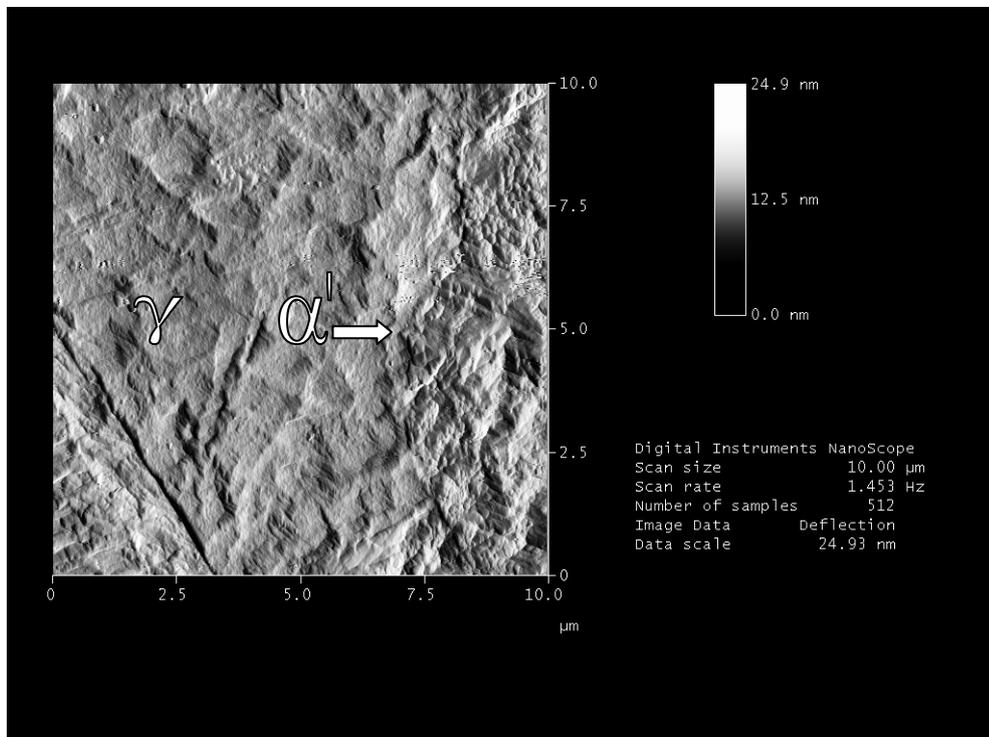


FIGURA 4.45 – Micrografia de MFA da amostra A1 no modo de deflexão (Reagente de Villela).

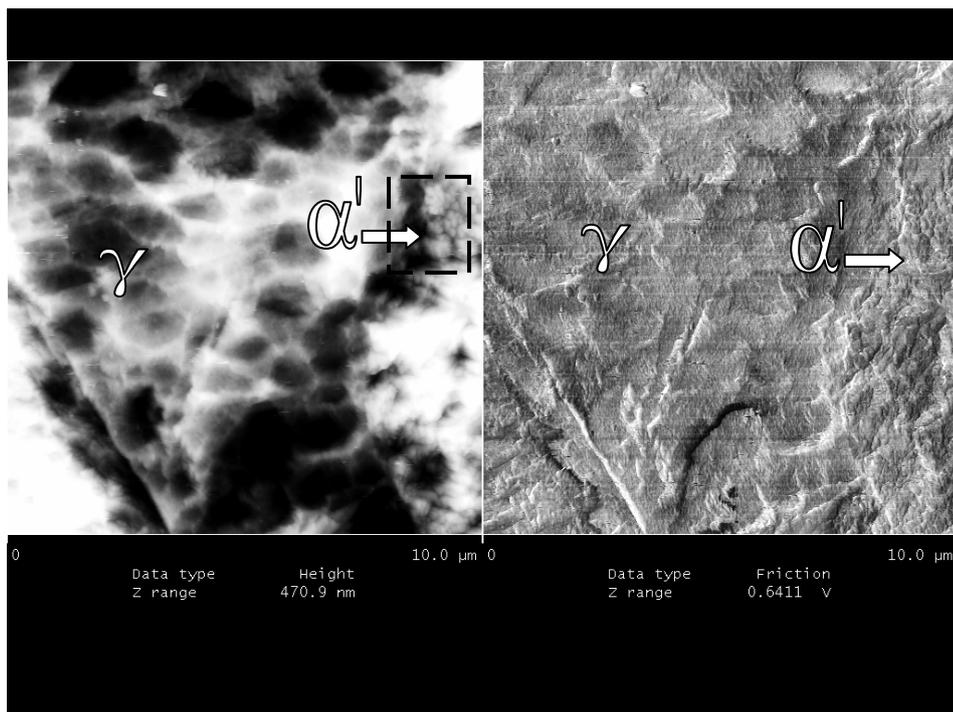


FIGURA 4.46 – Micrografia de MFA da mesma região da FIGURA 4.45 nos modos de altura e atrito (Reagente de Villela).

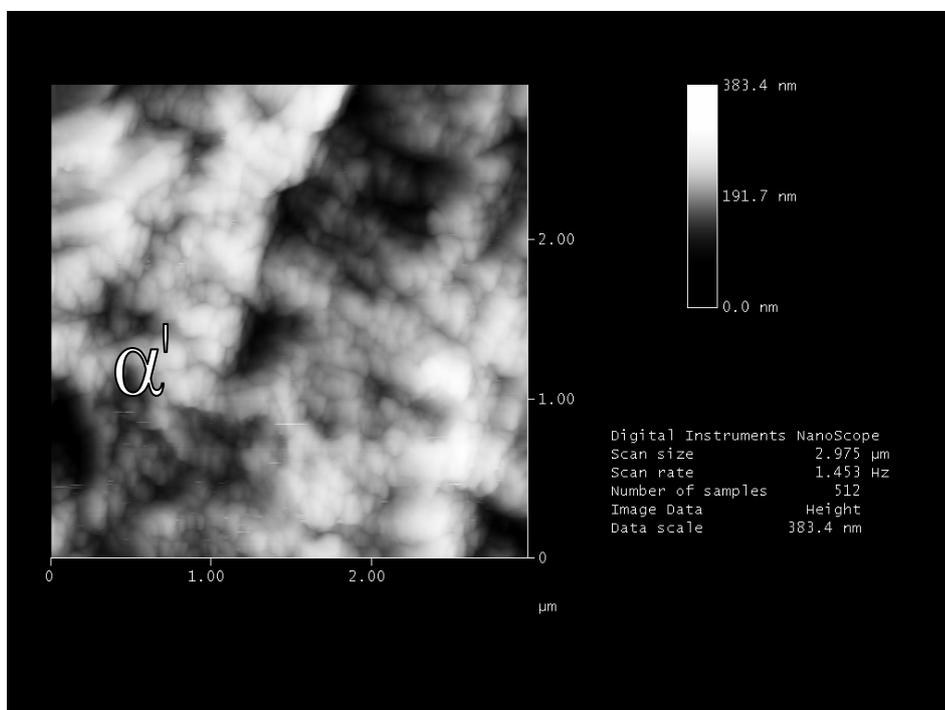


FIGURA 4.47 – Detalhamento da região destacada na FIGURA 4.46 no modo de altura (Reagente de Villela).

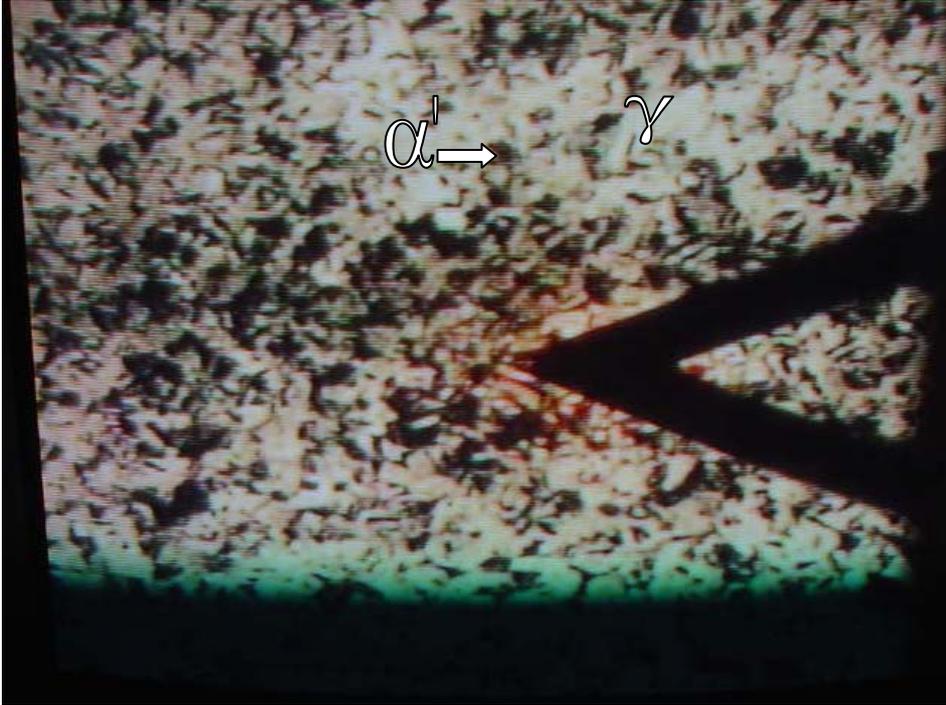


FIGURA 4.48 – Imagem da tela de posicionamento da sonda durante análise de região similar mostrada nas FIGURAS 4.45 a 4.47 (Reagente de Behara).

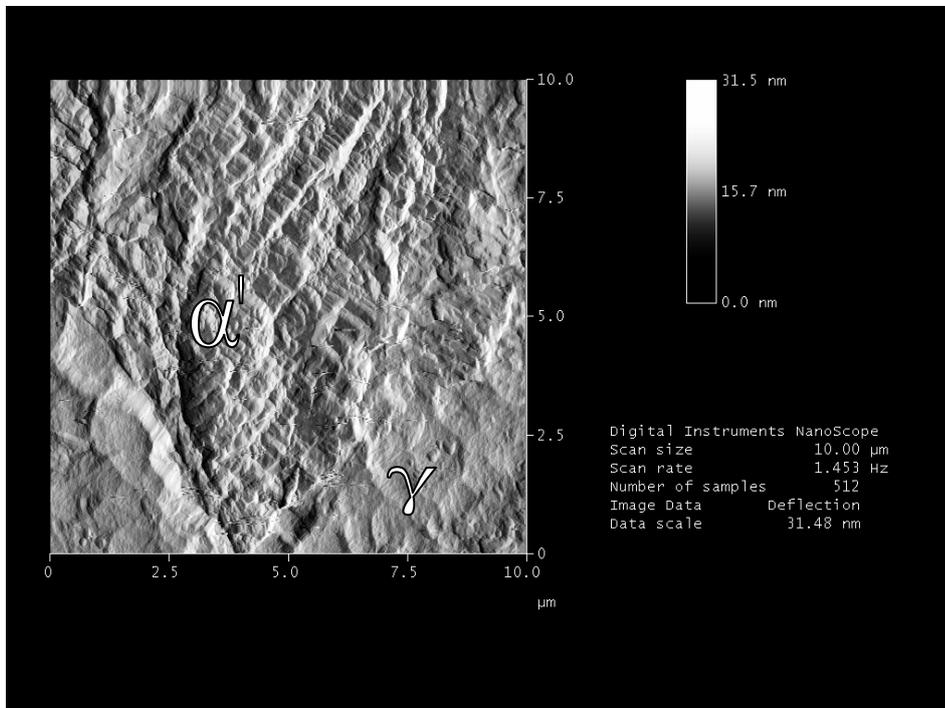


Figura 4.49 – Micrografia de MFA da amostra A2 no modo de deflexão (Reagente de Villela).

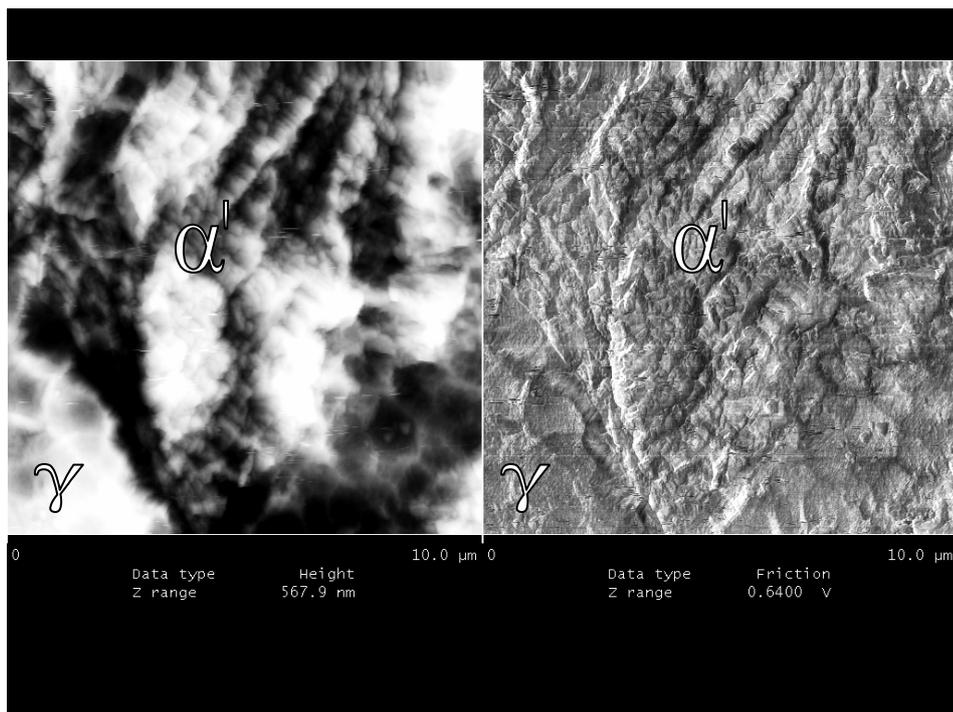


FIGURA 4.50 – Micrografia de MFA da mesma região da FIGURA 4.49 nos modos de altura e atrito (Reagente de Villela).

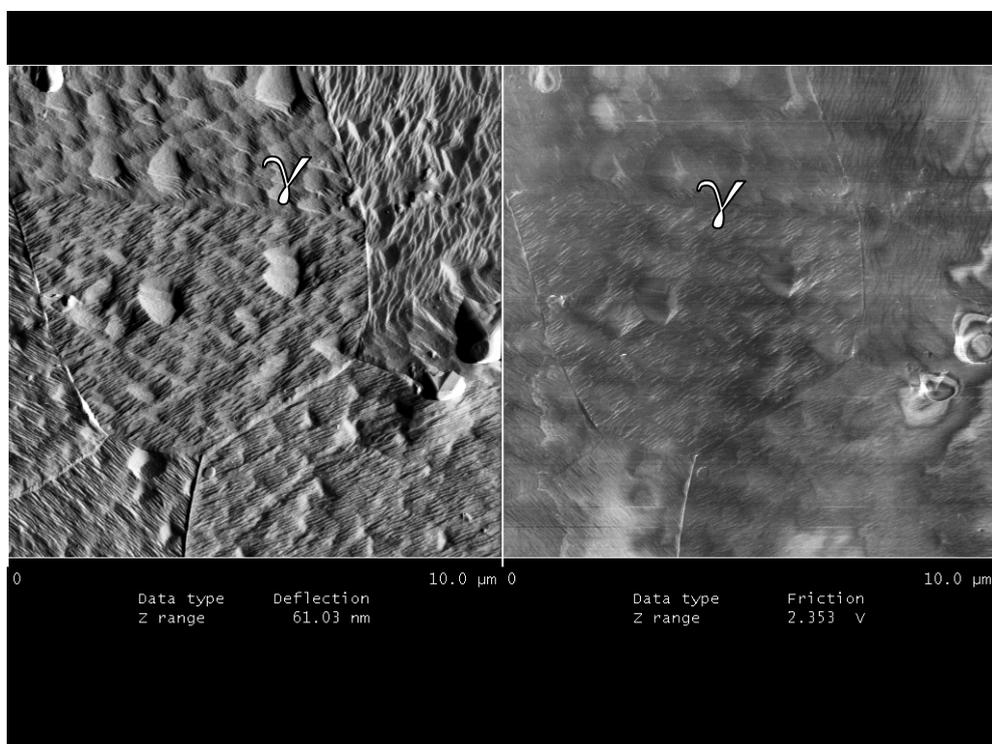


FIGURA 4.51 – Micrografia de MFA da amostra B0 nos modos de deflexão e atrito (Reagente de Villela).

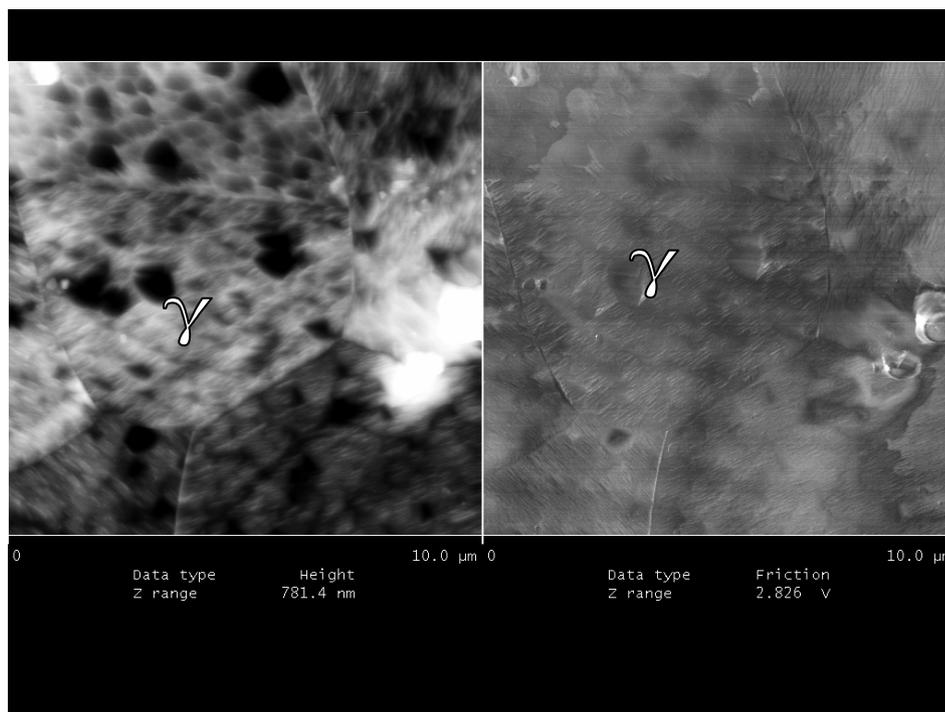


FIGURA 4.52 – Micrografia da mesma região mostrada na FIGURA 4.51 nos modos de altura e atrito (Reagente de Villela).

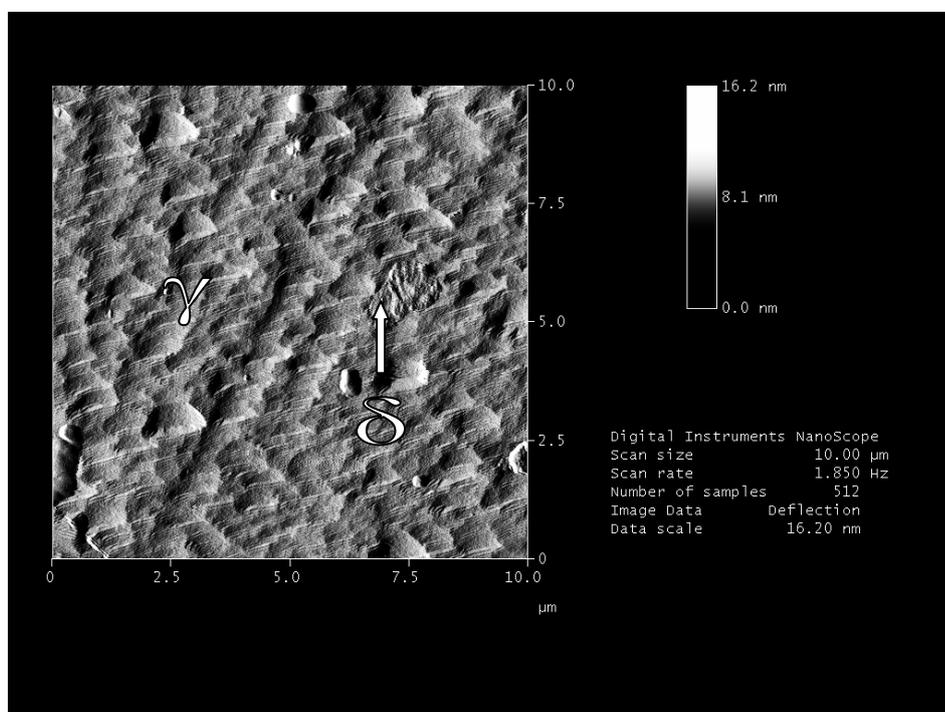


FIGURA 4.53 – Micrografia de outra região da amostra B0 em modo de deflexão (Reagente de Villela).

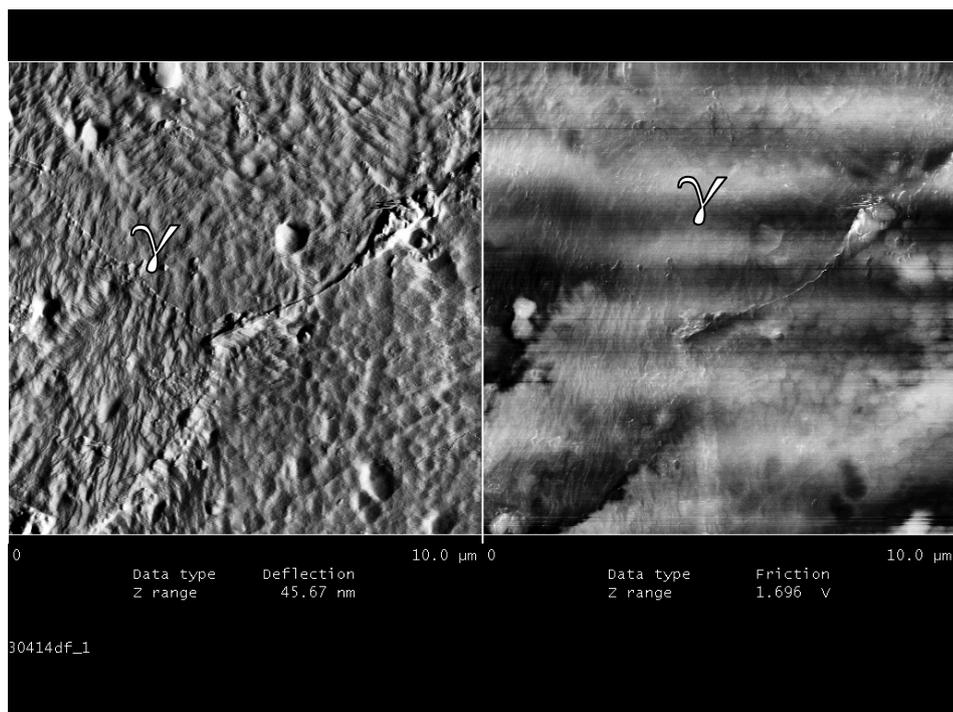


FIGURA 4.54 – Micrografia de AFM da amostra B1 em modo de deflexão (Reagente de Villela).

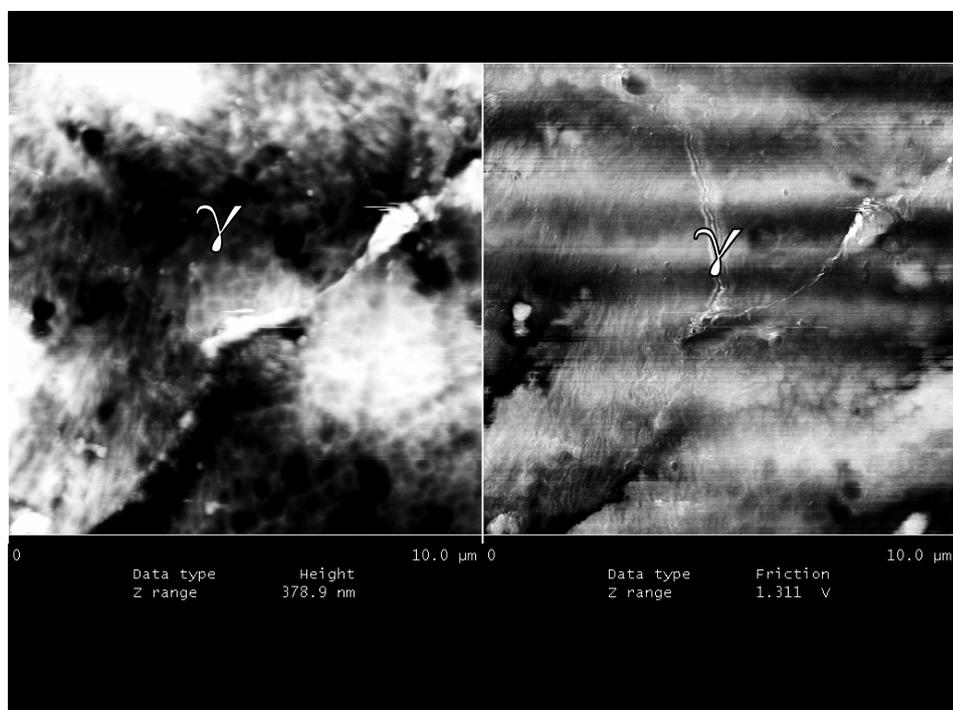


FIGURA 4.55 – Micrografia da mesma região da FIGURA 4.54 nos modos de altura e atrito (Reagente de Villela).

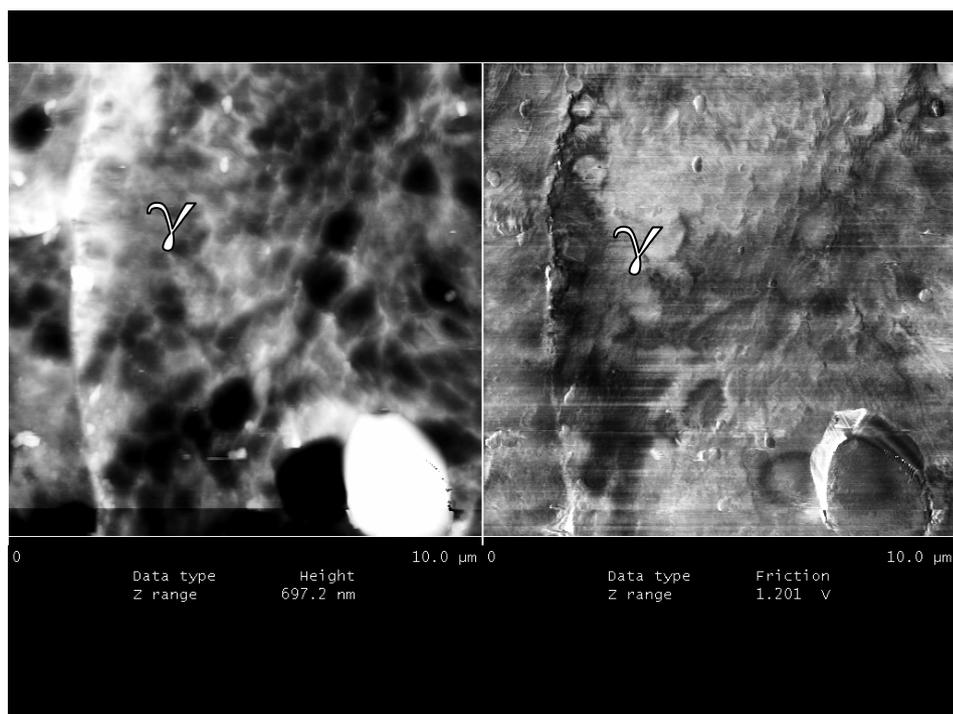


FIGURA 4.56 – Micrografia de AFM da amostra B2 nos modos de altura e atrito (Reagente de Villela).

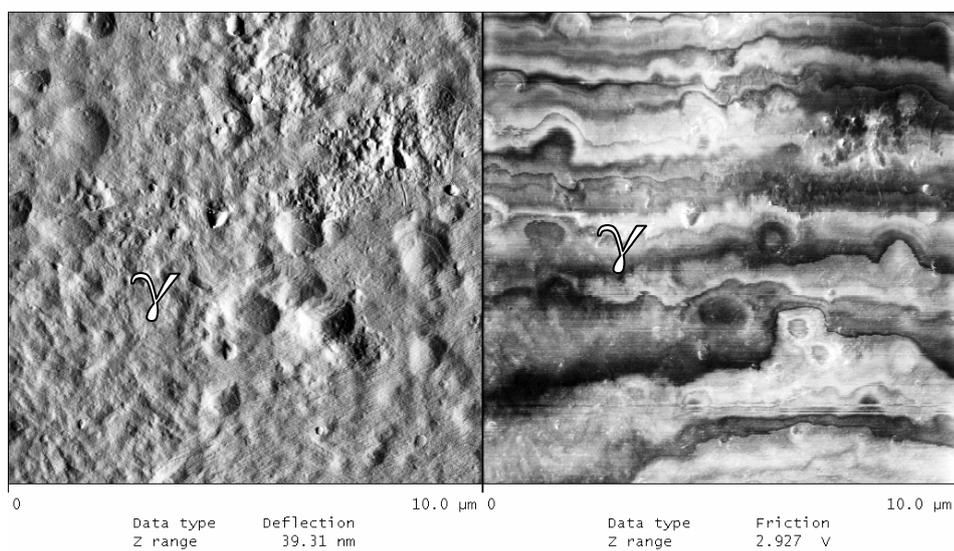


FIGURA 4.57 – Micrografia de outra região da amostra B2 nos modos de deflexão e atrito (Reagente de Villela).

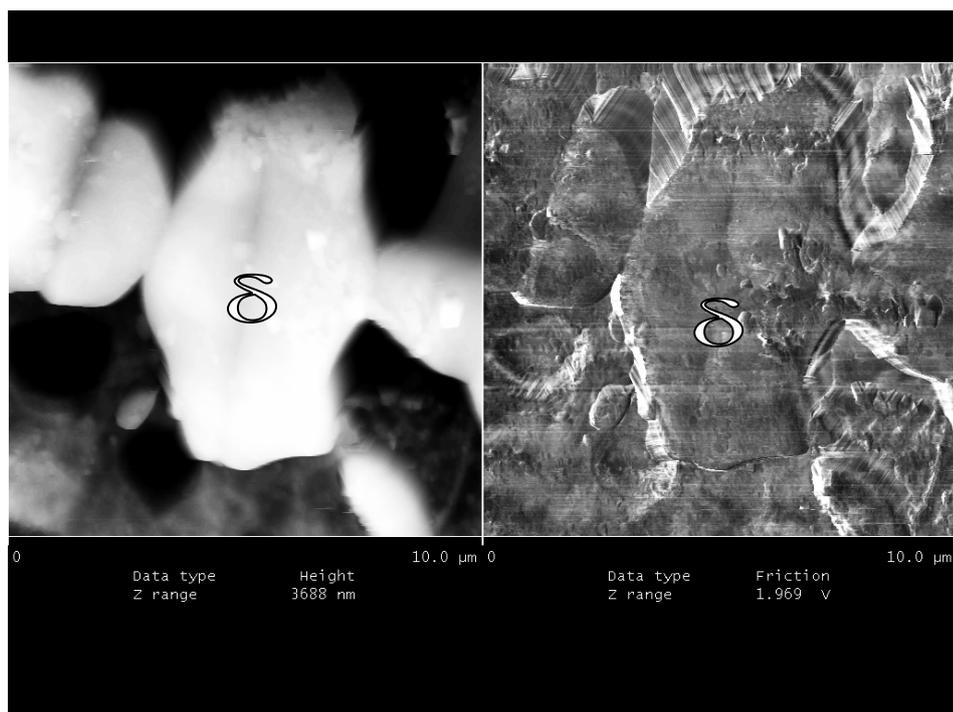


FIGURA 4.58 – Micrografia de outra região da amostra B2 nos modos de altura e atrito (Reagente de Villela).

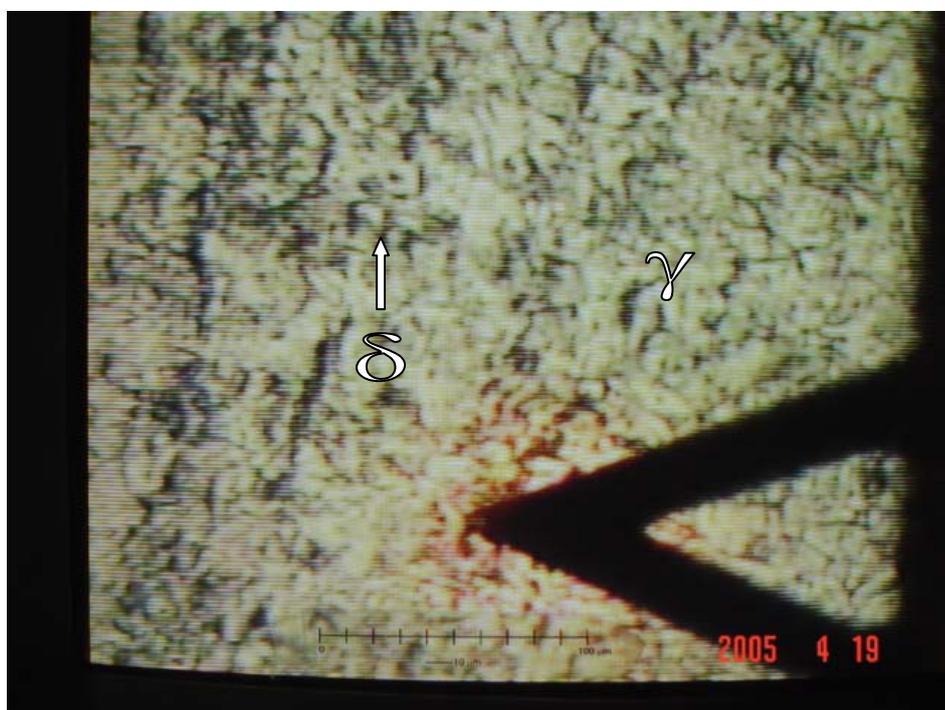


FIGURA 4.59 – Imagem do monitor da sonda durante análise da região apresentada na FIGURA 4.58 (Reagente de Villela).

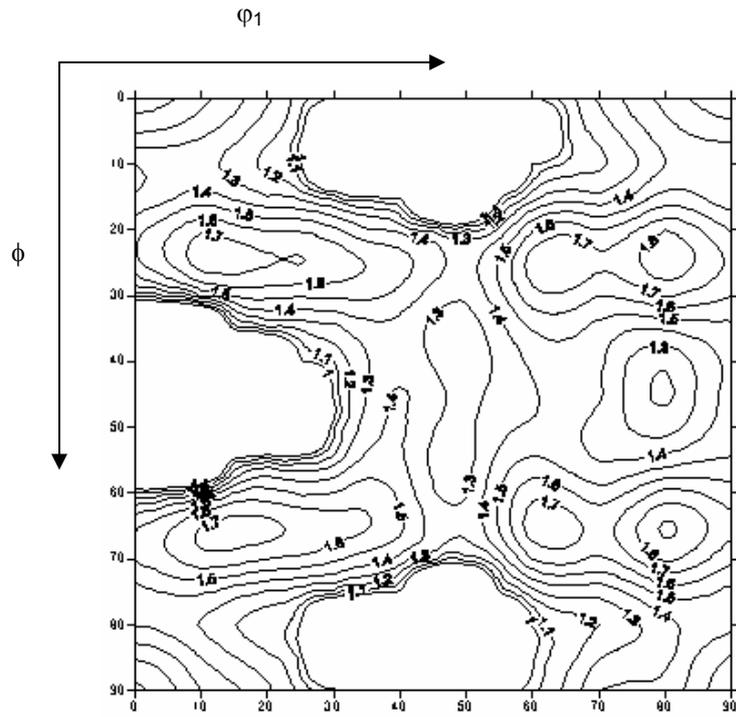


FIGURA 4.60 – Seção de FDOC ($\varphi_2 = 0^\circ$) da fase γ para a amostra A0.

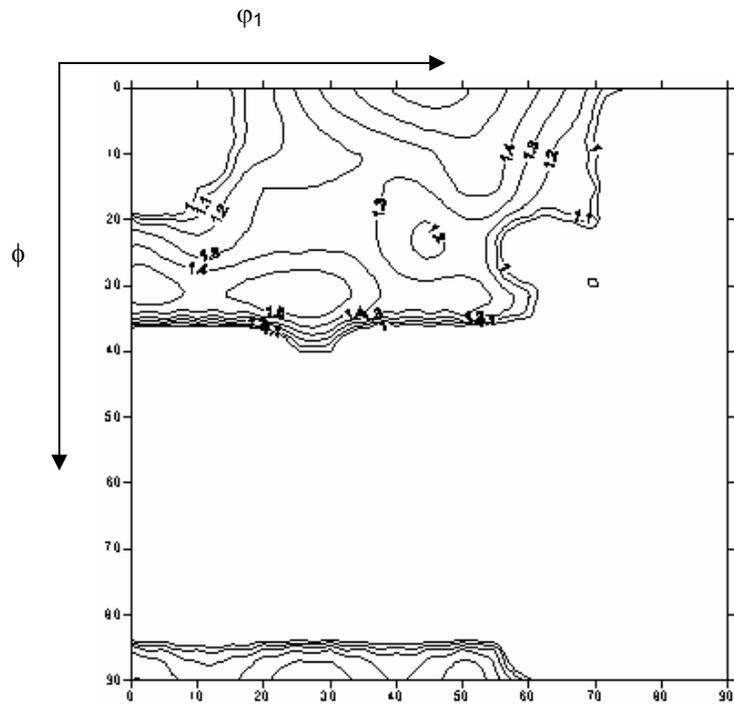


FIGURA 4.61 – Seção de FDOC ($\varphi_2 = 45^\circ$) da fase γ para a amostra A0.

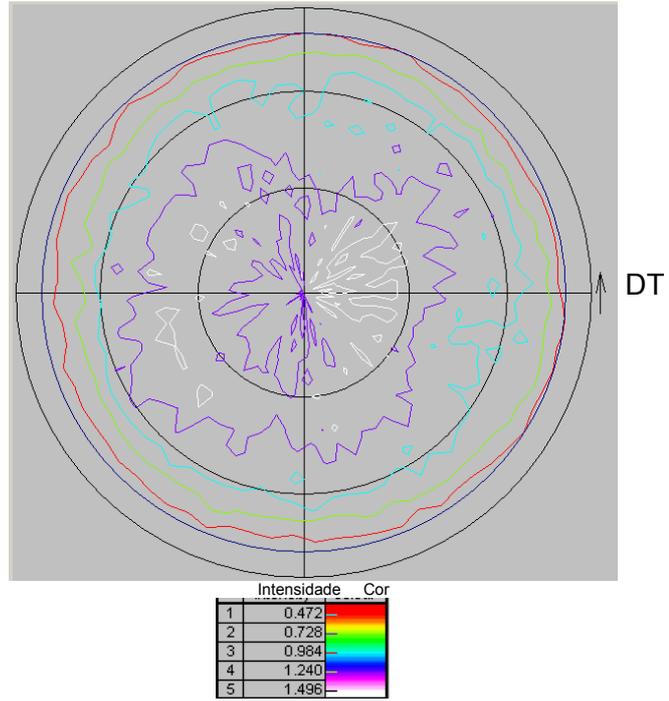


FIGURA 4.62 – Figura de pólo (110) da fase α' para a amostra A0.

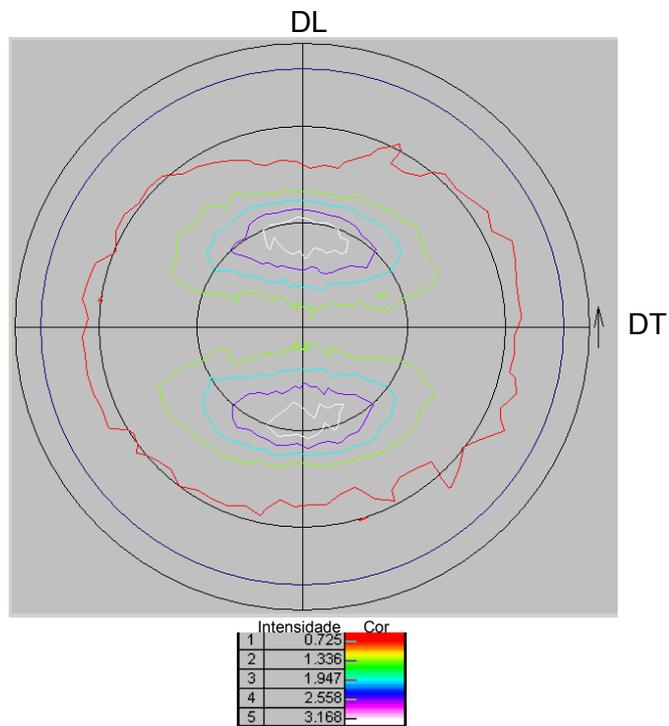


FIGURA 4.63 – Figura de pólo (111) da fase γ para a amostra A1.

DL

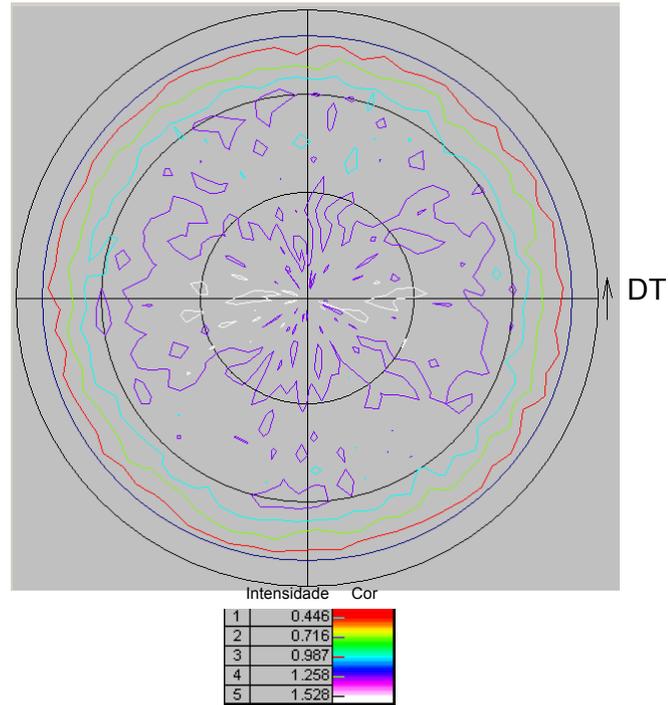


FIGURA 4.64 – Figura de pólo (200) da fase γ para a amostra A1.

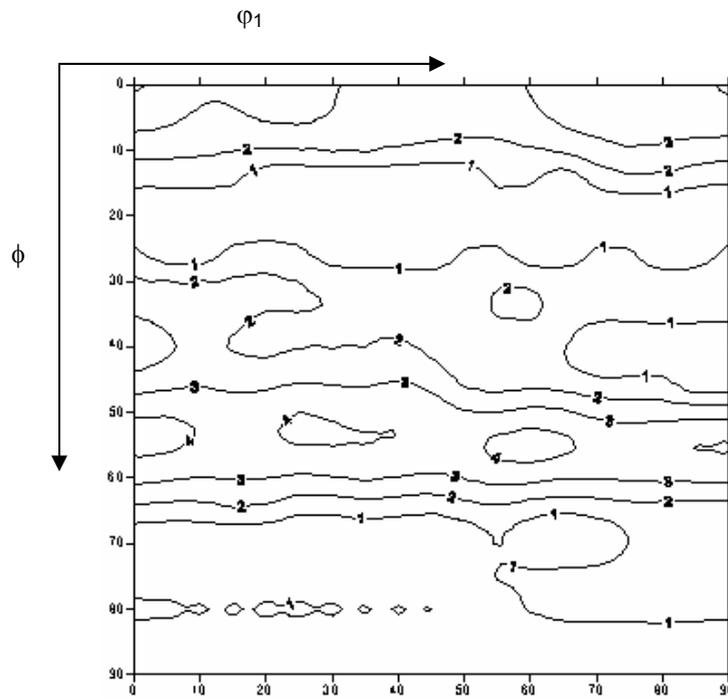


FIGURA 4.65 – Seção de FDOC ($\phi_2 = 45^\circ$) da fase α' para a amostra A1.

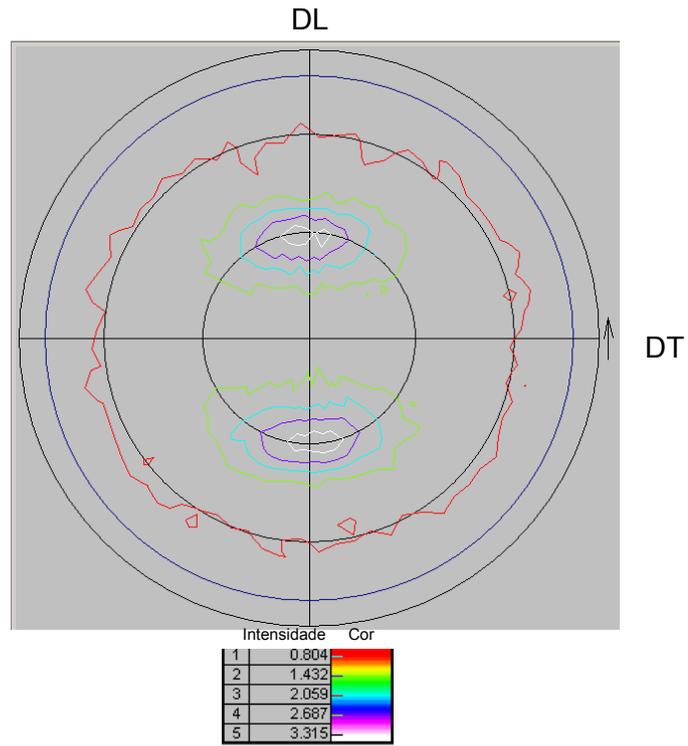


FIGURA 4.66 – Figura de pólo (111) da fase γ para a amostra A2.

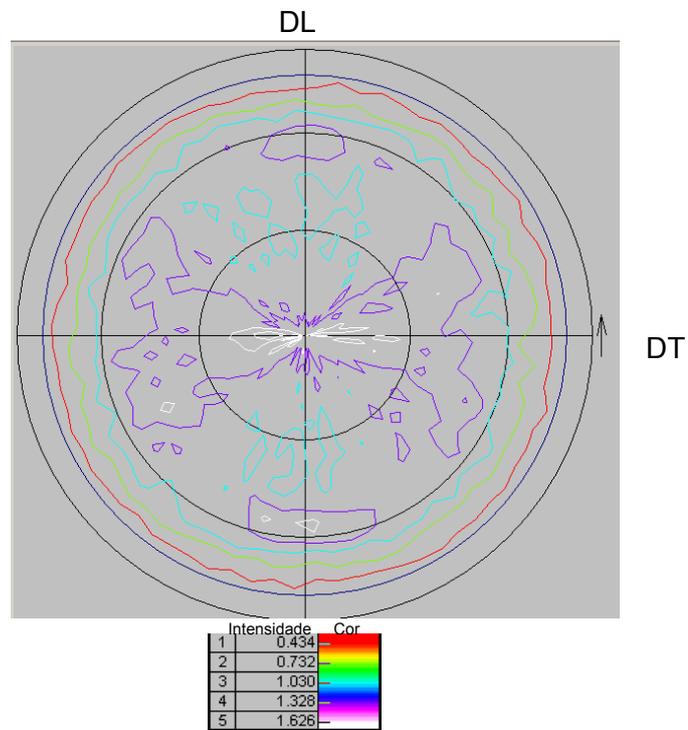


FIGURA 4.67 – Figura de pólo (200) da fase γ para a amostra A2.

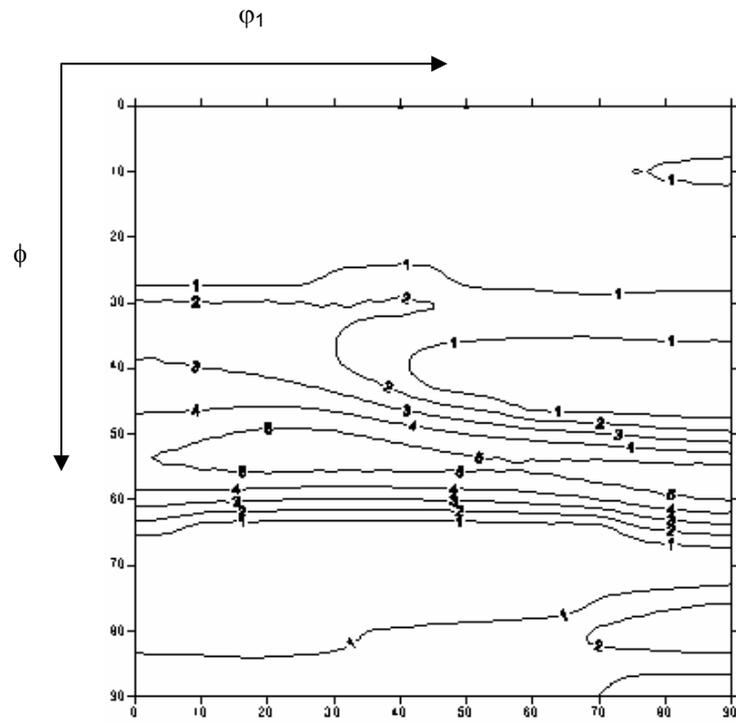


FIGURA 4.68 – Seção de FDOC ($\varphi_2 = 45^\circ$) da fase α' para a amostra A2.

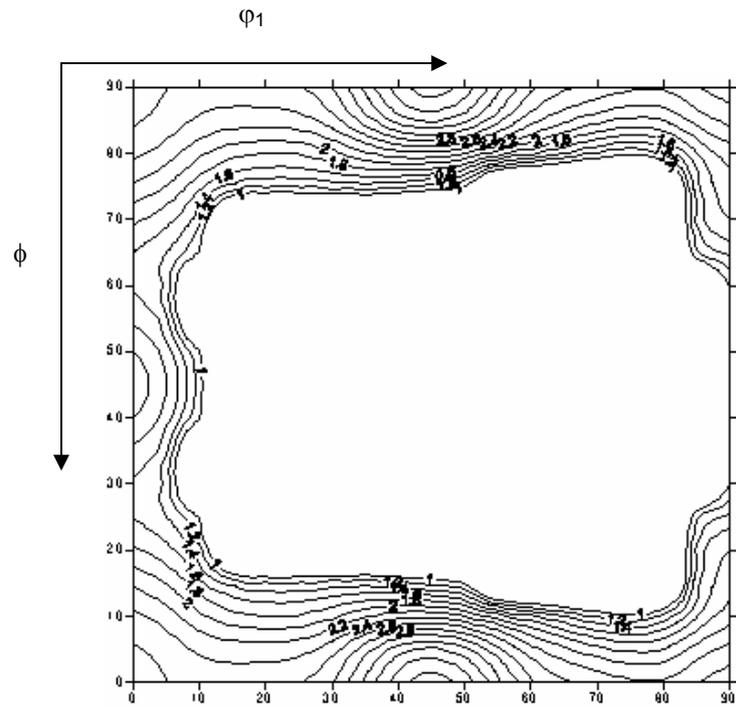


FIGURA 4.69 – Seção de FDOC ($\varphi_2 = 0^\circ$) da fase γ para a amostra B0.

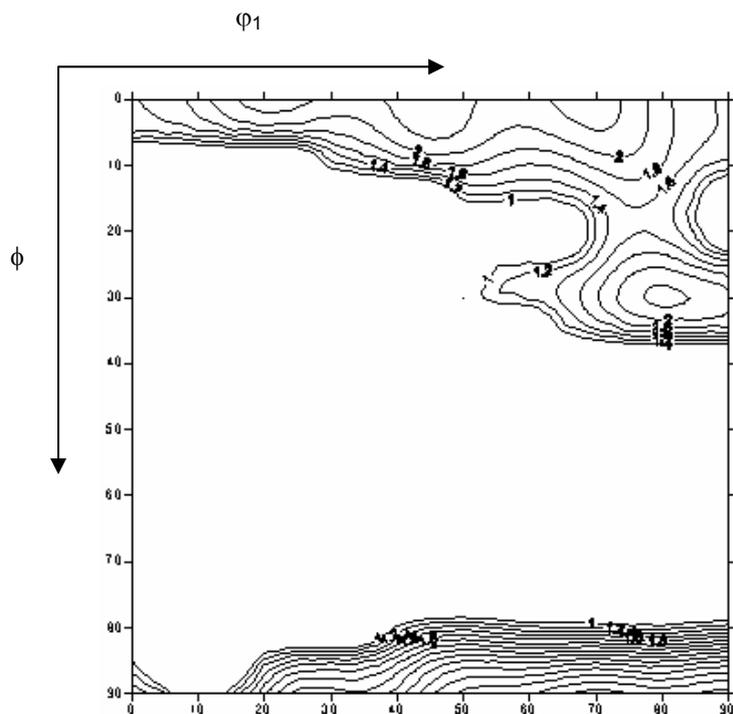


FIGURA 4.70 – Seção de FDOC ($\phi_2 = 45^\circ$) da fase γ para a amostra B0.

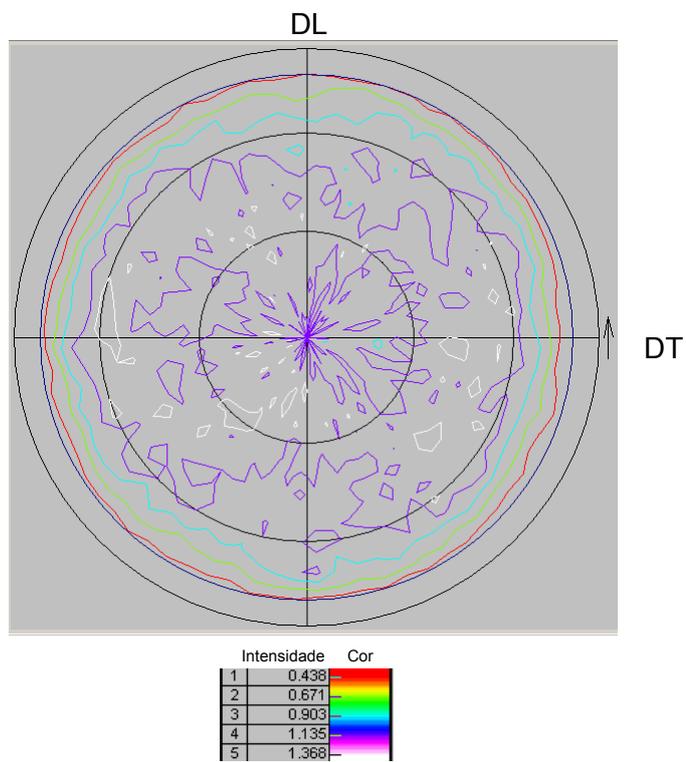


FIGURA 4.71 – Figura de pólo (110) da fase δ para a amostra B0.

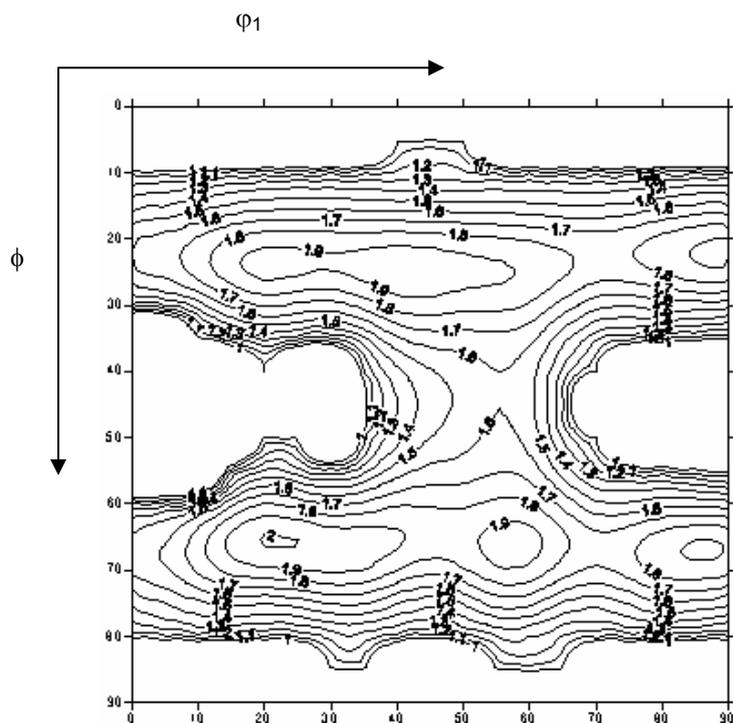


FIGURA 4.72 – Seção de FDOC ($\phi_2 = 0^\circ$) da fase γ para a amostra B1.

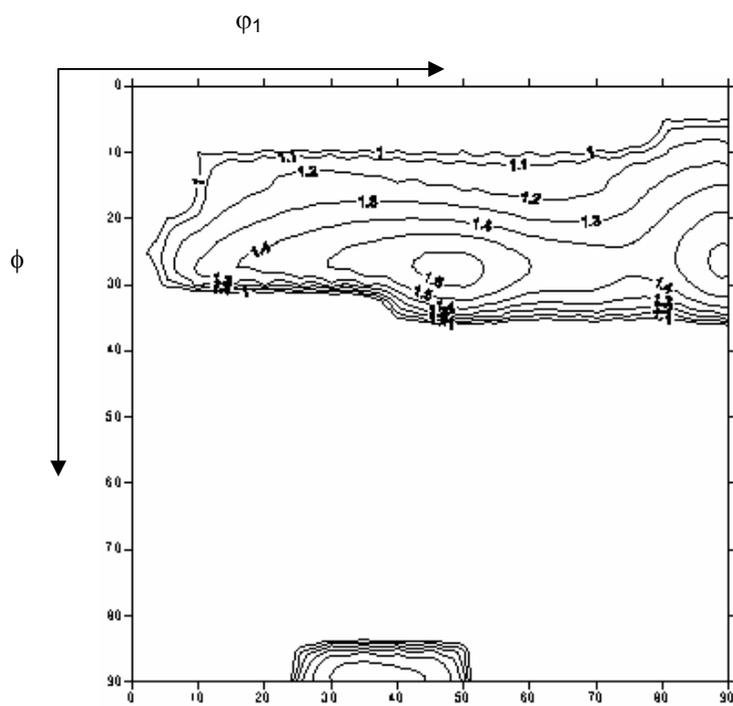


FIGURA 4.73 – Seção de FDOC ($\phi_2 = 45^\circ$) da fase γ para a amostra B1

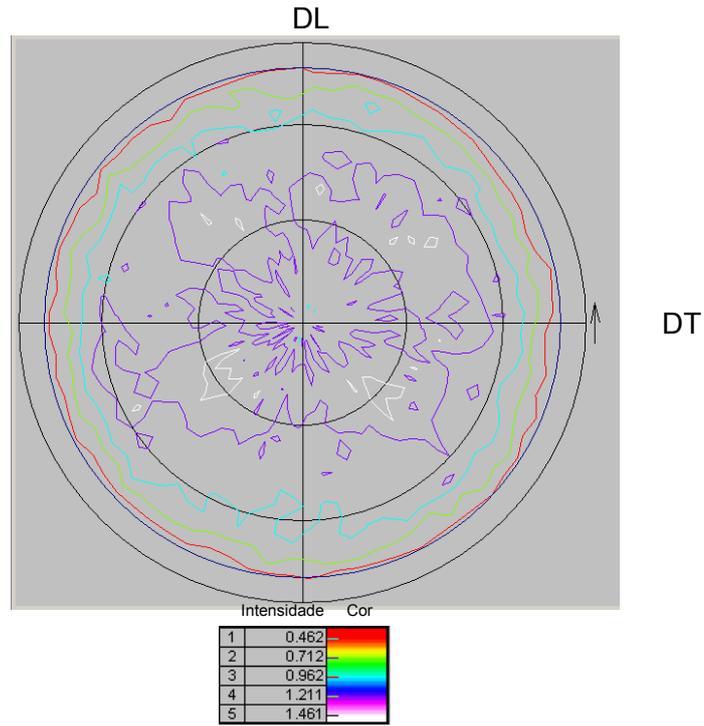


FIGURA 4.74 – Figura de pólo (110) da fase δ para a amostra B1.

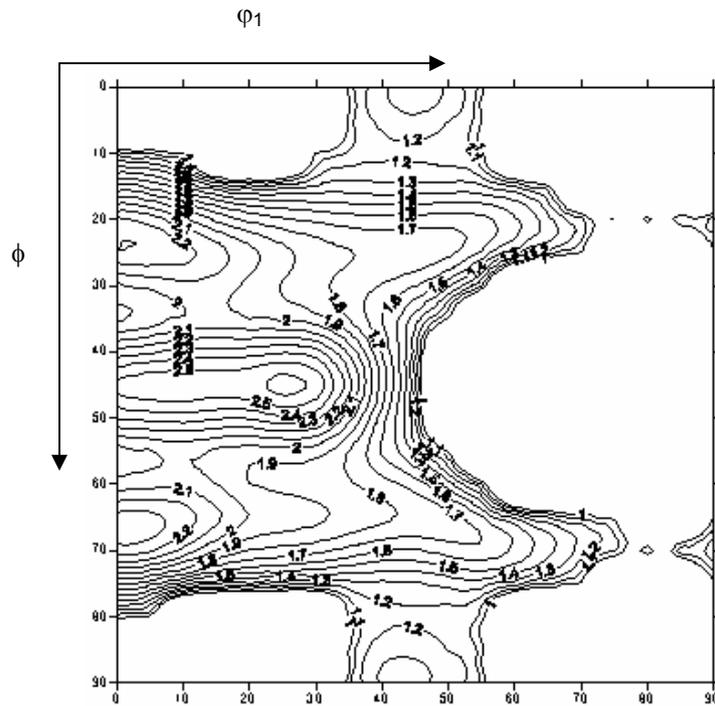


FIGURA 4.75 – Seção de FDOC ($\phi_2 = 0^\circ$) da fase γ para a amostra B2.

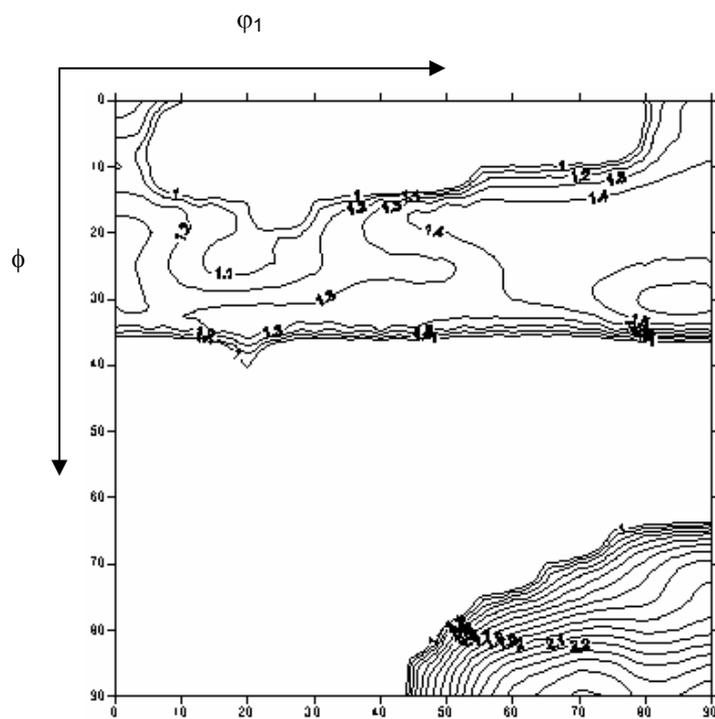


FIGURA 4.76 – Seção de FDOC ($\phi_2 = 45^\circ$) da fase γ para a amostra B2.

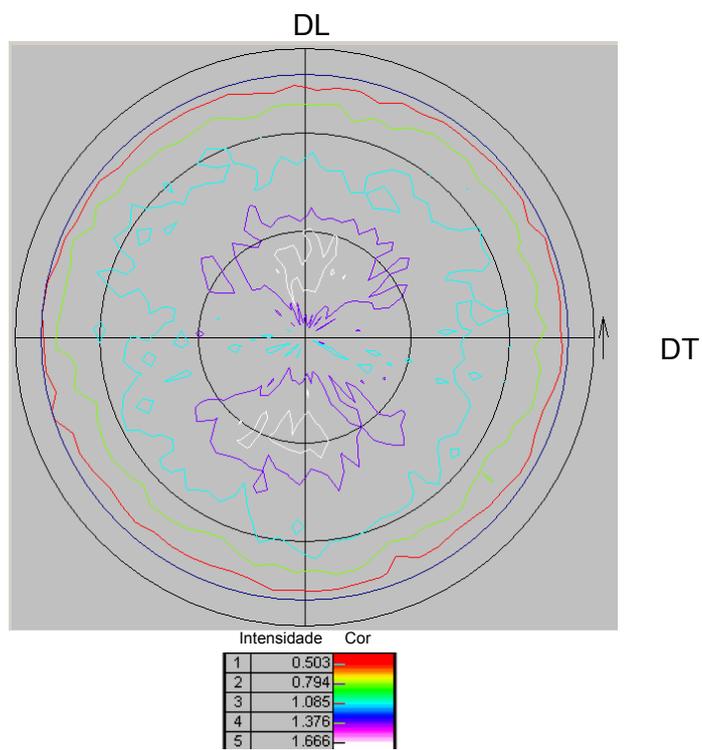


FIGURA 4.77 – Figura de pólo (110) da fase δ para a amostra B2

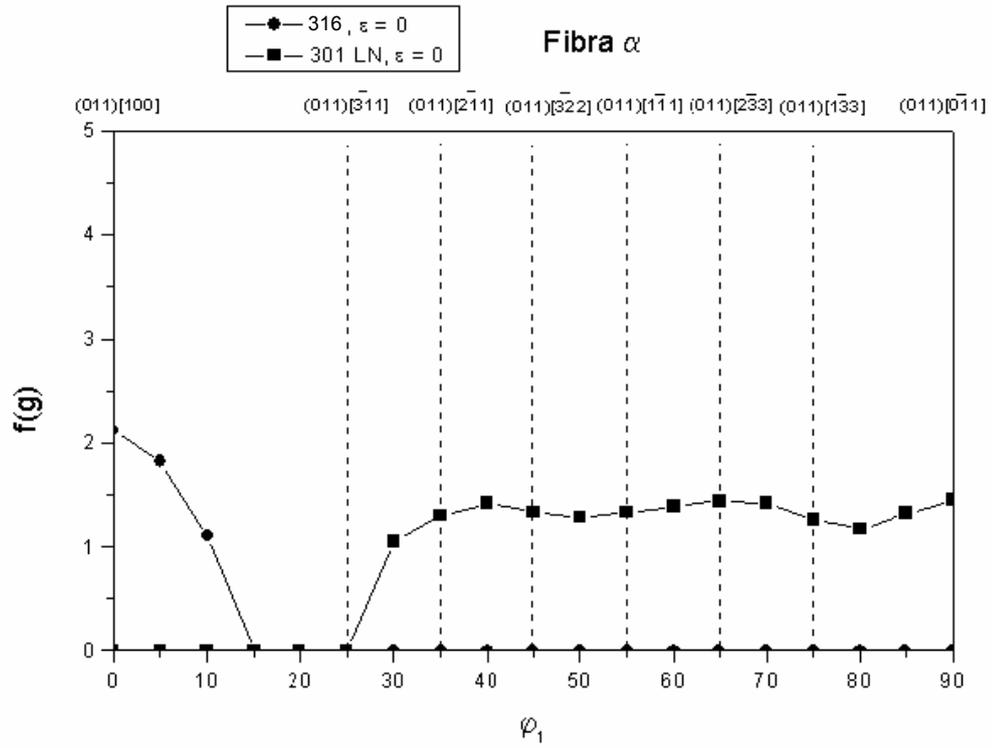


FIGURA 4.78 – Fibras α pertinentes às seções de FDOC da austenita nas amostras A0 e B0.

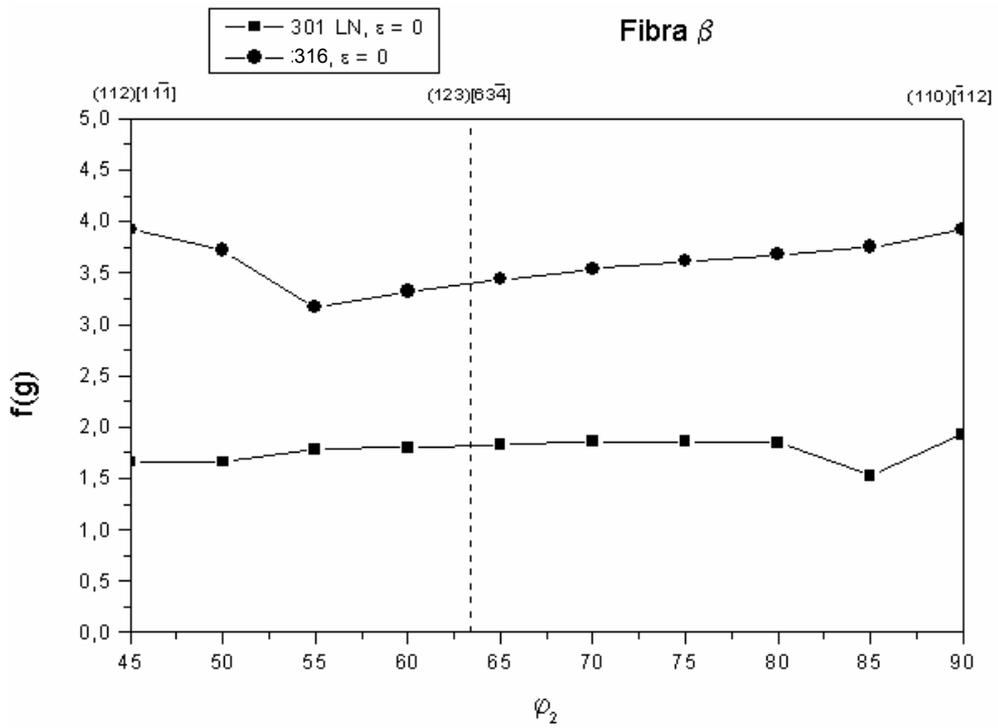


FIGURA 4.79 – Fibras β pertinentes às seções de FDOC da austenita nas amostras A0 e B0.

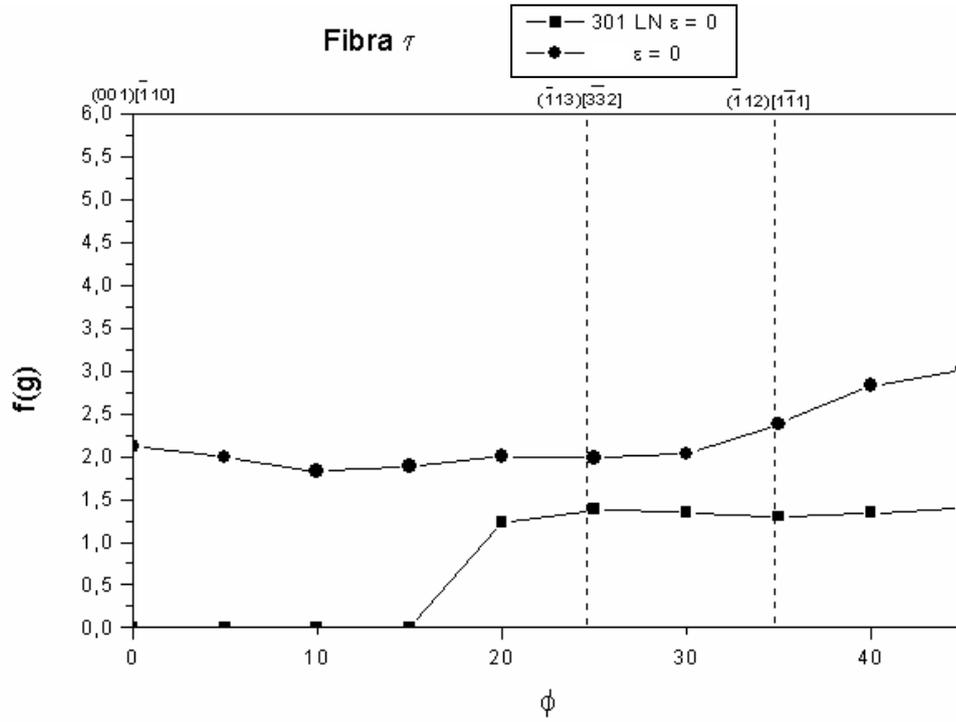


FIGURA 4.80– Fibras τ pertinentes às seções de FDOC da austenita nas amostras A0 e B0.

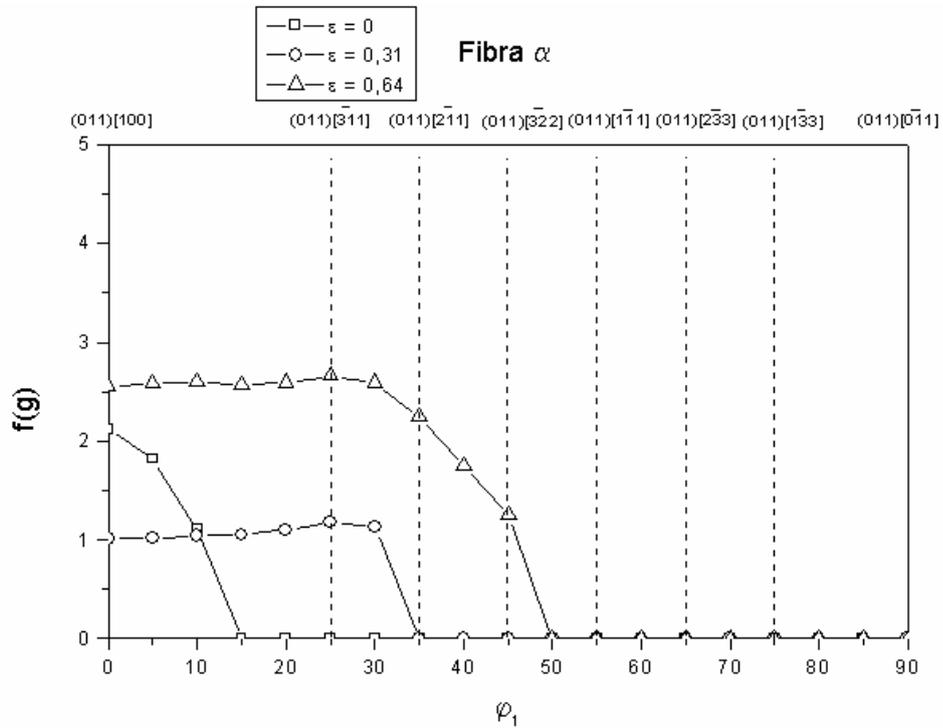


FIGURA 4.81– Fibras α pertinentes às seções de FDOC da austenita nas amostras B0, B1 e B2.

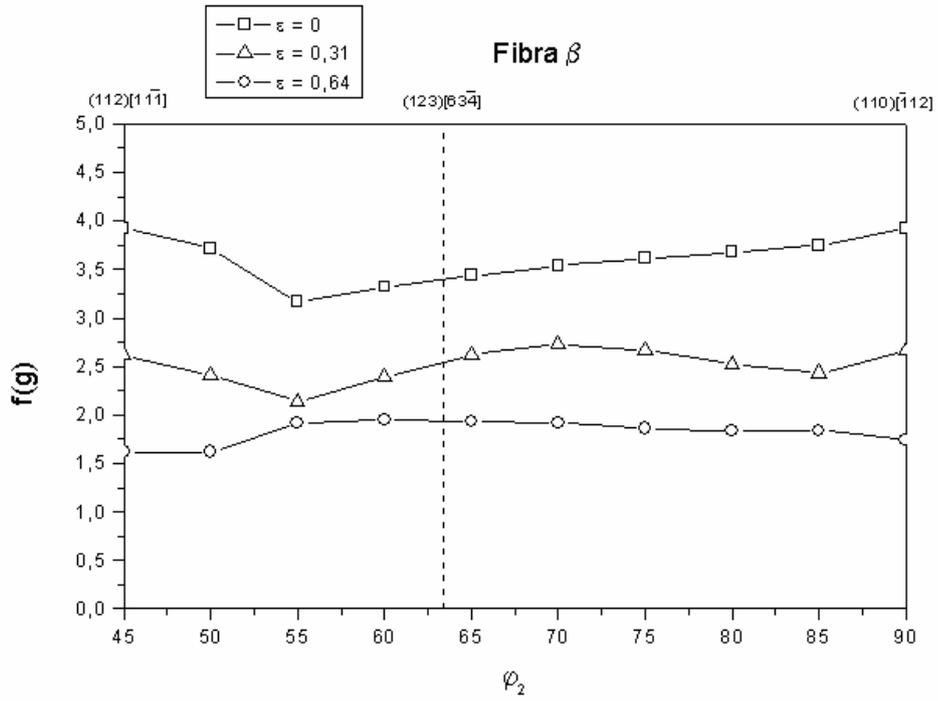


FIGURA 4.82– Fibras β pertinentes às seções de FDOC da austenita nas amostras B0, B1 e B2.

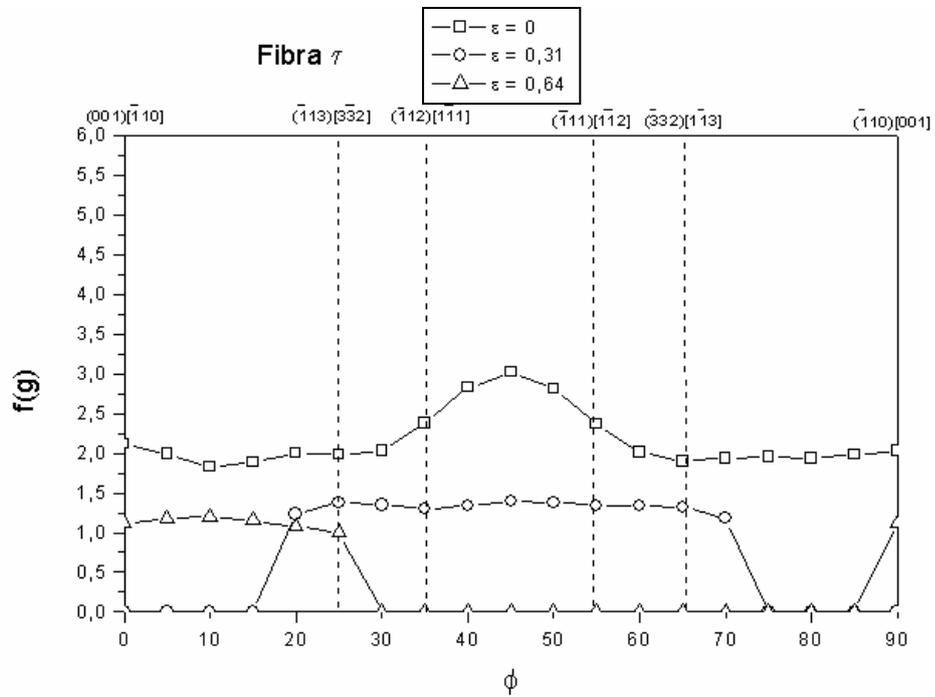


FIGURA 4.83– Fibras τ pertinentes às seções de FDOC da austenita nas amostras B0, B1 e B2.

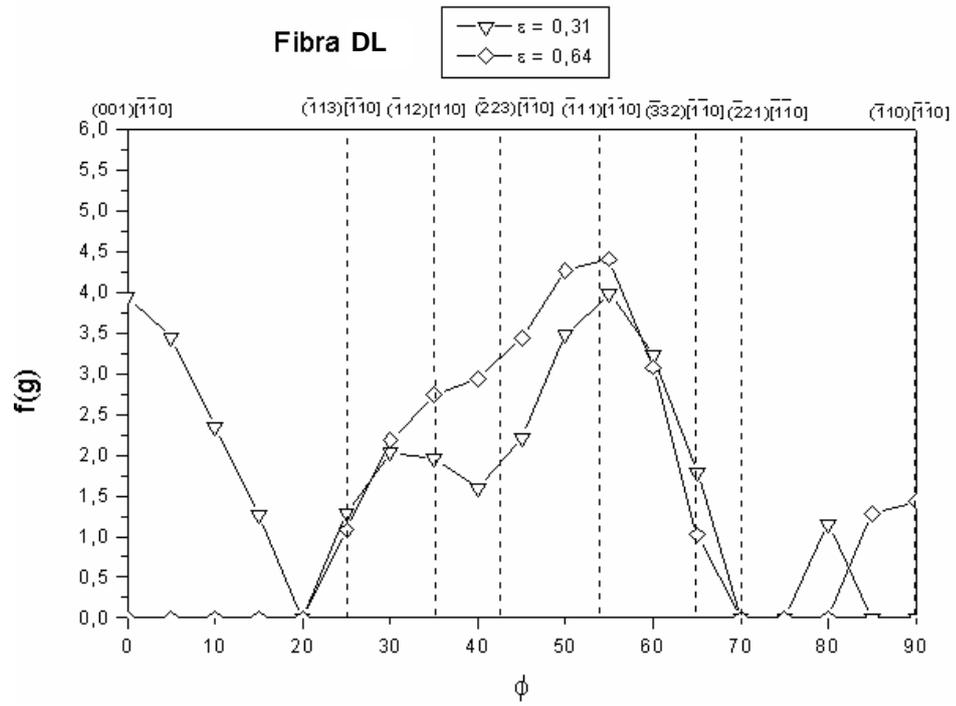


FIGURA 4.84– Fibras DL pertinentes às seções de FDOC da martensita α' nas amostras A1 e A2.

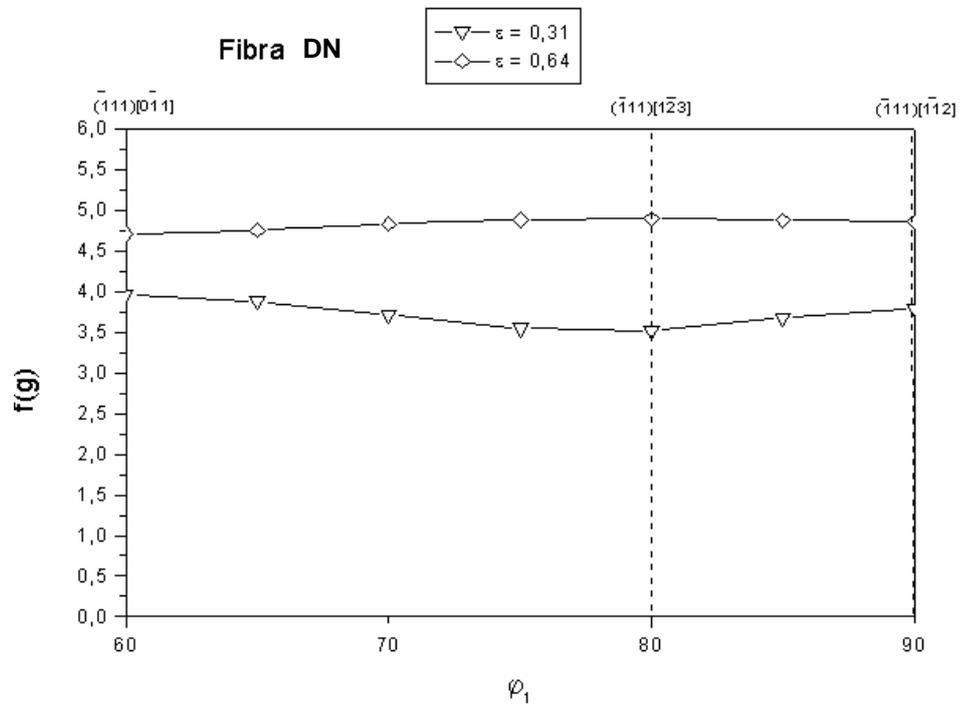


FIGURA 4.85 – Fibras DN pertinentes às seções de FDOC da martensita α' nas amostras A1 e A2.

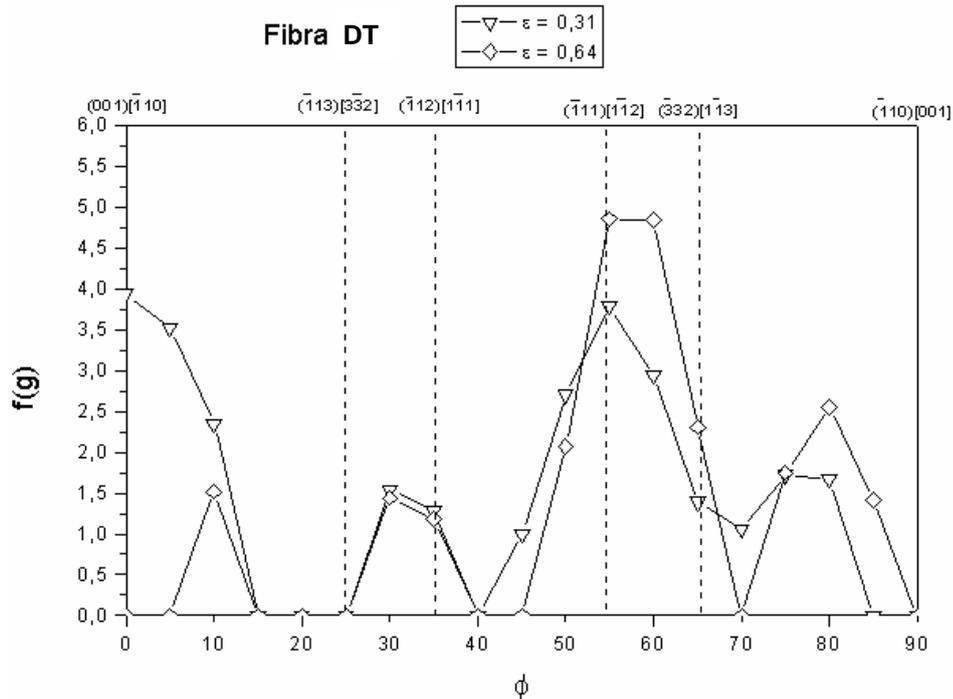


FIGURA 4.86– Fibras DT pertinentes às seções de FDOC da martensita α' nas amostras A1 e A2.

A observação das seções de FDOCs e fibras para o caso das amostras A0 e B0 – figuras 4.60, 4.61, 4.69, 4.70 e 4.78 a 4.80 (fase γ) e figuras 4.62 (fase α') e 4.71 (fase δ) – mostra que a textura de γ é de baixa intensidade e uniforme e parcial no caso das duas amostras. Ao se avaliar a textura inicial de γ nas amostras do aço A, vista nas figuras 4.60, 4.61, 4.63, 4.64, 4.66 e 4.67, é possível afirmar que, inicialmente, apenas as componentes $\{112\}\langle 111\rangle$, $\{123\}\langle 634\rangle$, $\{110\}\langle 112\rangle$, $\{110\}\langle 332\rangle$ e $\{113\}\langle 332\rangle$ estão presentes.

As componentes de γ na amostra A0 apresentam baixa intensidade (tabelas 4.4 e 4.5). Com a deformação de 0,31, as componentes mais intensas passam a ser $\{001\}\langle 110\rangle$ e $\{110\}\langle 111\rangle$ com aparecimento também das componentes $\{113\}\langle 110\rangle$ e $\{112\}\langle 110\rangle$. Ao se atingir o nível de deformação de 0,64, as componentes são ligeiramente fortalecidas, principalmente $\{123\}\langle 634\rangle$ e a componente $\{112\}\langle 111\rangle$ desaparece. A proporção de γ na amostra B0 é consideravelmente superior o que explica a mais alta intensidade de suas componentes. As fibras geradas pela textura inicial nos dois aços são também uniformes (figuras 4.78 a 4.80).

A comparação entre os resultados para as duas amostras conduz à hipótese de que a transformação induzida de γ para α' se dá principalmente às expensas principalmente das componentes da fibra β , supondo que a textura da amostra B0 é representativa da textura de γ durante o processamento do aço A na fábrica.

A evolução da textura para a fase α' – figuras 4.62, 4.65, 4.68 e 4.84 a 4.86 – nas amostras do aço A indica que a formação se deu inicialmente sem orientação preferencial perceptível dada a baixa intensidade das componentes (tabelas 4.4 e 4.5). A imposição de um nível de deformação de 0,31, provoca o fortalecimento da fibra DN que se apresenta uniforme, como mostra a figura 4.85, e das fibras DL e DT que se apresentam parciais (figuras 4.84 e 4.86). As componentes que mais se destacam são $\{111\}\langle 110\rangle$, $\{111\}\langle 112\rangle$, $\{111\}\langle 123\rangle$, $\{001\}\langle 110\rangle$ e, em menor intensidade, $\{223\}\langle 110\rangle$ e $\{112\}\langle 110\rangle$ (tabelas 4.4 e 4.5). O acréscimo de deformação provoca o fortalecimento da fibra DN, ligeiro enfraquecimento das fibras RD e TD e desaparecimento da componente $\{001\}\langle 110\rangle$.

Considerando a evolução da textura de γ nas amostras do aço B – figuras 4.69, 4.70, 4.72, 4.73, 4.75, 4.76 e 4.81 e 4.83 – é visível que a deformação provoca um enfraquecimento generalizado de todas as fibras à exceção da fibra α parcial que sofre um discreto reforço especificamente nas variantes da componente cubo rotacionado (011)[100]. As componentes que mais se destacam na amostra B0 são $\{112\}\langle 111\rangle$, $\{123\}\langle 634\rangle$, $\{110\}\langle 112\rangle$ e $\{011\}\langle 110\rangle$. Todas as fibras são uniformes e a fibra α é parcial. Na amostra B1, variantes de $\{011\}\langle 110\rangle$ desaparecem. Na amostra B2, estas variantes reaparecem, mas as demais componentes da fibra τ desaparecem.

A avaliação da textura de δ nas amostras do aço B – figuras 4.71, 4.74 e 4.77 – revela que da condição inicial à de maior deformação não há alteração significativa em termos de componentes e suas intensidades, como esperado. As componentes detectadas são $\{011\}\langle 110\rangle$, $\{111\}\langle 112\rangle$ e $\{112\}\langle 110\rangle$.

Ao se comparar a textura das fases α' e γ para as amostras do aço A, vê-se que o aumento de intensidade de $\{001\}\langle 110\rangle$ e $\{332\}\langle 113\rangle$ em α' é acompanhado por leve redução de $\{110\}\langle 112\rangle$ em γ , componente que, segundo a relação de Kurdjumov-Sachs (K-S), seria responsável pelo surgimento destas orientações.¹⁰⁴ Entretanto, não ocorre redução das orientações $\{110\}\langle 111\rangle$, $\{112\}\langle 111\rangle$ nem de $\{123\}\langle 634\rangle$. O aumento da FV de α' a um nível de 50% foi apontado por KUMAR; MAHATO; BANDYOPADHYAY et al.¹³⁶ como responsável pela introdução de mudanças na textura de γ o que seria uma justificativa para o comportamento observado.

TABELA 4.4 – Intensidades de componentes de textura por fase para cada uma das amostras estudadas.

Fase	Exp.	{112}<111>	{123}<634>	{110}<112>	{110}<332>	{113}<332>	{110}<001>	{001}<110>	{110}<111>	{111}<112>	{113}<110>
γ	A0	1,75	2,00	1,75	1,5	1,5					
	A1	1,95	2,00	1,34				2,10	1,34	1,13	1,26
	A2		2,69	1,33				1,69	2,10	1,16	1,33
	B0	3,25	3,50	4,00	2,30	2,10		2,30		2,25	
	B1	2,10	2,60	2,75	1,50	1,00					1,00
	B2	1,60	2,00	1,75	1,30	2,50		1,30			2,50
α'	A0							1,24		1,24	0,73
	A1	1,25						4,00		4,00	1,25
	A2	1,10								5,00	1,20
δ	B0							1,14		1,14	1,14
	B1							1,21		1,21	1,21
	B2							0,79	0,79	0,79	0,79

TABELA 4.5 – Tabela complementar à tabela 4.4.

Fase	Exp.	{332}<113>	{110}<223>	{112}<110>	{223}<110>	{332}<110>	{110}<110>	{111}<110>	{111}<123>
γ	A0								
	A1			1,26					
	A2			1,33					
	B0	2,25							
	B1	1,50							
	B2		1,00						
α'	A0			0,93					
	A1	1,50		2,00	2,00	1,75	1,50	4,50	4,00
	A2	2,50		3,00	2,00	2,00	4,75	4,90	
δ	B0			1,14					
	B1			1,21					
	B2			0,79					

A tabela 4.6 apresenta os valores do fator de severidade de textura (FST) por fase para cada amostra analisada. Na amostra A0, ambas as fases têm textura pouco severa. A imposição de deformação provoca o aumento da FV de α' e, conseqüentemente, o aumento do FST. No caso do aço B, a introdução de deformação provoca a diminuição do FST e a redução de intensidade das componentes com surgimento de novas componentes seria indicativa de uma tendência a aleatoriedade de textura.

TABELA 4.6 – Valores de FST para as fases de todas as amostras.

Experiência	γ	α'	δ
A0	0,46	0,49	
A1		1,11	
A2		1,07	
B0	0,86		
B1	0,55		
B2	0,69		

4.5 – Ensaio de microdureza (EMD)

A tabela 4.7 resume os valores de microdureza medidos para todas as amostras analisadas. O fato de haver martensita α' nas amostras do aço A e de esta fase estar ausente nas amostras do aço B explica a diferença de dureza entre as amostras destes aços quando comparados os valores para o mesmo nível de deformação. A imposição de deformação associada a um discutível aumento na fração de α' seriam as razões para o considerável incremento no valor de dureza que ocorreu da amostra A0 para a A1. De A1 para A2, o incremento é mais discreto e mais possivelmente devido à deformação e geração de discordâncias o que poderia sugerir uma certa estabilização da FV de α' ou esgotamento de sua capacidade de encruamento. No caso do aço B, a razão para o acréscimo de microdureza consiste no encruamento sofrido pela fase γ como já detectado nas análises de microscopia.

TABELA 4.7 – Valores de microdureza para todas as amostras.

Experiência	HV
A0	253
A1	432
A2	475
B0	192
B1	335
B2	377

4.6 – Ensaio de histerese magnética (EHM)

Os parâmetros obtidos após EHM são apresentados na tabela 4.8. As figuras 4.87 a 4.101 representam as curvas de histerese magnética (HM) medidas para todas as amostras. No caso do aço A, houve um aumento considerável do valor de magnetização de saturação mássica (σ_s), remanência (B_r), indução de saturação (B_s) e da relação de quadratura magnética (B_r/B_s) com o nível de deformação. Isto confirma que é o aumento da FV de α' que provoca estes efeitos. Concomitantemente, há uma redução dos campos coercivos efetivos (MH_c) e (BH_c) (tabela 4.8 e figura 4.102). Não foi possível determinar a FV de α' visto que as medições realizadas não estão incluídas na escala de σ_s normalmente empregada.^{137, 138}

TABELA 4.8 – Valores dos parâmetros de EHM para todas as amostras.

Experiência	σ_s (Am²/kg)	B_s (10⁻² T)	B_r (10⁻² T)	B_r/B_s	MH_c (kA/m)	BH_c (kA/m)	(BH)_{máx} (AT/m)
A0	3,6	2,9	1,0	0,34	10,0	4,5	10,42
A1	138,0	101,2	65,2	0,64	3,7	3,8	31,80
A2	196,5	141,7	87,6	0,62	2,7	2,7	
B0	1,2	0,8	0,3	0,34	8,7	1,3	
B1	7,8	4,3	1,8	0,41	5,4	3,2	33,40
B2	21,5	16,3	7,0	0,43	3,6	3,2	142,26

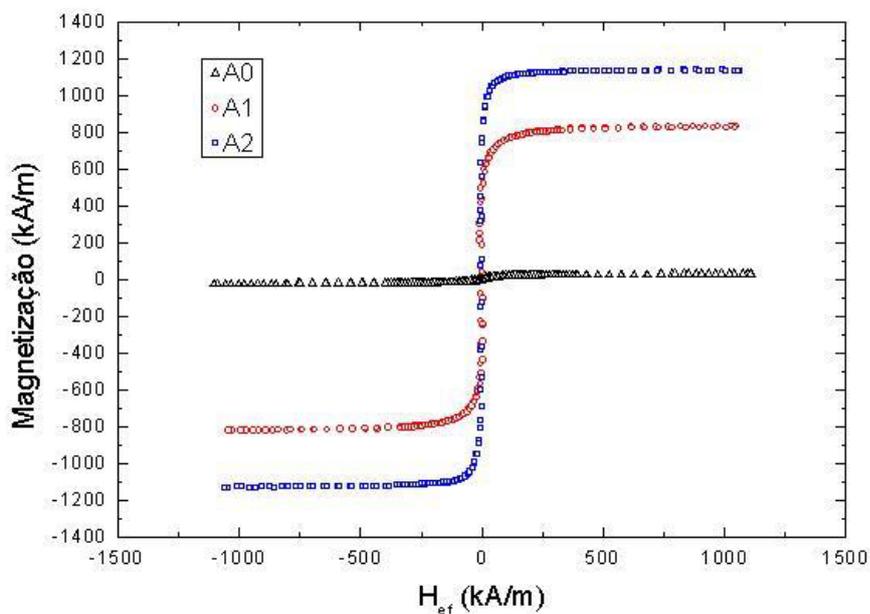


FIGURA 4.87 – Gráfico comparativo das curvas de histerese magnética HM para as amostras do aço A quanto aos valores de magnetização (M).

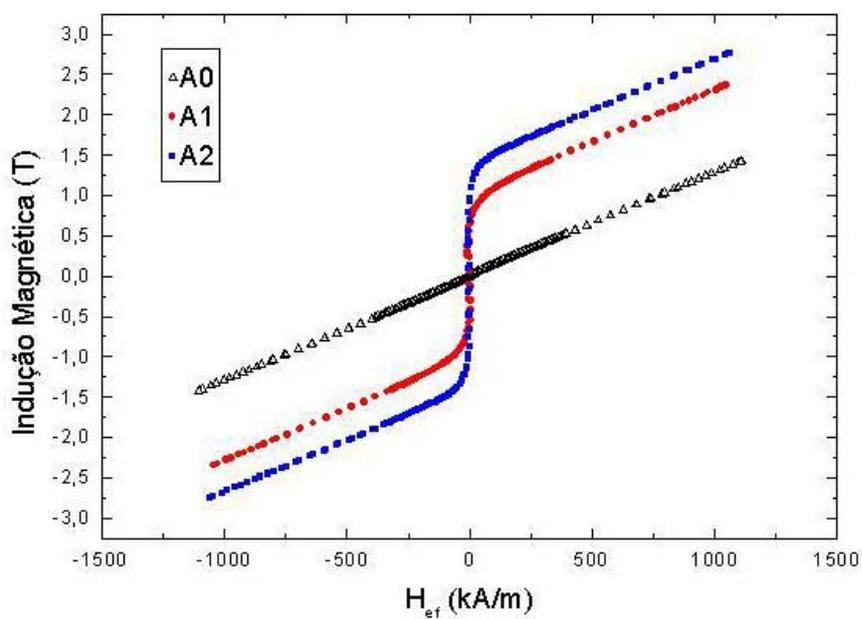


FIGURA 4.88 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras do aço A quanto aos valores de indução magnética (Bm).

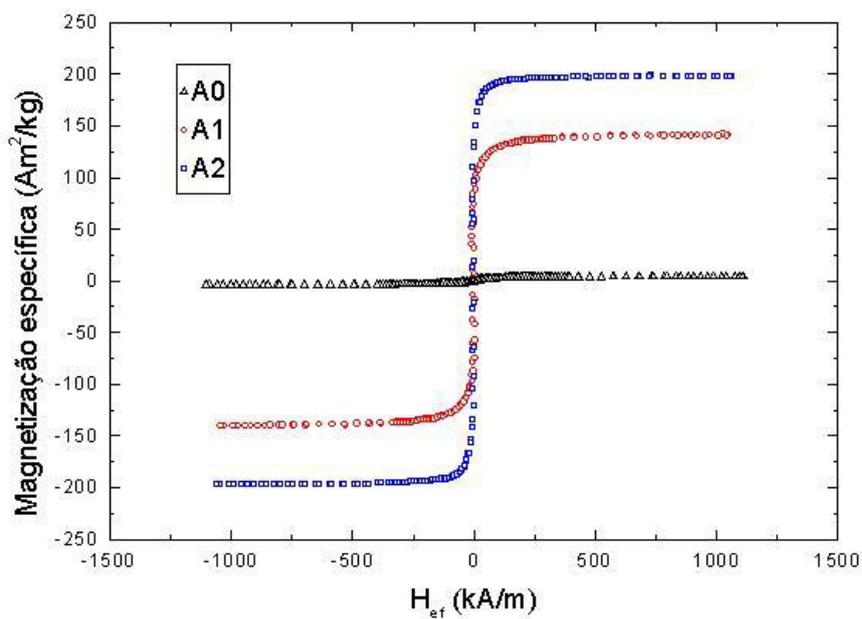


FIGURA 4.89 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras do aço A quanto aos valores de magnetização específica.

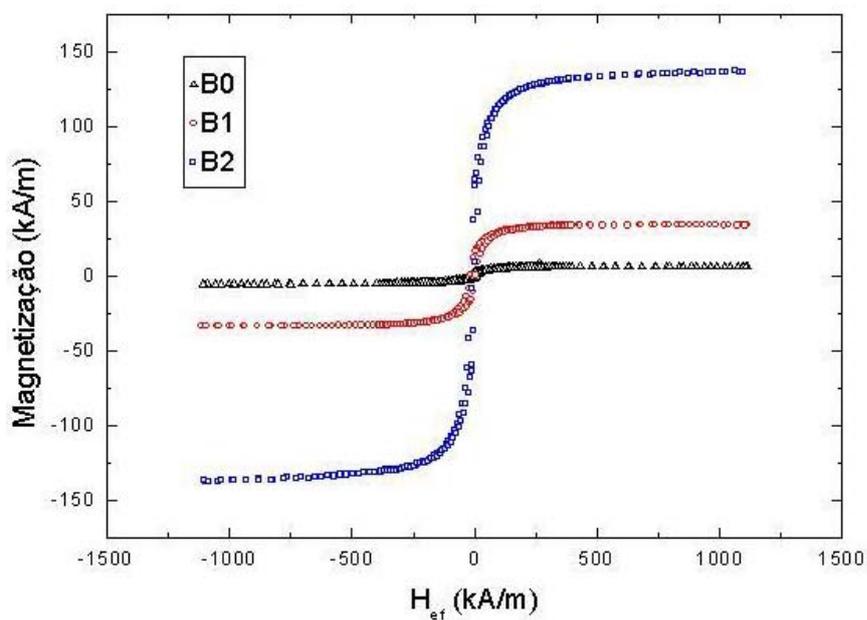


FIGURA 4.90 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras do aço B quanto aos valores de M.

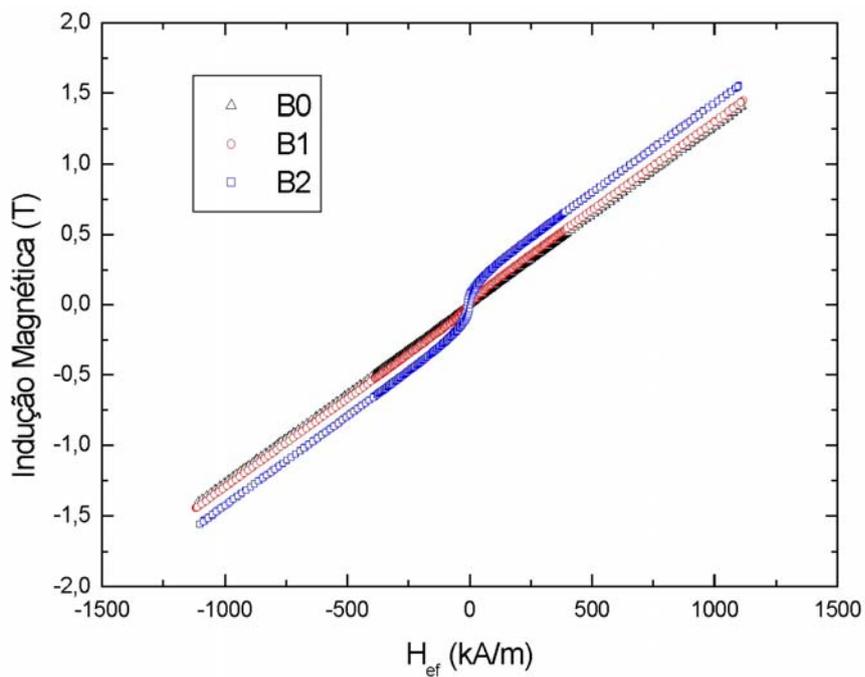


FIGURA 4.91 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras do aço B quanto aos valores de B_m .

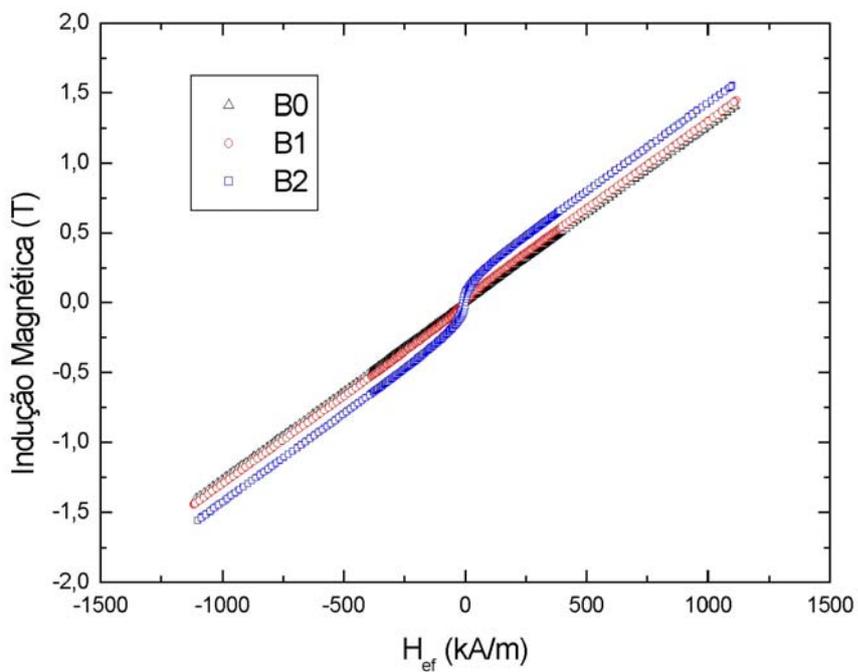


FIGURA 4.92 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras do aço B quanto aos valores de magnetização específica.

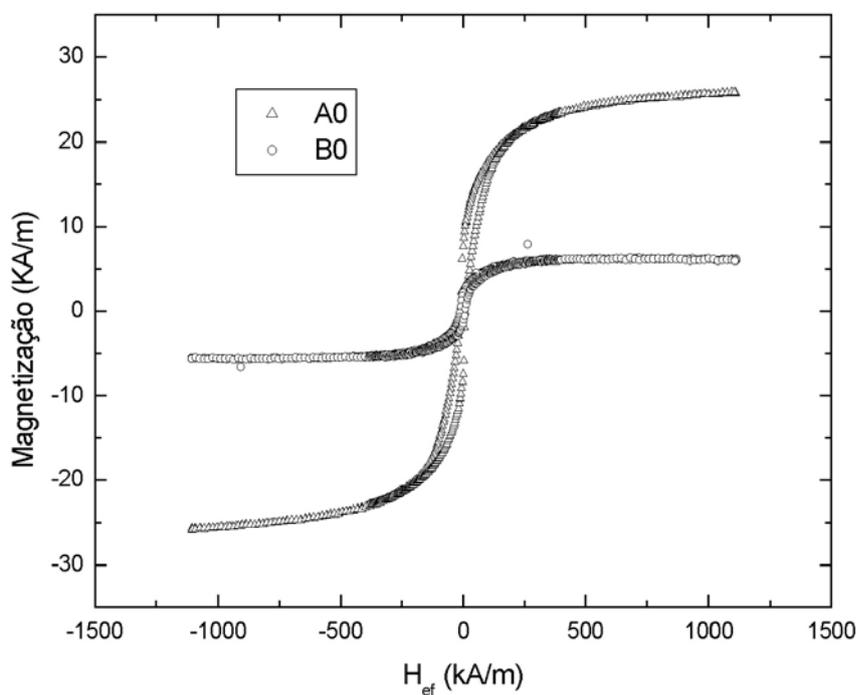


FIGURA 4.93 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras A0 e B0 quanto aos valores de M.

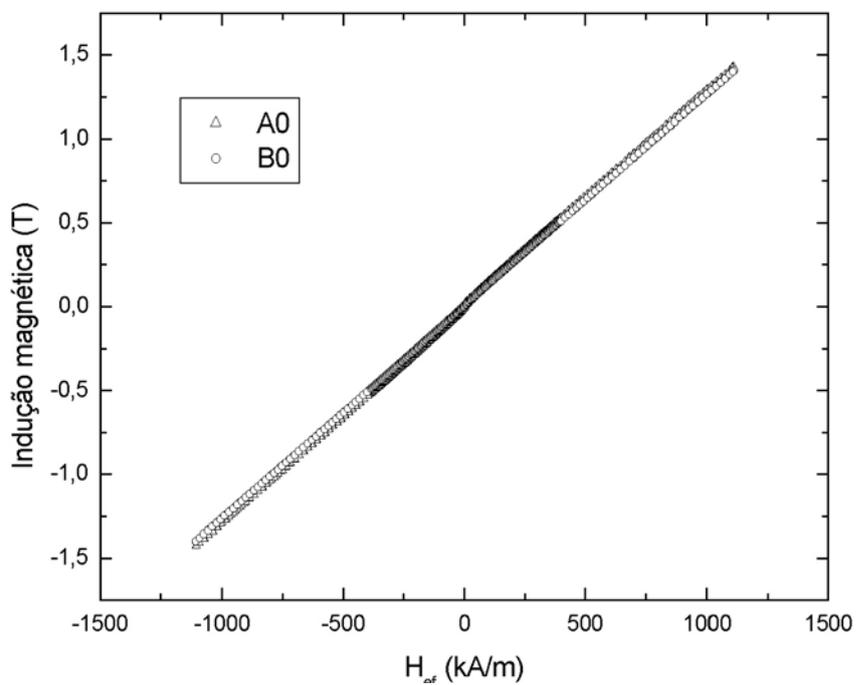


FIGURA 4.94 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras A0 e B0 quanto aos valores de B_m .

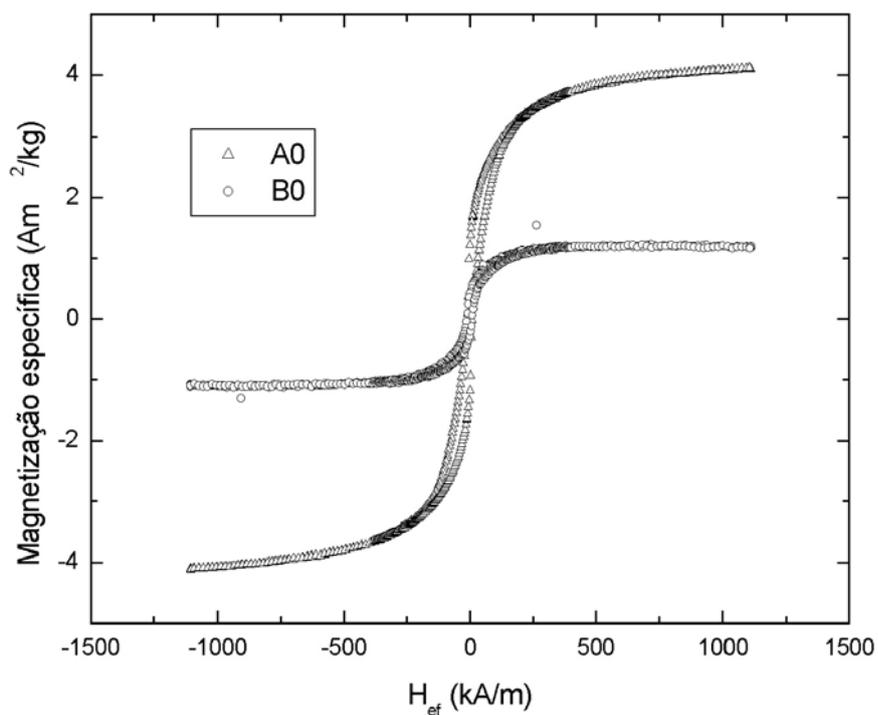


FIGURA 4.95 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras A0 e B0 quanto aos valores de magnetização específica.

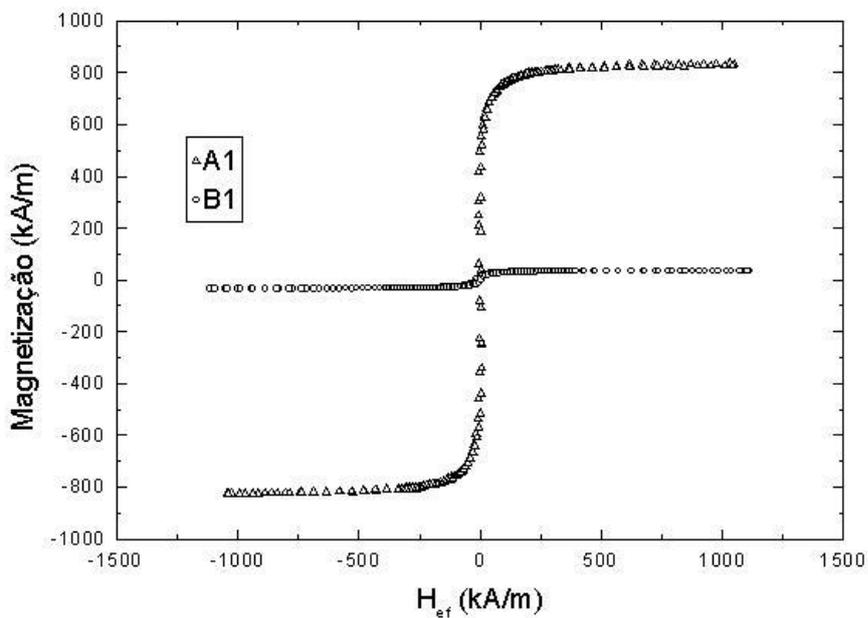


FIGURA 4.96 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras A1 e B1 quanto aos valores de M.

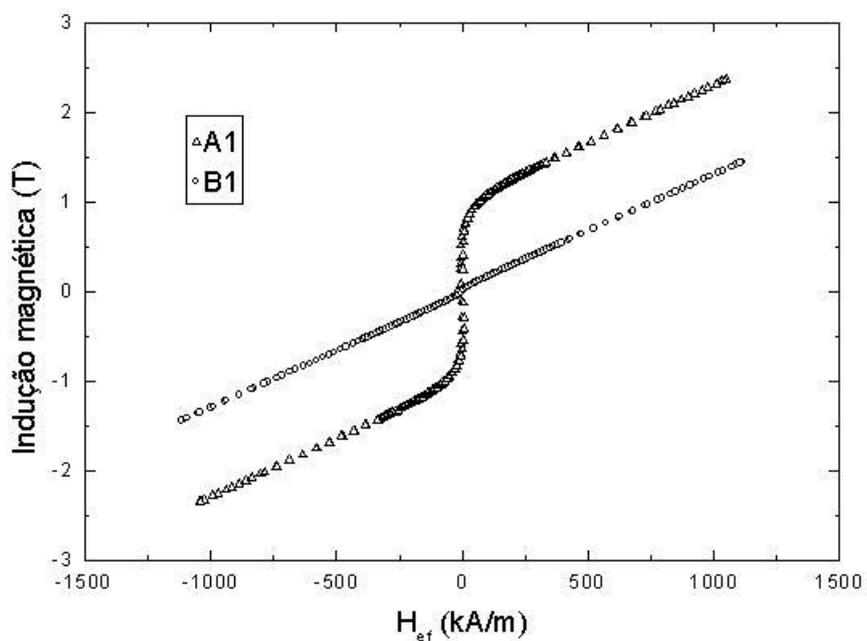


FIGURA 4.97 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras A1 e B1 quanto aos valores de B_m .

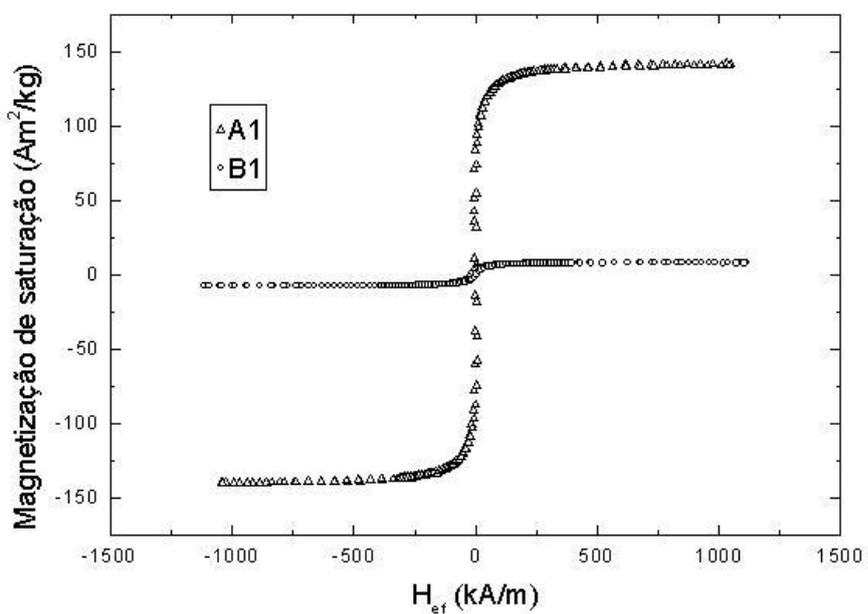


FIGURA 4.98 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras A1 e B1 quanto aos valores de magnetização específica.

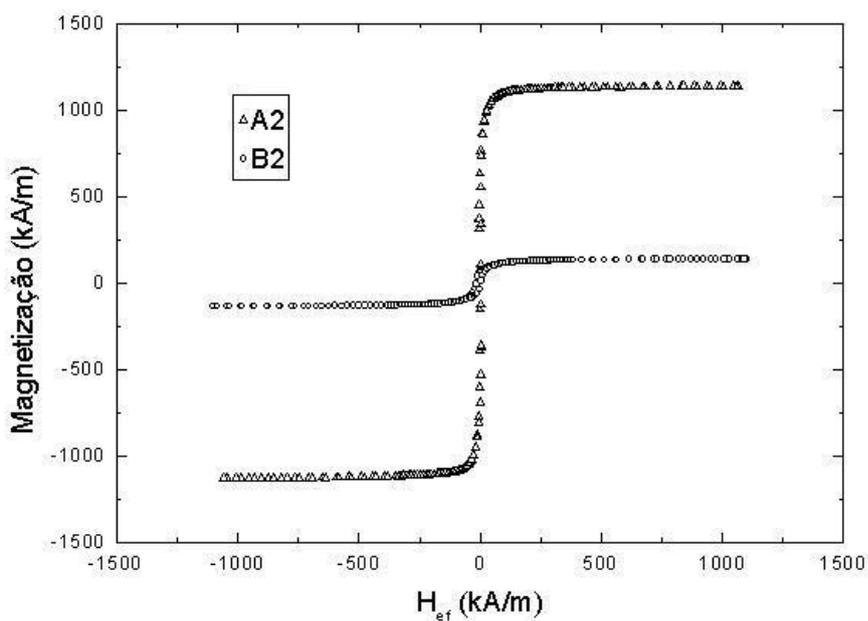


FIGURA 4.99 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras A2 e B2 quanto aos valores de M.

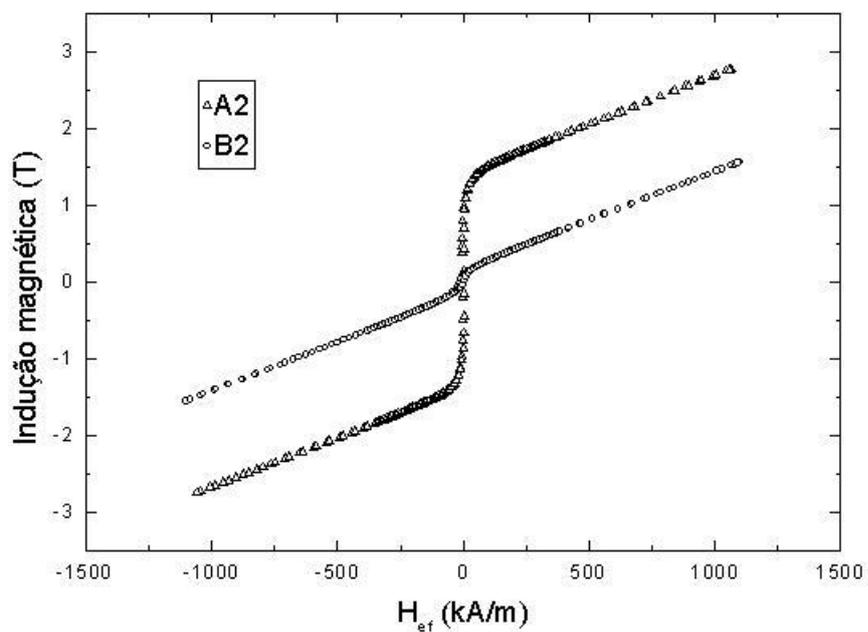


FIGURA 4.100 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras A2 e B2 quanto aos valores de B_m .

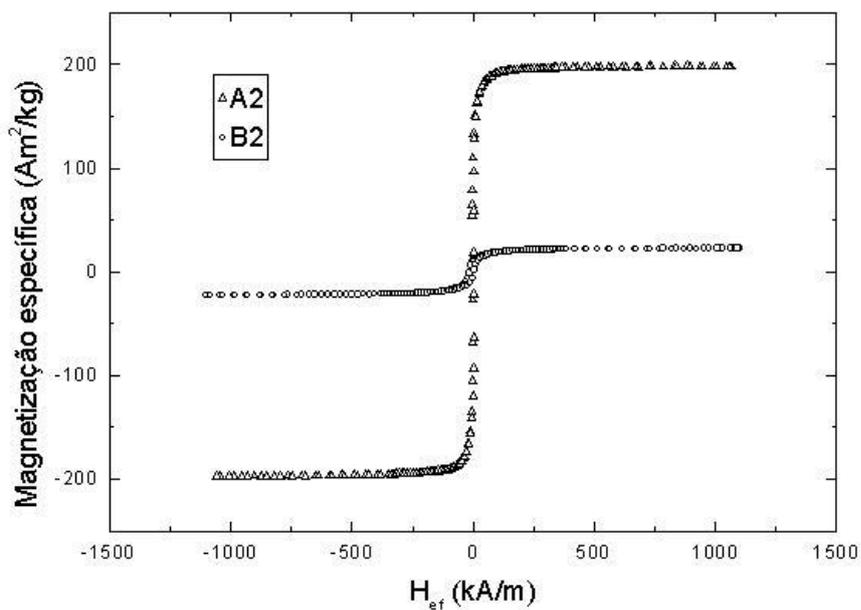


FIGURA 4.101 – Gráfico comparativo das curvas de HM para as amostras A2 e B2 quanto aos valores de magnetização específica.

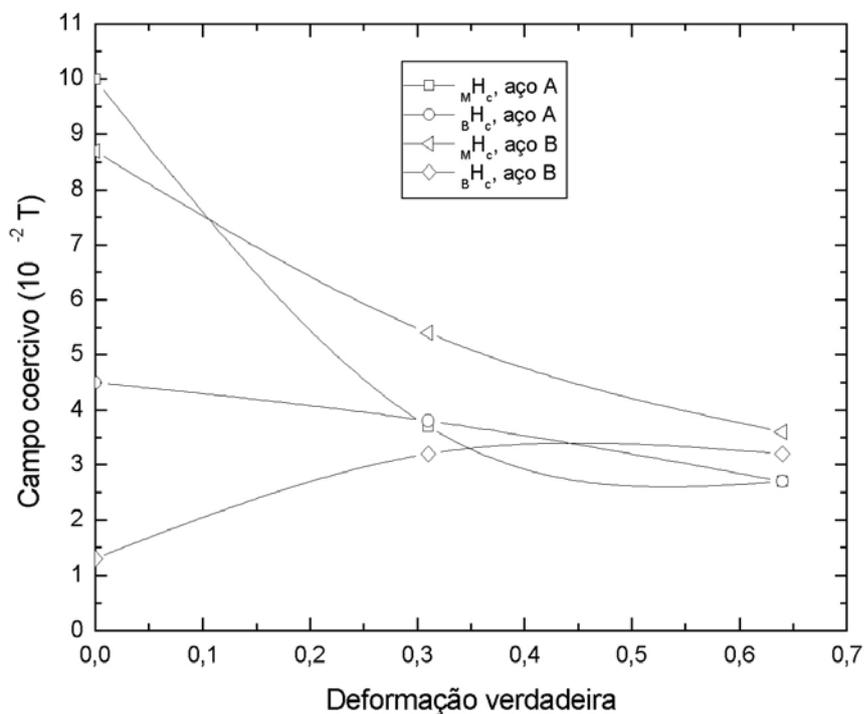


FIGURA 4.102 – Gráfico comparativo do comportamento de H_c com a deformação.

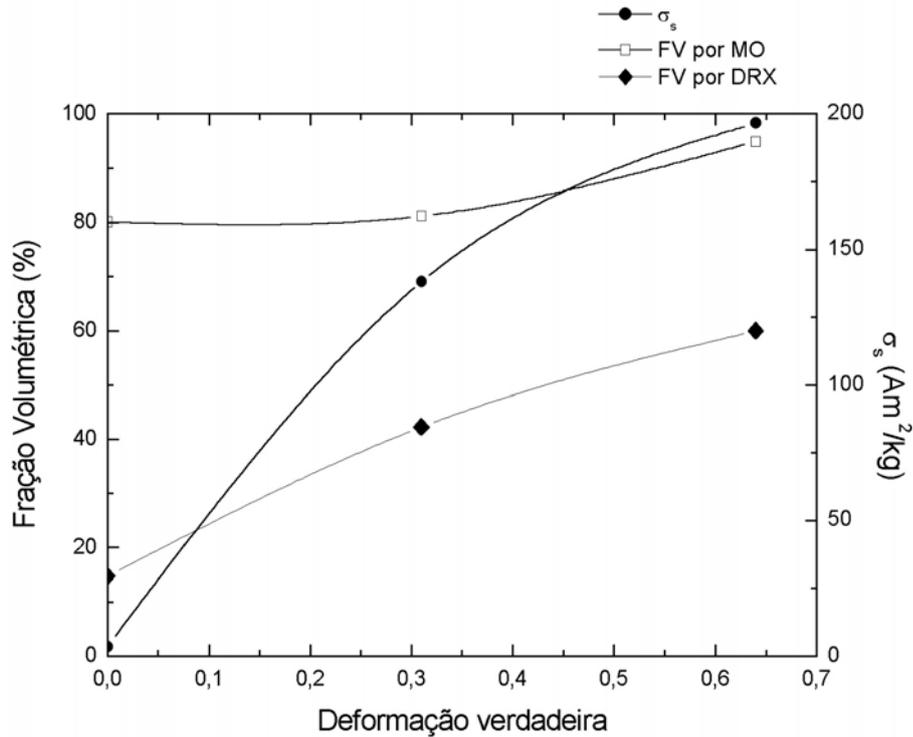


FIGURA 4.103 – Gráfico comparativo do comportamento das curvas de FV por MO, por DRX e dos valores de σ_s com a deformação para o aço A.

Os valores mais elevados de M_{H_c} e B_{H_c} para a amostra A0 e diferenças em σ_s com a deformação podem ser derivados de dois fatores: a FV de α' é de pouca monta; a textura do material como recebido do aço A é de baixa intensidade. O primeiro fator tem como contraposição os valores de FV determinados por MO e DRX (tabelas 4.1 e 4.2). Uma estimativa pode ser feita a partir da escala normalmente utilizada para σ_s ^{137, 138} indicando que FV seria 2,4%, valor muito abaixo daqueles determinados por análise quantitativa.

O segundo fator, apesar de refutado por CULLITY¹²¹, encontra suporte nos trabalhos de MITRA; SRIVASTAVA; DE et al.¹³⁹ e SAGAR; KUMAR; DOBMANN et al.¹⁴⁰ que realizaram experimentos por ruído eletromagnético de Barkhausen (REB) em amostras de aço AISI 304 deformadas a frio e encontraram uma boa correlação entre os parâmetros desta técnica e a textura por DRX chegando a produzir figuras de pólo magnéticas. Além disto, há, no processo de magnetização, um fator de anisotropia magnética influenciado pela textura cristalográfica do material o que pode restringir o movimento de domínios magnéticos.¹²¹

Com o prosseguimento da deformação e a produção de martensita α' , é esperado que o valor de σ_s aumente somado ao fato de que os resultados de textura demonstram um fortalecimento da fibra ε ($\langle 110 \rangle \parallel DT$). No caso do aço B, em todos os casos, não há um aumento considerável de σ_s com a deformação. As análises por microscopia e difratometria revelaram que a única fase ferromagnética detectada é a ferrita δ . Os valores crescentes de σ_s podem ser atribuídos à heterogeneidade da amostra dado o pequeno volume das amostras de EHM. TALONEN; ASPERGEN; HÄNNINEN¹³⁴, em sua análise magnética, afirmam que medidas mais confiáveis são obtidas por técnicas que envolvem a resposta de grandes volumes do material.

A tendência de queda nos valores de H_c com o incremento de deformação (figura 4.102) é típica de medidas realizadas com magnetômetro de ponta vibrante (MPV).^{141, 142} Entretanto, CULLITY¹²¹ argumenta que o MPV não é adequado para medidas de H_c . Quando os resultados são obtidos por métodos específicos de medida de H_c ou métodos de histerese não-destrutivos, o comportamento causado pela deformação é o contrário.^{139, 143 – 145}

MITRA; SRIVASTAVA; DE et al.¹³⁹ atribuem esta diferença à influência da FV, distribuição (distância entre aglomerados) e tamanho dos aglomerados de martensita α' na energia de anisotropia magnética que é diretamente proporcional a H_c .¹²¹ Em baixos níveis de deformação, cada um dos aglomerados deverá sofrer reorientação de domínios de forma que quanto maiores aglomerados e, por conseguinte, maior a energia de anisotropia magnética, mais H_c aumenta com a deformação.

Entretanto, este efeito pode atingir a saturação quando o nível de deformação se eleva e os aglomerados se tornam mais próximos. Se o tamanho do aglomerado não varia consideravelmente, a proximidade de outros aglomerados torna mais fácil a magnetização e, neste caso, o valor de H_c decresce com a deformação. Os valores de $BH_{m\acute{a}x}$ corroboram o fato de que os materiais estudados são magnetos macios. A figura 4.103 mostra que, para o aço A, a deformação provoca simultaneamente o aumento da FV seja medida por MO ou DRX e do valor de σ_s .

4.7 – Ensaio de corrosão (EC)

A tabela 4.9 resume os valores médios e desvios padrões obtidos para o percentual de pites presentes nas amostras após EC. Na tabela 4.10, estão os valores de perda de massa para as mesmas amostras. Nas figuras 4.104 a 4.109, são mostrados os histogramas de quantidade de pites por campo observado para todas as amostras. Nestas figuras, N representa o número de campos avaliados sobre a amostra.

TABELA 4.9 – Valores médios e desvios padrões da densidade de pites das amostras submetidas a EC.

Experiência	Densidade média (mm⁻²)	Desvio padrão (mm⁻²)
A0	4,7	0,63
A1	16,1	2,55
A2	33,5	5,30
B0	10,4	1,64
B1	16,1	2,55
B2	18,5	2,47

TABELA 4.10 – Valores de perda de massa das amostras submetidas a EC.

Experiência	Perda de massa (mg/cm²)
A0	0,29
A1	0,32
A2	0,42
B0	0,19
B1	0,19
B2	0,28

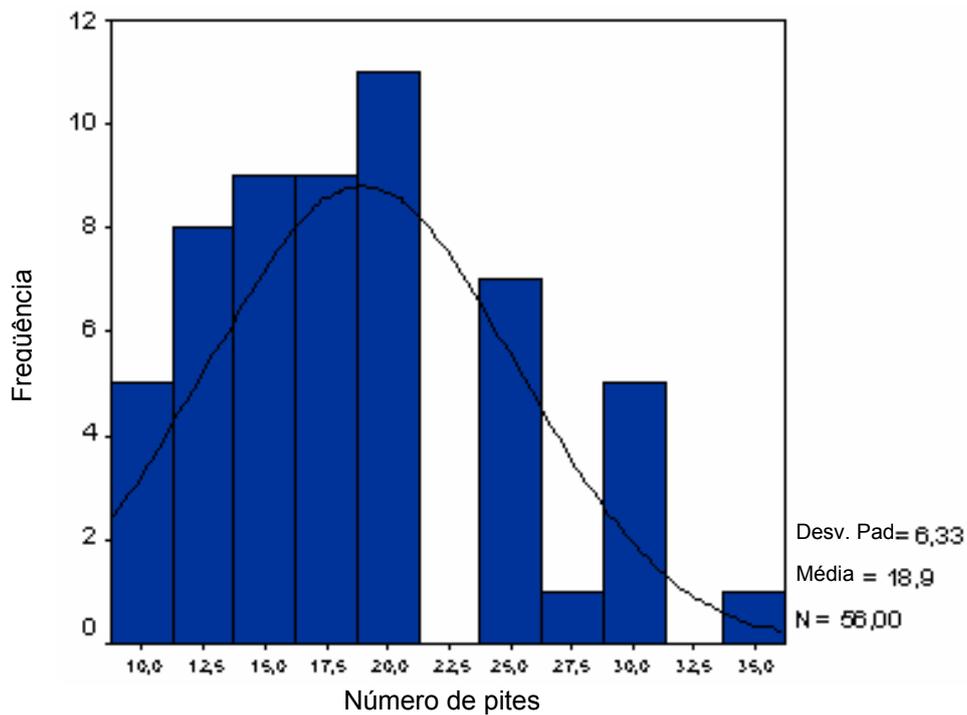


FIGURA 4.104 – Histograma do número de pites por campo analisado após EC para a amostra A0.

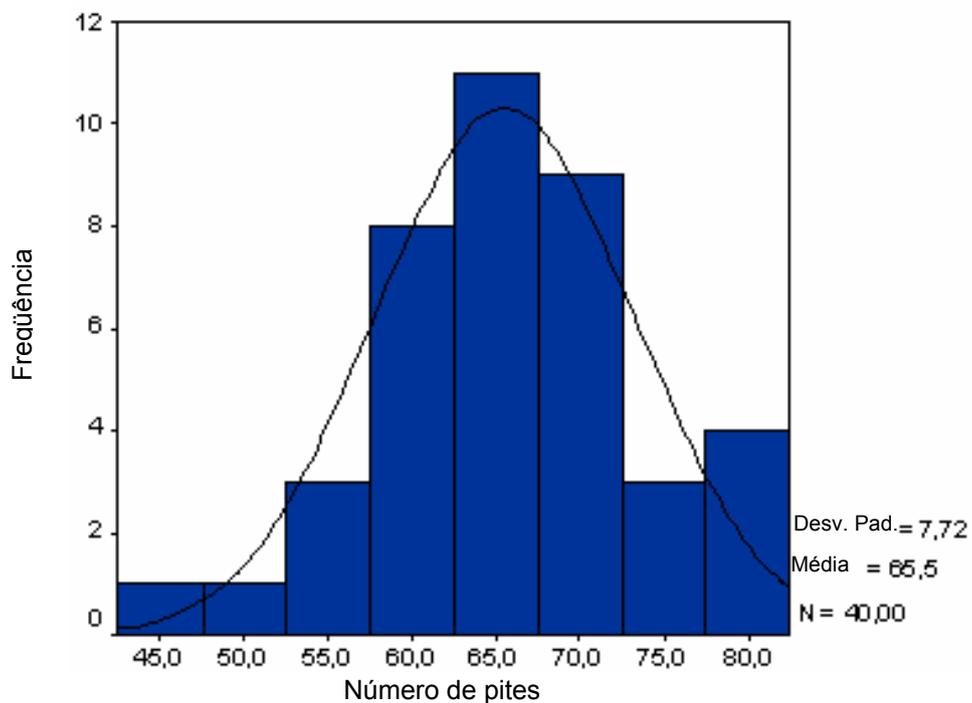


FIGURA 4.105 – Histograma do número de pites por campo analisado após EC para a amostra A1.

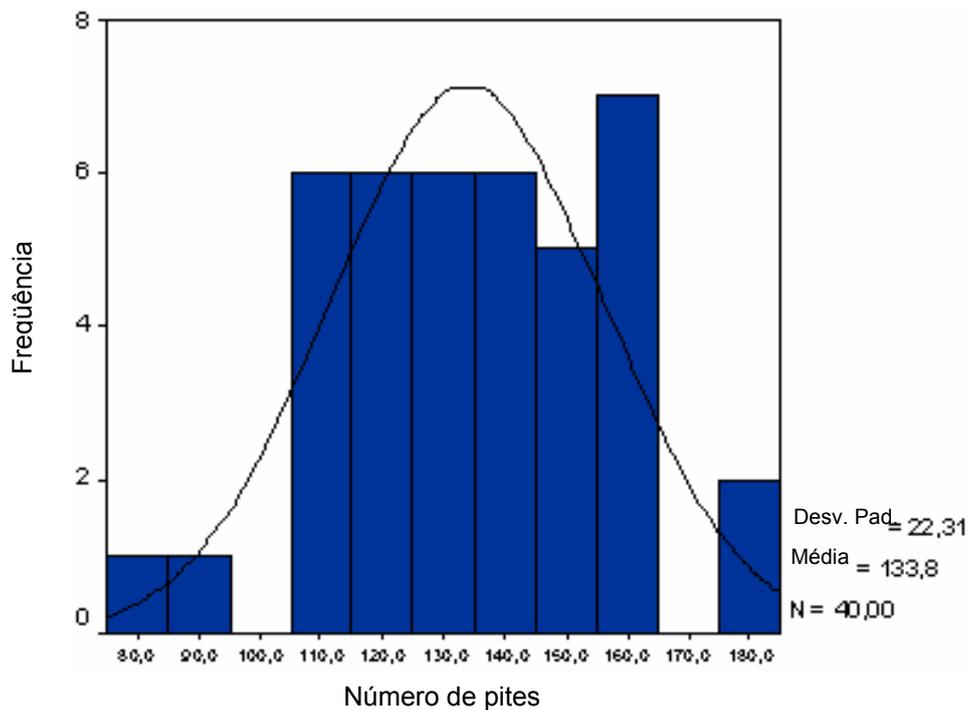


FIGURA 4.106 – Histograma do número de pites por campo analisado após EC para a amostra A2.

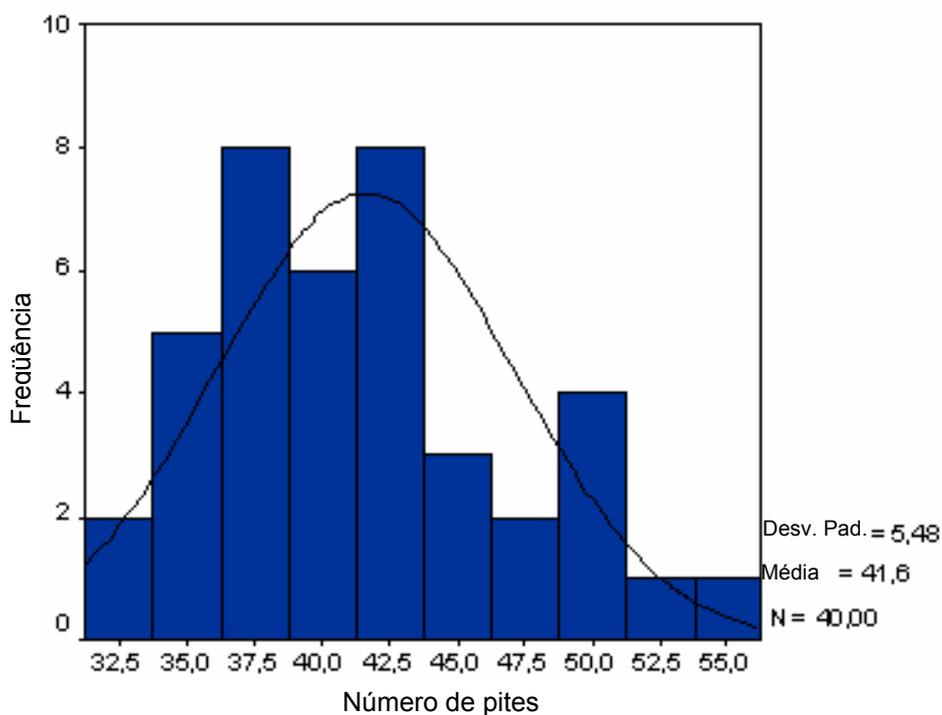


FIGURA 4.107 – Histograma do número de pites por campo analisado após EC para a amostra B0.

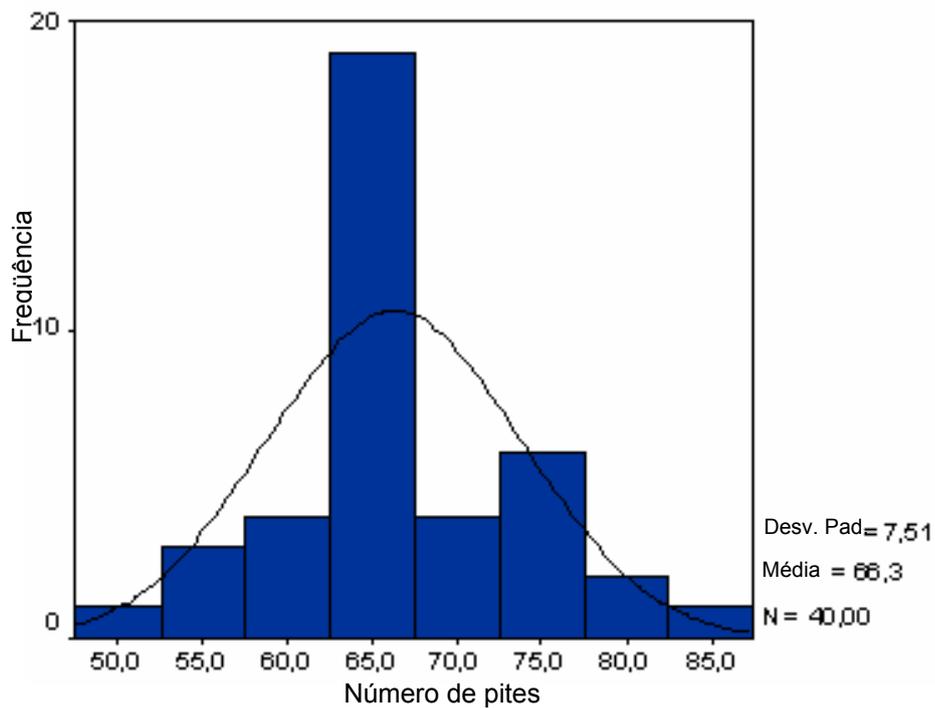


FIGURA 4.108 – Histograma do número de pites por campo analisado após EC para a amostra B1.

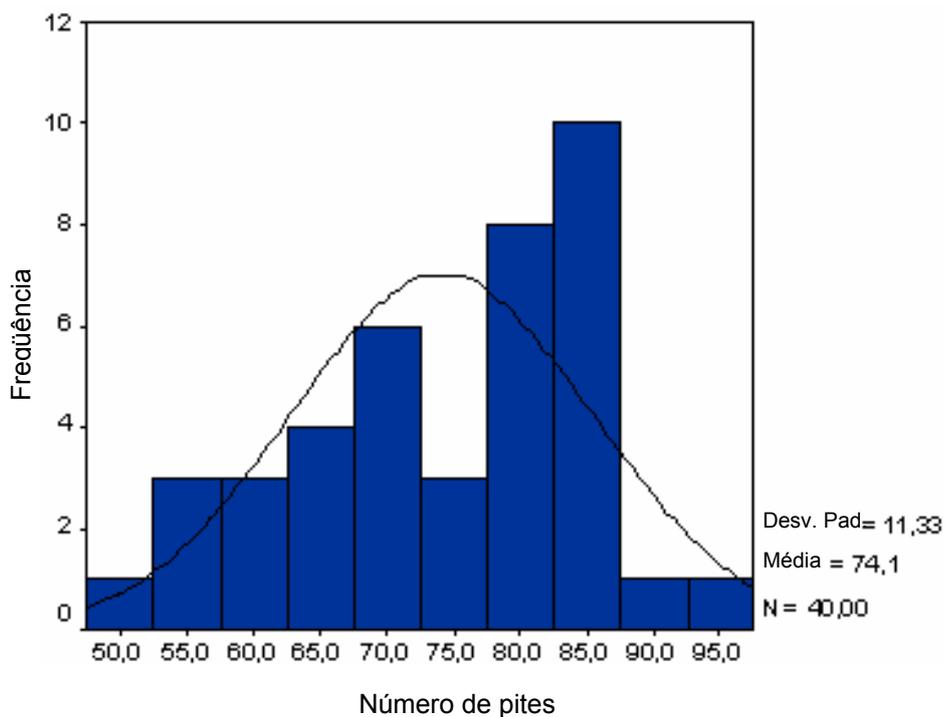


FIGURA 4.109 – Histograma do número de pites por campo analisado após EC para a amostra B2.

As figuras 4.104, 4.105 e 4.107 revelam que a distribuição do número de pites por campo se aproxima de uma curva normal apenas no caso das amostras A0, A1 e B0. Há uma tendência à uniformização no caso da amostra A2. Para o aço A, aparentemente, a presença de α' com ocorrência de textura devido à deformação a frio e o fato de que a corrosão por pites depende de condições locais para sua formação causa esta distribuição normal.

No caso do aço B, a amostra inicial é a que apresenta melhor desempenho em termos de corrosão por pites devido ao fato de que uma menor concentração de defeitos permite que a formação de pites seja única e exclusivamente devida ao efeito de distribuição estatística de fatores geradores de pites como esperado.⁷⁶

O aumento do nível de deformação, entretanto, altera este estado e provoca a ocorrência de locais com mais alta concentração de discordâncias, FEs e florestas de discordâncias^{119, 132} em relação à amostra B0. Existe, então, uma maior probabilidade de que a nucleação e crescimento de pites ocorra nestes locais, o que desvia a tendência estatística para uma distribuição não-gaussiana – figuras 4.108 e 4.109.

Há uma similaridade de tendências para a densidade de pites e para a perda de massa. Para ambos os aços, o aumento da deformação provoca a introdução de defeitos no material que são sítios preferenciais para ocorrência de pites.⁸ O aumento do percentual de pites com a deformação corresponde ao acréscimo na perda de massa como se vê na figura 4.110. Apesar de o valor do percentual de pites para os dois aços na condição inicial ser próximo, existe uma considerável discrepância no nível de perda de massa.

Isto se justifica pela maior proporção de α' para o aço A e pelo fato de que este, mesmo com adição de N, tem comportamento inferior em termos de corrosão por pites em relação ao aço B.⁹⁸ Os valores de PREN da tabela 4.1 confirmam o fato de que o aço A tem desempenho em corrosão por pites inferior ao aço B. A mais significativa resistência à corrosão por pites para o aço B em todas as condições reside no elevado teor de Mo presente em sua composição química.

Mesmo num nível de deformação de 0,31 e percentual de pites idêntico – tabela 4.9 – a composição química e a ausência de α' tornam o aço B superior ao aço A. O aumento da perda de massa no aço A para este nível de deformação poderia estar relacionado a aumento na fração volumétrica (FV) de α' consoante os resultados de FV (figura 4.103) ou alteração na distribuição das fases, o que foi confirmado por microscopia. Um incremento de deformação para 0,64 aumenta bastante o percentual de pites, mas o efeito não é tão

significante em termos de perda de massa para o aço A. Isto poderia se justificar por uma tendência à estabilização da fração volumétrica de α' .

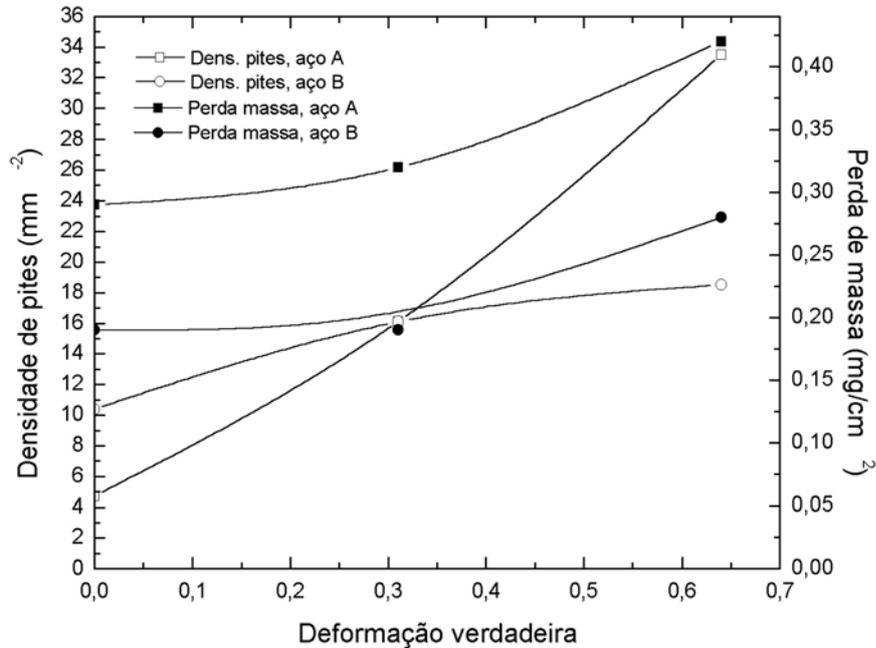


FIGURA 4.110 – Relação entre densidade de pites, perda de massa e deformação para todas as amostras estudadas.

No caso do aço B, o efeito é reduzido devido à sua composição química. O nível de deformação de 0,64 provoca um aumento considerável na perda de massa na amostra B2 o que pode estar vinculado ao fato de que o mecanismo predominante na formação dos pites é a concentração de discordâncias no interior dos grãos austeníticos neste tipo de aço. A figura 4.111 apresenta este aspecto para ambos os aços. O aumento de dureza com a deformação no aço B está intimamente ligado à estrutura de discordâncias gerada que pode causar a concentração de defeitos, aumentar a tensão residual local e provocar rompimento do filme passivo e exposição do material virgem.^{18, 19} A interação das áreas deformadas com o eletrólito provoca corrosão localizada acelerada.⁸

Para o caso do aço B, o incremento da microdureza está ligado à ocorrência de alta densidade de discordâncias com o aumento da deformação. No caso do aço A, é o efeito de pilha entre α' e γ ^{7, 98} que provoca a corrosão e a própria irregularidade superficial causada por α' pode provocar a degradação do filme passivo⁹⁸. O aumento de dureza é devido à

capacidade de encruamento desta fase⁴¹. A figura 4.112 mostra a relação entre FV e densidade de pites para o aço A.

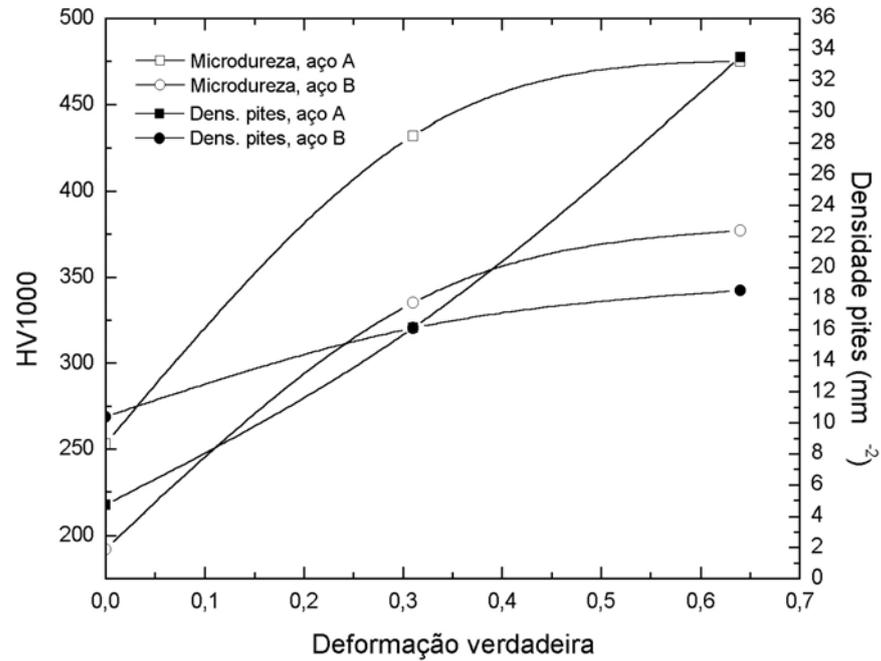


FIGURA 4.111 – Comparação entre a microdureza e a densidade de pites para ambos os aços.

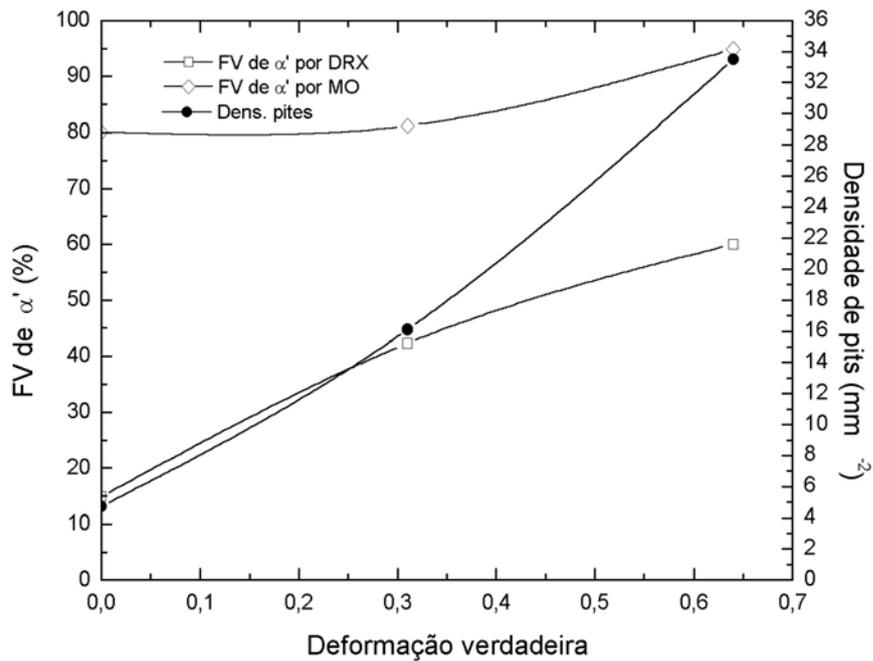


FIGURA 4.112 – Comparação entre a FV de α' e a densidade de pites para o aço A.

4.7.1 – Esterologia dos pites

A tabela 4.11 apresenta os valores médios e desvios padrões obtidos para o tamanho dos pites nas amostras submetidas a EC. Nas figuras 4.113 a 4.118, vêem-se os histogramas de distribuição de tamanhos de pites. As análises tanto da seção anterior quanto desta são limitadas pelo espaço amostral. Nas figuras 4.119 a 4.124, são mostradas os aspectos dos pites de regiões das amostras submetidas a EC. Depreende-se da figura 4.113 que a maioria dos pites na amostra A0 apresentam tamanho entre 2 e 4 μm estando estes bem distribuídos. O acréscimo de deformação aumenta o percentual de pites como mostra a tabela 4.8, mas o tamanho destes diminui, estando a maioria num nível inferior a 1,5 μm .

TABELA 4.11 – Tamanhos médios e desvios padrões dos pites nas amostras submetidas a EC.

Experiência	Tamanho médio (μm)	Desvio padrão (μm)
A0	4,3	2,04
A1	1,75	1,05
A2	2,19	1,54
B0	0,58	0,38
B1	2,60	1,66
B2	7,60	7,43

Na amostra A1, figura 4. 114, os pites estão distribuídos de maneira normal, mas apresentam-se em maior proporção. Isto pode ser devido ao fato de que as placas de martensita α' fragmentadas e as regiões de austenita se encontram bem distribuídas – figuras 4.16 a 4.18. Para amostra A2, figura 4.115, o tamanho dos pites pouco varia, mas eles se apresentam mais uniformes e seu percentual aumenta bastante. Entretanto, a perda de massa não é tão significativamente afetada muito provavelmente porque o efeito dos pites pequenos e uniformemente distribuídos devido à fragmentação de α' contrabalança o efeito do mais alto percentual de pites.

No caso da amostra B0, figura 4.116, o que se percebe é que os pites são pequenos e distribuídos de forma normal pois os grãos estão normalizados. O efeito geral é uma menor perda de massa. O acréscimo de deformação tende a introduzir defeitos que contribuem para o aumento do tamanho dos pites (figuras 4.117 e 4.118) e de seu percentual (tabela 4.8) de forma que há um incremento na perda de massa para a amostra B2.

4.7.2 – Textura e corrosão por pites

Comparando os difratogramas para todas as amostras (figuras 4.1 a 4.6) com os resultados de EC, observa-se ambas as fases (γ e α') apresentarem fortalecimento de textura em planos compactos na superfície, mais especificamente $\{111\}$ e $\{220\}$ para γ e $\{110\}$ e $\{001\}$ para α' que seriam planos resistentes à corrosão pois a difusão de Cr seria facilitada nestes planos.^{97, 146} Entretanto, o efeito de pilha para a martensita α' do aço A e os defeitos introduzidos no aço B pela deformação superaram esta textura benéfica com a introdução de tensões residuais que podem levar ao rompimento do filme passivo e à conseqüente corrosão.¹⁴⁷

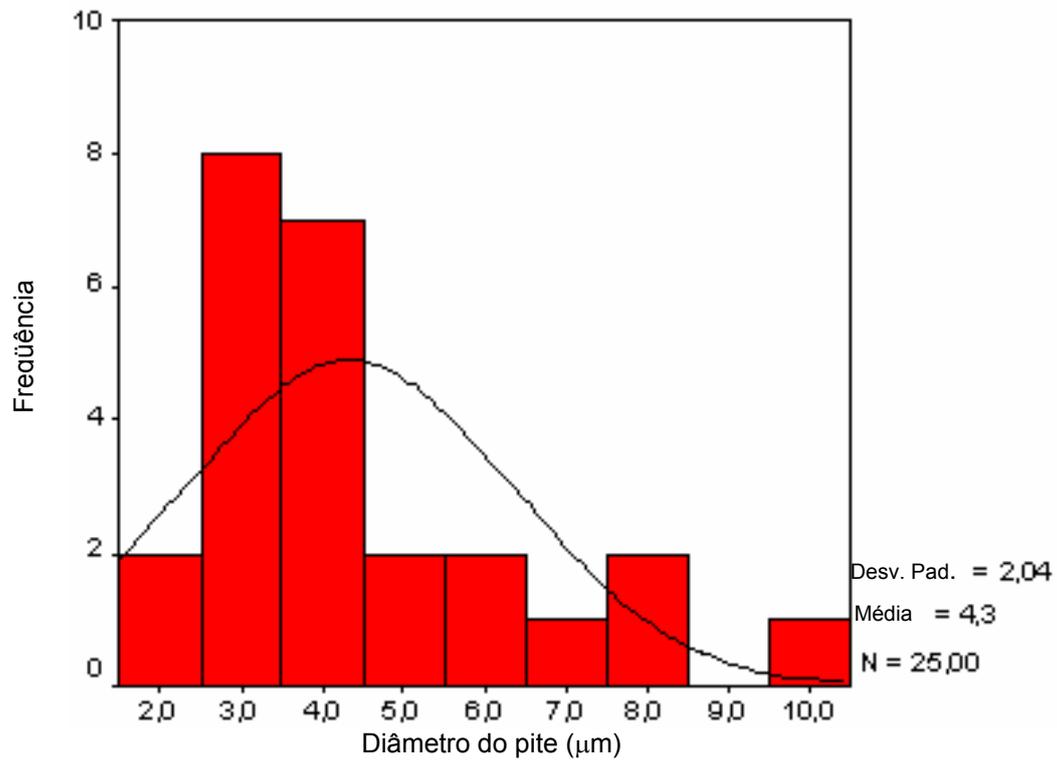


FIGURA 4.113 – Histograma de diâmetro de pite para a amostra A0.

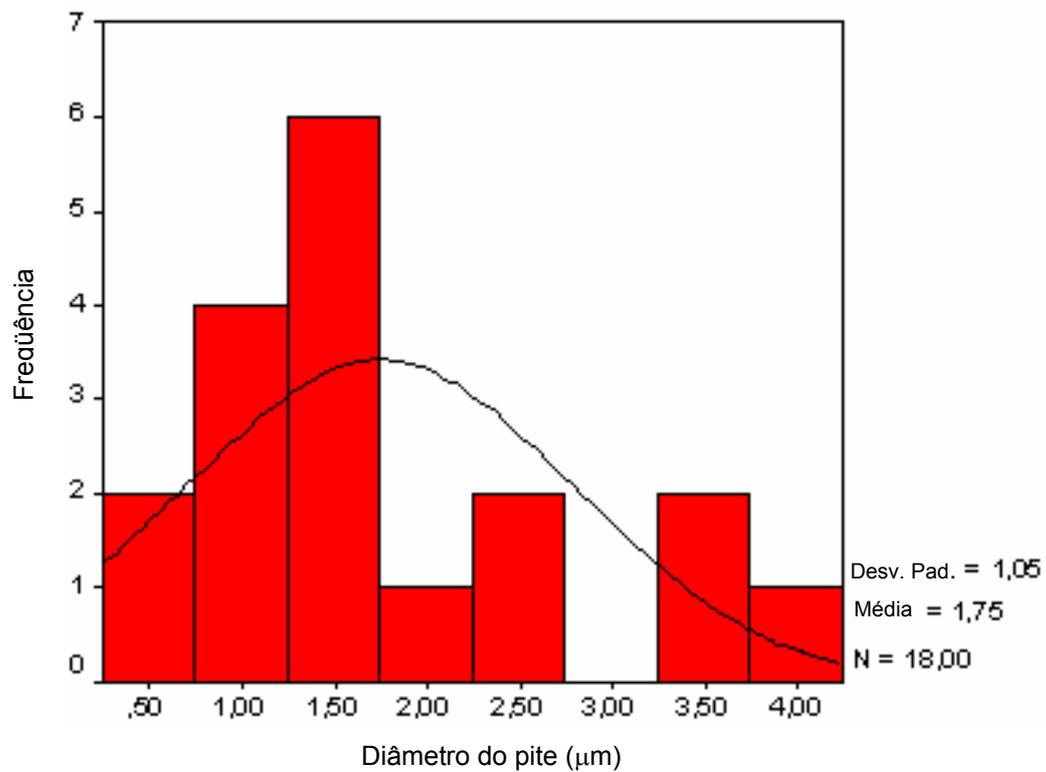


FIGURA 4.114 – Histograma de diâmetro de pite para a amostra A1

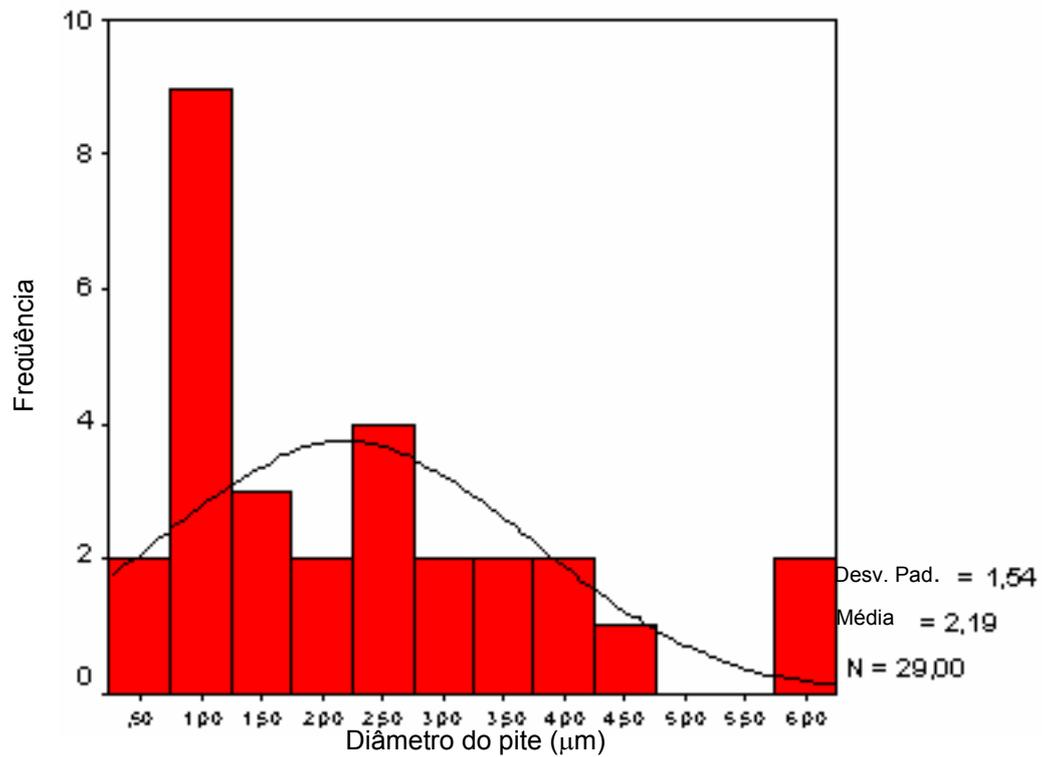


FIGURA 4.115 – Histograma de diâmetro de pite para a amostra A2.

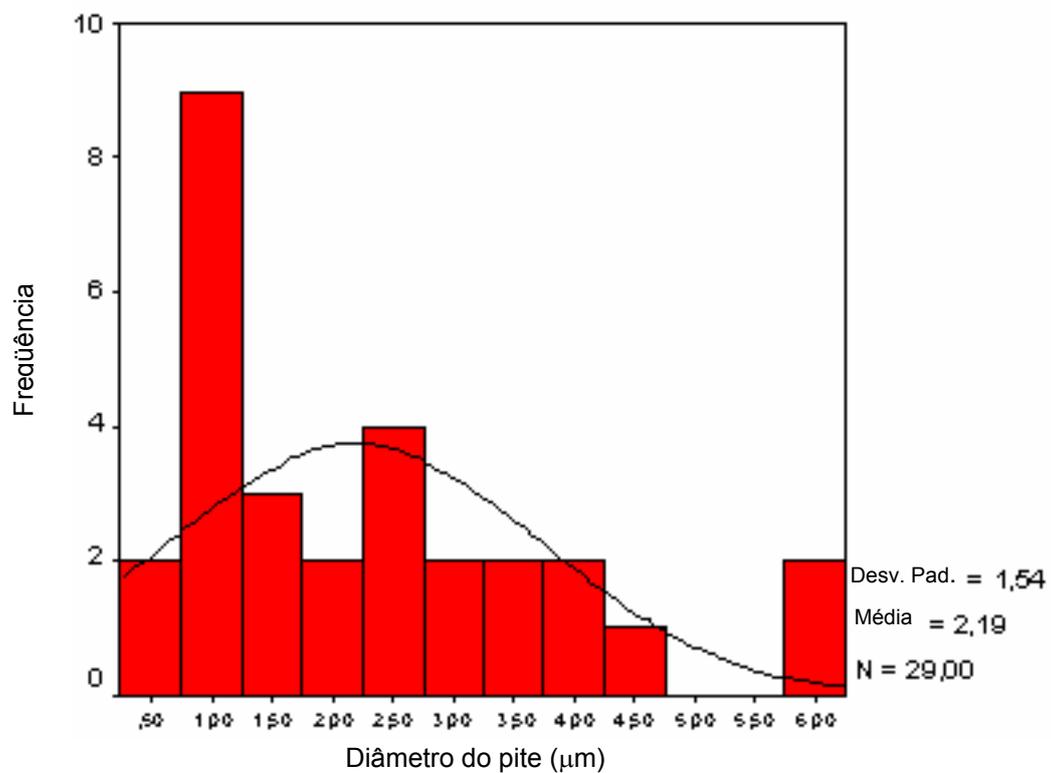


FIGURA 4.116 – Histograma de diâmetro de pite para a amostra B0.

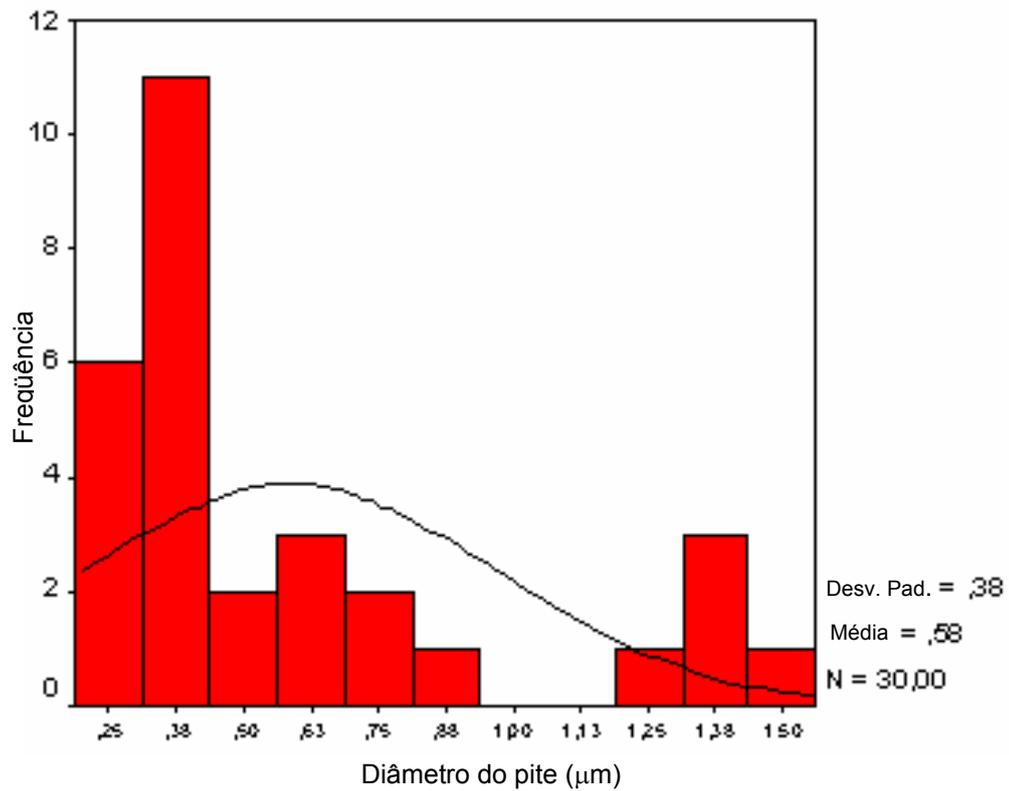


FIGURA 4.117 – Histograma de diâmetro de pite para a amostra B1.

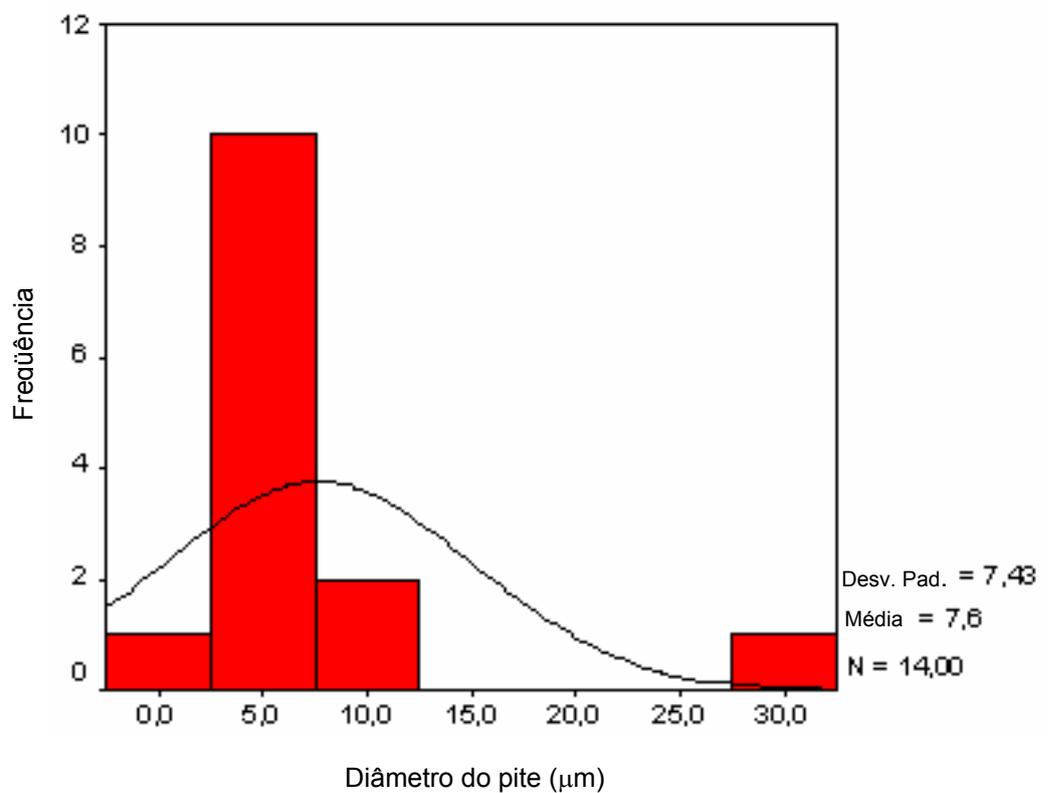


FIGURA 4.118 – Histograma de diâmetro de pite para a amostra B2.

5 – CONCLUSÕES

- 1 – A deformação plástica provocou a formação de martensita α' nas amostras do aço 301LN e encruamento da fase γ nas amostras do aço 316L. Quanto maior o nível de redução de espessura, dentro das condições experimentais deste trabalho, maior a quantidade de α' e maior o encruamento de γ .
- 2 – A morfologia característica de α' , no aço 301LN, determinada por técnica de sonda de varredura era de ripas que compunham placas maiores. As microscopias ótica e eletrônica de varredura mostraram que estas placas mudavam sua disposição de acordo com o nível de deformação.
- 3 – A fase γ , no aço 316L, à medida que o nível de deformação se elevava, desenvolveu uma estrutura de deformação cada vez mais detectável com aumento considerável de microdureza, observação de contornos irregulares e bandas de cisalhamento.
- 4 – A textura cristalográfica induzida nas amostras do aço 301LN era marcante apenas para a martensita α' que sofreu reforço da fibra $\langle 111 \rangle \parallel \text{DN}$ com a deformação. Indícios foram encontrados de que a martensita α' se formou às expensas da fibra β da fase γ seguindo a relação de orientação de Kurdjumov-Sachs.
- 5 – Encontraram-se indícios de que as propriedades magnéticas eram influenciadas pela textura induzida na fase ferromagnética (α')
- 6 – A formação de α' e o encruamento de γ comprometeram a resistência à corrosão de pites de ambos os aços pela formação de pilha eletroquímica entre as duas fases distintas no aço 301LN e pela introdução de defeitos no aço 316L. O crescimento foi ditado pelas condições locais ligadas à microestrutura produzida pela deformação.
- 7 – Apesar de componentes resistentes à corrosão por pites estarem presentes na textura dos dois aços, o efeito maléfico da tensão residual suplantou a formação de componentes resistentes à corrosão por pites.

6 – SUGESTÕES

Sugere-se em futuras pesquisas:

- 1 – Ampliar o intervalo de deformações em ambos os aços no sentido de se realizar uma investigação do comportamento de α' durante deformação plástica e das mudanças de estrutura de deformação em γ .
- 2 – Investigar a microtextura das fases formadas para estabelecer inequivocamente as texturas de transformação.
- 3 – Realizar o estudo da transformação martensítica a baixas temperaturas
- 4 – Acompanhar a transformação martensítica durante envelhecimento da estrutura de deformação.
- 5 – Investigar influência da formação de α' e do encruamento de γ na corrosão por pites por meio de cronoamperimetria ou cronopotenciometria e curvas de polarização em circuito aberto e fechado.
- 6 – Investigar a interação filme passivo/eletrólito por meio de impedância eletroquímica.
- 7 – Investigar a microdeformação que origina α' nas amostras por meio de técnicas como a microscopia de força atômica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SEDRIKS, J. A. **Corrosion of stainless steels**. Nova Iorque: John Wiley & Sons. 1996.
- 2 PADILHA, A. F.; RIOS P. R. Decomposition of austenitic stainless steels. **ISIJ International**. v. 42. n. 4. p. 325-337. apr. 2002.
- 3 SWALLOW, E.; BHADESHIA, H. K. D. H. High resolution observations of displacements caused by bainitic transformation. **Materials Science and Technology**. v. 12, n. 2. p. 121-125. feb. 1996.
- 4 WANG, Y. D.; LIN PENG R.; WANG. X-L. et al. Grain-orientation-dependent residual stresses and the effect of annealing in cold-rolled stainless steel. **Acta Materialia**. . v. 50. n. 7. p. 1717-1734. jul. 2002.
- 5 BAHADUR, A.; KUMAR, B. R.; CHOWDHURY, S. G. Evaluation of changes in X-ray constants and residual stress as a function of cold rolling of austenitic steels. **Materials Science and Technology**. v. 20. n. 3. p. 387-392. mar. 2004.
- 6 FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. Cingapura: McGraw-Hill. 1986.
- 7 COUTINHO, C. B., **Materiais Metálicos para Engenharia**. Belo Horizonte: Fundação Cristiano Ottoni.1992.
- 8 KAMACHI MUDALI, U.; SHANKAR, P.; NINGSHEN, S. et al., On the pitting corrosion of nitrogen alloyed cold worked austenitic stainless steels. **Corrosion Science**. v. 44. n. 10. p. 2183-2198. oct. 2002.
- 9 STREICHER, M. A. Austenitic and ferritic stainless steels. In: REVIE, R. W. (Org.). **Uhlig's Corrosion Handbook**. Nova Iorque: John Wiley & Sons. 2000. p. 601-650.
- 10 DAVIS, J. R. **ASM Specialty Handbook: stainless steels**. Materials Park: ASM International. 1996.
- 11 GRUBB, J. F. Martensitic stainless steels. In: REVIE, R. W. (Org.). **Uhlig's Corrosion Handbook**. Nova Iorque: John Wiley & Sons. 2000. chap. 37. p. 667-677.

12 ERBING FALKLAND, M. L. Duplex stainless steels. In: REVIE, R. W. (Org.). **Uhlig's Corrosion Handbook**. Nova Iorque: John Wiley & Sons. 2000. chap. 38. p. 651-666.

13 ROSSI, A.; ELSENER, B., HÄHNER G. et al. XPS, AES and ToF-SIMS investigation of inclusions on the pitting corrosion in austenitic stainless steels. **Surface and Interface Analysis**. v. 29. n. 7. p. 460-467. jul. 2000.

14 OLSSON, C.-O. A.; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels: chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**. v. 48. n. 9. p. 1093-1104. sep. 2003.

15 SCHMUKI, P.; HILDEBRAND, H.; FRIEDERICH, A. et al. The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion. **Corrosion Science**. v. 47. n. 5. p. 1239-1250. may. 2005.

16 BARBUCCI, A.; DELUCCHI, M.; PANIZZA, M. et al. Electrochemical and corrosion behaviour of cold rolled AISI 301 in 1 M H₂SO₄. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 317-318. p. 607-611. 2001.

17 KANEKO, M.; ISAACS, H. S. Effects of molybdenum on the pitting of ferritic- and austenitic- stainless steels in bromide and chloride solutions. **Corrosion Science**. v. 44. n. 8. p. 1825-1834. aug. 2002.

18 RODRIGUEZ-MAREK, D.; PANG, M.; BAHR, D. F. et al. Mechanical measurements of passive films fracture on an austenitic stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 34A. n. 6. p. 1291-1296. jun. 2003.

19 ALAMR, A.; BAHR, D. F.; JACROUX, M. Effects of alloy and solution chemistry and fracture of passive films on austenitic stainless steel. **Corrosion Science**. 2005, a ser publicado.

20 OLEFJORD, I.; WEGRELIUS, L. The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels. **Corrosion Science**. v. 38. n. 7. p. 1203-1220. jul. 1996.

21 ILEVARE, G. O.; BURNSTEIN, G. T. The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels. **Corrosion Science**. v. 43. n. 3. p. 485-513. mar. 2001.

22 LIM, Y. S.; KIM, J. S.; AHN, S. J. et al. The influences of microstructure and nitrogen alloying on pitting corrosion of type 316L and 20 wt.% Mn-substituted 316L type stainless steels. **Corrosion Science**. v. 43. n. 1. p. 53-68. Jan. 2001.

23 BABA, H.; KODAMA, T.; KATADA, Y. Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels. **Corrosion Science**. v. 44. n. 10. p. 2393-2407. oct. 2002.

24 GHANEM, W. Effect of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steel in chloride solutions. **Materials Letters**. 2005, a ser publicado.

25 EEKSTEIN, H.-J. **Korrosionbeständige stähle**. Leipzig: Deustcher Verlag für Grundststoffindustrie GmbH. 1990 apud ².

26 BAKER, H. **ASM Handbook**. Vol. 3: Phase Diagrams. Materials Park: ASM International. 1992 apud ².

27 WEISS, B.; STICKLER, R. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. **Metallurgical Transactions A**. v. 3A. n. 4. p. 851-866. apr. 1972 apud ².

28 DUHAJ, P.; IVAN, J.; MAKOVICKÝ, E. Sigma phase precipitation in austenitic steels., **Journal of the Iron and Steel Institute**. v. 206. p. 1245-1251. 1968 apud ².

29 SHIMADA, M.; KOKAWA, H.; WANG, Z. J. et al. Optimization of grain boundary character distribution for intergranular corrosion resistant 304 stainless steel by twin-induced boundary engineering. **Acta Materialia**. v. 50. n. 9. p. 2331-2341. may. 2002.

30 WASNIK, D. N.; KAIN, V.; SAMAJDAR, I. et al. Resistance to sensitization and intergranular corrosion through extreme randomization of grain boundaries. **Acta Materialia**. v. 50. n. 18. p. 4587-4601. oct. 2002.

31 RANDLE, V.; ENGLER, O. **Introduction to texture analysis: microtexture, microtexture and orientation mapping**. Amsterdam: Gordon and Breach Science. 2000.

32 KOKAWA, H.; SHIMADA, M.; SATO, Y. S. et al. Grain-boundary structure and precipitation in sensitized austenitic stainless steel. **JOM**. v. 52. n. 7. p. 34-37. apr. 2000 apud ².

33 PADILHA, A. F.; SCHANZ, G.; ANDERKO, K. Ausscheidungsverhalten des titanstabilisierten austenitischen stahls 15%Cr-15%Ni-1%Mo-Ti-B (Din-werkstoff-nr. 1.4970). **Journal of Nuclear Materials**. v. 105. n. 1. p. 77-92. jan. 1982 apud ².

34 ALLAN, G. K. Solidification of austenitic stainless steels. **Ironmaking and Steelmaking**. v. 22. n. 6. p. 465-477. jun. 1995 apud ².

35 MACHADO, I. F.; PADILHA, A. F. Precipitation behaviour of 25%Cr-5.5%Ni austenitic stainless steel containing 0.87 nitrogen. **Steel Research**. v. 67. pp. 285-290. 1996 apud ².

36 HULL, D.; BACON, D. J. **Introduction to Dislocations**. Oxford: Butterworths-Heinemann. 1984.

37 LEE, W. S.; LIN, C. F., The morphologies and characteristics of impact-induced martensite in 304L stainless steel. **Scripta Materialia**. v. 43. n. 8. p. 777-782. oct. 2000.

38 MANGONON, P. L.; THOMAS, G. The martensite phases in 304 stainless steel. **Metallurgical Transactions**. v. 1. p. 1577-1586. 1970 apud ³⁷

39 DE, K. A.; MURDOCK D. C.; MATAYA, M. C. et al. Quantitative measurement of deformation-induced martensite in 304 stainless steel by X-ray diffraction. **Scripta Materialia**. v. 50. n. 12. p. 1445-1449. jun. 2004.

40 NAGY, E.; MERTINGER, V.; TRANTA, F. et al. Deformation induced martensitic transformation in stainless steels, **Materials Science and Engineering A**. v. 378. n. 1-2. p. 308-313. jul. 2004.

41 LLEWELLYN, D. T. Work hardening of austenitic stainless steels. **Materials Science and Technology**. v. 13. n. 5. p. 389-400. jan. 1997.

42 SONG, S. G.; COLE, J. L.; BRUEMMER, S. M. Formation of partial dislocations during intersection of glide dislocations with frank loops in f.c.c lattices. **Acta Materialia**. v. 45. n. 2. p. 501-511. feb. 1997.

43 EICHELMANN, G. J.; HULL, F. C. The effect of composition on spontaneous transformation of austenite to martensite in 18-8 type stainless steel. **Transactions of the American Society for Metals**. v. 45. n. 2. p. 77-104. 1953 apud ²

44 ANGEL, T. J. Formation of martensite in austenitic stainless steels. **Journal of the Iron and Steel Institute**. v. 177. p. 165-174. 1954 apud ².

45 YANG, Q.; QIAO, L. J.; CHIOVELLI, S. et al. Critical hydrogen charging conditions for martensite transformation and surface cracking in type 304 stainless steel. **Scripta Materialia**. v. 40. n. 11. p. 1209-1214. may. 1999.

46 HOELSEL, M.; DANILKIN, S. A.; EHRENBERG., H. et al. Effects of high-pressure hydrogen charging on the structure of austenitic stainless steels. **Materials Science and Engineering A**. v. 384. n. 1-2. p. 255-261. oct. 2004.

47 OLSON, G. B.; COHEN, M., Kinetics of strain-induced martensitic nucleation, **Metallurgical Transactions A**. v. 6A. p. 791-795. 1975, apud ⁶⁵.

48 PICKERING, F. B. Structure-property relationships in steels. In: PICKERING, F. B. (Org.). **Materials Science and Technology**. Vol. 7: Constitution and Properties of steel. Weinheim: VCH. 1992. p. 41-94, apud ⁴¹.

49 RAMAN, S. G. S.; PADMANABHAN, K. A., Influence of martensite formation and grain size on the room temperature low cycle fatigue behaviour of AISI 304LN austenitic stainless steel. **Materials Science and Technology**. v. 10. p. 614-620. 1994 apud ⁴¹.

50 NOHORA, K.; ONO, Y.; OHASHI, N. et al. Composition and grain size dependencies of strain-induced martensitic transformation in metastable austenitic stainless steels. **Journal of the Iron and Steel Institute of Japan**. v. 63. n. 5. p. 212-222. jul. 1977 apud ⁵¹.

51 TALONEN, J.; HÄNNINEN, H., Damping properties of austenitic stainless steels containing Strain-Induced Martensite. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 35A, n. 8. p. 2004-2401. jul. 2004.

52 HIRAYAMA, T.; OGIRIMA, M. Effect of chemical composition on martensite transformations in Fe-Cr-Ni stainless steels. **Journal of Japan Institute of Metals**. v. 361. p. 507. 1970 apud ⁵⁷.

53 PATEL, J. R.; COHEN, M. Criterion for the action of applied stress in the martensitic transformation. **Acta Metallurgica**. v. 1. pp. 531-538. 1953 apud ⁴¹.

54 FERREIRA, P. J.; MÜLLNER, P. A thermodynamic model for the stacking-fault energy. **Acta Materialia**. v. 46. n. 13. p. 4479-4484. aug. 1998.

55 YAKUBTISOV, I. A.; ARIAPOUR, A.; PEROVIC, D. D. Effect of nitrogen on stacking-fault energy of F.C.C. iron-base alloys. **Acta Materialia**. v. 47. n. 4. p. 1271-1279. Mar. 1999.

56 SCHRAMM, R. E.; REED, R. P., Stacking fault energies of seven commercial austenitic steels. **Metallurgical Transactions A**. v. 6A. p. 1345-1351. 1975 apud ⁴¹.

57 LEBEDEV, A. A.; KORSACHUK, V. V. Influence of phase transformations on mechanical properties of austenitic stainless steels. **International Journal of Plasticity**. v.16. n. 7-8. p. 749-767. jun. 2000.

58 ANDRADE, M. S.; GOMES, O. A.; VILELA, J. M. C. et al. Formability evaluation of two austenitic stainless steels. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Science & Engineering**. v. XXVI, n. 1. p. 47-50. jan./mar. 2004.

59 LEE, W. S.; LIN, C. F. Effects of prestrain rate and strain rate on dynamic deformation characteristics of 304L stainless steel – Part2: microstructural study. **Materials Science and Technology**. v. 18. n. 8. p. 877-884. aug. 2002.

60 TAVARES, S. S. M.; GUNDEROV, D.; STOLYAROV, V. et al. Phase transformation induced by severe plastic deformation in the AISI 304L. **Materials Science and Engineering A**. v. 358. n. 1-2. p. 32-36. oct. 2003.

61 MAENG, W.-Y.; KIM, M.-H. Comparative study on the fatigue crack growth behavior of 316L and 316LN stainless steels: effect of microstructure of cyclic plastic strain zone at crack tip. **Journal of Nuclear Materials**. v. 282. n. 1. p. 32-39. nov. 2000.

62 NEBEL, TH.; EIFLER, D. Cyclic deformation behaviour of austenitic steels at ambient and elevated temperatures. **Sādhanā**. v. 28. n. 1-2. p. 187-208. feb./apr. 2003.

63 STRINGFELLOW, R. G.; PARKS, D. M.; OLSON, G. B. A Constitutive model of transformation plasticity accompanying strain-induced martensitic transformations in metastable austenitic steels. **Acta Metallurgica et Materialia**. v. 40. n. 7. pp. 1703-1716. jul. 1992 apud ⁶⁵.

64 TSUTA, T; CORTÉS, R. J .A. Flow stress and phase transformation analysis in the austenitic stainless steels under cold working (Part 2: Incremental Theory under Multiaxial Stress State by the Finite Element Method), **JSME, International Journal, Series A**. v. 36. n. 1. p.. 63-72. 1993. apud ⁷².

65 TOMITA, Y.; IMAWOTO, T. Constitutive model of TRIP steel and its application to the improvement of mechanical properties **International Journal of Mechanical Sciences**. v. 37. n. 12. p. 1295-1305. dec. 1995.

66 SHIN, H. C.; HA, T. K.; CHANG, Y. W. Kinetics of deformation induced martensitic transformation in a 304 stainless steel. **Scripta Materialia**. v. 45. n. 7. p. 823-829. oct. 2001.

67 SPENCER, K.; EMBURY, J. D.; CONLON, K. T. et al. Strengthening via the formation of strain-induced martensite in stainless steels, **Materials Science and Engineering A**. v. 387-389. n. 2. p. 873-881. feb. 2004.

68 CHOI, C. C.; HA, T. K.; SHIN, H. C. et al. The formation kinetics of deformation twin and deformation induced ε – martensite in an austenitic Fe-C-Mn steel. **Scripta Materialia**. v. 40. n.10. p. 1171-1177. apr. 1999.

69 TALYAN, V.; WAGONER, R. H.; LEE, J. K. Formability of stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 29A. n. 8. p. 2161-2172. aug. 1998.

70 TALONEN, J.; NENONEN, P.; PAPE, G. et al. Effect of strain rate on the strain-induced $\gamma \rightarrow \alpha'$ martensite transformation and mechanical properties of austenitic stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 36A. n. 2. p. 421-432. feb. 2005.

71 BAEVA, M., NEOV, S., SONNTAG, R. Compositional dependence of γ - α transition induced by plastic deformation of nitrified Fe-Cr-Ni alloys. **Scripta Materialia**. v. 37. n. 10. p. 1449-1452. nov. 1997.

72 BEHRENS, B.-A.; DOEDGE, E.; SPRINGUB, B. Transformation induced martensite evolution in metal forming processes of stainless steel. **Steel Research International**. v. 75. n. 7. p. 607-611. jul. 2004.

73 BÖHNI, H. Localized corrosion of passive metals. In: REVIE, R. W. (Org.), **Uhlig's Corrosion Handbook**. Nova Iorque: John Wiley & Sons. 2000. chap. 10. p. 173-190.

74 ZHANG, Q.; WANG, R.; KATO, M. et al. Observation by atomic force microscope of corrosion product during pitting corrosion on SUS304 stainless steel. **Scripta Materialia**. v. 52. n. 3. p. 227-230. feb. 2005.

75 FRANKEL, G. S. [Pitting corrosion of metals: a summary of the critical factors](#). **Journal of the Electrochemical Society**. v. 145. n. 6. p. 2186-2198. 1998.

76 BURNSTEIN, G. T.; LIU, C.; SOUTO et al. Origins of pitting corrosion, **Corrosion Engineering, Science and Technology**. v. 39. n. 1. p. 25-30. 2004.

77 CHAO, C. Y.; LIN, L. F.; MACDONALD., D. D. A point defect model for anodic passive films, I. Film growth kinetics. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 128. p. 1181-1194. 1981 apud ⁶.

78 LIN, L. F., CHAO, C. Y., MACDONALD., D. D. A point defect model for anodic passive films, II. Chemical breakdown and pit initiation. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 128. p. 1195. 1981 apud ⁶.

79 CHAO, C. Y.; LIN, L. F.; MACDONALD., D. D. A point defect model for anodic passive films, III. Impedance response, **Journal of Electrochemical Society**. v. 129. p. 1874. 1982 apud ⁶.

80 STREHBLOW, H. H. **Werkstoffe und Korrosion**. v. 27. p. 793. 1976 apud ⁷³.

81 LÖCHEL, B. P., STREHBLOW, H. H. On the mechanism of breakdown of passivity of iron for stationary conditions, **Werkstoffe und Korrosion**, v. 31, 1980. p. 353-358 apud ⁷³.

82 STREHBLOW, H. H. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, 1984, Toronto. **Proceedings ...**: 1984. v. 2. p. 99 apud ⁷³.

83 BARDWELL, J. A.; SPROULE, G. I.; MACDOUGALL, B. R. et al. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 139. p. 371. 1992 apud ¹⁴.

84 OLEFJORD, I.; ELFSTRÖM, B.-O. **Corrosion**. v. 38. p. 46. 1982 apud ¹⁴.

85 OLSSON, C.-O. A.; HÖRNSTRÖM, S. E. An AES and XPS study of the high alloy austenitic stainless steel 254 SMO[®] tested in a ferric chloride solution. **Corrosion Science**. v. 36. n. 1. p. 141-151. jan. 1994 apud ¹⁴.

86 MAFFI, S.; BOZZINI, B.; FANIGLIULO, A. et al. A photochemical and spectroscopic investigation of oxide layers on AISI 301 in sulfate solutions at different pH. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 34. n. 1. p. 71-77. jan. 2004.

87 LE XUAN, Q.; RONDOT B; DA CUNHA BELO. M. et al. Relations entre la structure électronique des aciers inoxydables et la susceptibilité à la corrosion par piqûres. **Annales de Chimie Science des Matériaux**. v. 23. n. 4. p. 607-615. avr. 1998.

88 SHIEU, F. S.; DENG, M. J.; LIN, S. H. Microstructure and corrosion resistance of a type 316L stainless steel. **Corrosion Science**. v. 40. n. 8. p. 1267-1279. aug. 1998.

89 LAYCOCK, N. J.; NEWMAN, R. C. Temperature dependence of pitting potentials for austenitic stainless steels at temperatures above their critical pitting temperature. **Corrosion Science**. v.16. n. 7-8. p. 749-767. jun. 1998.

90 WANG, J. H.; SIU, C. C.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, S. et al. Effects of Cl⁻ concentration and temperature on pitting of AISI 304 stainless steel. **Corrosion**. v. 44. p. 732-737. 1988 apud ⁸⁹.

91 MATSCH, S.; SUTTER, T.; BÖHNI, H. Microelectrochemical investigations of stainless steels at elevated temperatures. **Materials Science Forum**. v. 289-292 p. 1127-1138. 1998 apud ⁷³.

92 POLO, J. L.; CANO, E.; BASTIDAS, J. M. An impedance study in stainless steel pitting corrosion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 537. n. 1-2. p. 183-187. Nov. 2002.

93 HARRT, W. H.; POWERS, R. G., LEROUX, V. et al. **Critical literature review of high – performance corrosion reinforcements in concrete bridge applications**. McLean: Federal Highway Administration, U. S. Department of Transportation, 2004. 53p. Disponível em: <<http://www.tfhrc.gov/structur/pubs/04093/index.htm#toc>>. Acesso em 26 set. 2005.

94 DROGOWSKA, M.; MÉNARD, H.; BROSSARD, L. Pitting of AISI 304 steel in bicarbonate and chloride solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 27. n. 2. p. 169-177. feb. 1997.

95 KOLMAN, D. G.; FORD, D. K.; BUTT, D. P. et al. Corrosion of 304 stainless steel exposed to nitric acid - chloride environments. **Corrosion Science**. v. 39. n. 12. p. 2067-2093. dec. 1997.

96 VERA CRUZ, R. P.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. Pitting corrosion mechanism of stainless steels under wet-dry exposure in chloride-containing environments. **Corrosion Science**. v. 40. n. 1. p. 125-139. jan. 1998.

97 PHADNIS, S. V.; SATPATI, A. K.; MUTHE, K. P. et al. Comparison of rolled and heat treated SS304 in chloride solution using electrochemical and XPS techniques. **Corrosion Science**. v. 45. n. 11. p. 2467-2483. nov. 2003.

98 CHUNCHUN, X.; GANG, H. Effect of deformation-induced martensite on the pit propagation behavior of 304 stainless steel. **Anti-Corrosion Methods and Materials**. v. 51. n. 6. p. 381-388. jun. 2004.

99 BUNGE, H. J. The characterization of the polycrystalline state by distribution functions. In: QUANTITATIVE ANALYSIS OF TEXTURES, 1971, Cracóvia. **Proceedings ...** Cracóvia, 1971, p. 7-17.

100 KOCKS, U. F. Anisotropy and simmetry, In: KOCKS, U. F.; TOMÉ, C.; Wenk; H.-R. (Orgs.). **TEXTURE AND ANISOTROPY**. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 1998. chap. 1. p. 10-43.

101 MISHRA, S.; DÄRMANN, C. Role and control of texture in deep-drawing steels. **International Metals Reviews**. v. 27, n. 6 . p. 307-320. nov./dec. 1982.

102 BUNGE, H. J., 1971, The calculation of the three-dimensional orientation distribution function from experimental data. In: QUANTITATIVE ANALYSIS OF TEXTURES, 1971, Cracóvia. **Proceedings ...** Cracóvia, 1971, p. 18-31.

103 BUNGE, H. J. **Texture Analysis in Materials Science**. Berlim: Butterworths. 1982.

104 KAY, R. K.; JONAS, J. J. Transformation textures in steels. **International Materials Reviews**. v. 35. n. 1. p. 1-36. jan./feb. 1990.

105 BUNGE, H.-J. Zur darstellung allgemeiner texturen. **Zeitschrift für Metallkunde**. v. 56. n. 12. p. 872-874. dec. 1965.

106 ROE, R.-J. Description of crystallite orientation in polycrystalline materials. III. General solution to pole figure inversion. **Journal of Applied Physics**. v. 36. n. 6. p. 2024-2031. jun. 1965.

107 HECKLER, A. J.; GRANZOW, W. G. Crystallite orientation distribution analysis of cold rolled and recrystallization textures in low-carbon steels. **Metallurgical Transactions**. v. 1, n. 8. p. 2089-2094. aug. 1970.

108 POSPIECH, J.; JURA, J. The orientation distribution function in space of rotation. In: QUANTITATIVE ANALYSIS OF TEXTURES, 1971, Cracóvia. **Proceedings ...** Cracóvia, 1971, p. 73-85.

109 KOCKS, U. F. The representation of orientations and textures. In: KOCKS, U. F.; TOMÉ, C.; Wenk; H.-R. (Orgs.). **TEXTURE AND ANISOTROPY**. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 1998. chap. 2. p. 44-101.

110 KALLEND, J. S. Determination of the orientation distribution from pole figure data. In: KOCKS, U. F.; TOMÉ, C.; Wenk; H.-R. (Orgs.). **TEXTURE AND ANISOTROPY**. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 1998. chap. 3. pp. 10-32.

111 MORRIS, P. R. Crystallite orientation analysis for materials with tetragonal, hexagonal and orthorhombic crystal symmetries. In: **QUANTITATIVE ANALYSIS OF TEXTURES**, 1971, Cracóvia. **Proceedings ...** Cracóvia, 1971, p. 87-123.

112 KALLEND, J. S.; MORRIS, P. P.; DAVIES, G. J. Texture transformations – the misorientation distribution function. **Acta Metallurgica**. v. 24. n. 4. p. 361-370. apr. 1976 apud ¹¹³.

113 FREITAS, F. N. C. **Adequabilidade das condições de laminação de um aço baixo-carbono á estapagem profunda**. 2003. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2003.

114 BUTRON-GUILLÉN, M. P.; J. J. JONAS; RAY, R. K. Effect of austenite packing on texture formation in a plain carbon and a Nb microalloyed steel. **Acta Metallurgica et Materialia**. v. 42. n. 11. p. 3615-3627. nov.1994.

115 KAY, R. K.; JONAS, J. J.; HOOK, R. E. Cold rolling and annealing in low carbon and extra low carbon steels. **International Materials Reviews**. v. 39. n. 4. p. 129-172. jun./jul. 1994.

116 BAIN, E. C. The nature of martensite. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**. v. 70. p. 25. 1924 apud ¹⁰⁴.

117 KURDJUMOV, G.; SACHS, G. Über den mechanismus der stahlhärtung. **Zeitschrift für Physik**. v. 64. n. 36. p. 225-243. 1930 apud ¹⁰⁴.

118 NISHIYAMA, Z. **Scientific Reports of the Research Institute. Tôhoku University**. v. 23. p. 638. 1934-1935 apud ¹⁰⁴.

119 KARAMAN, I.; SEHITOGLU, H.; MAIER, H. J. et al. Competing mechanisms and modelling of deformation in austenitic stainless steel single crystal with and without nitrogen. **Acta Materialia**. v. 49. n. 19. p. 3919-3933. nov. 2001.

120 KIRIEEVA, I. V.; CHUMLYAKOV Y. I.; KIRILLOV, V. A. et al. Orientation dependence of $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ transformations in single crystals with a low stacking fault energy. **Doklady Physics**. v. 49. n. 10 p. 564-569. out. 2004.

121 CULLITY, B. D. **Introduction to Magnetic Materials**. Menlo Park: Addison-Wesley. 1972.

122 CALLISTER JR., W. D. **Materials Science and Engineering, an Introduction**. Nova Iorque: John Wiley & Sons. 1991.

123 UNDERWOOD, E. E. **Application of Quantitative Metallography**. Addison-Wesley. 1973.

124 CULLITY, B. D. **Introduction to X-Ray Diffraction**. Menlo Park: Addison-Wesley. 1956.

125 MIRANDA, M. A. R.; SASAKI, J. M.; TAVARES, S. S. M. et al. The use of X-ray diffraction, microscopy and magnetic measurements for analyzing microstructural features of duplex stainless steel. **Materials Characterization**. v. 54. n. 4-5. p. 387-393. may. 2005.

126 RAI, S. J.; KUMAR, A.; SHANKAR V. et al. Characterization of microstructures in Inconel 625 using X-ray broadening and lattice parameter measurements. **Scripta Materialia**. v. 51. n. 1. p. 59-63. jan. 2004.

127 SCHULZ, L.G. A direct method of determining preferred orientation of a flat reflection sample using a Geiger counter X-ray spectrometer. **Journal of Applied Physics**. v. 20. n. 11. p. 1030-1033. nov. 1949.

128 CHIKAZUMI, S. **Physics of Ferromagnetism**. Nova Iorque: Oxford University Press. 1997.

129 _____. **ASTM G1-03**: Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens. 2003. 9 p.

130 _____. **ASTM G48-03**: Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferric chloride solution. 2003. 11 p.

131 _____. **ASTM G46-94**: Standard guide for examination and evaluation of pitting corrosion. 1994. 7 p.

132 BYUN, T. S.; LEE, E. H.; HUNN, J. D. Plastic deformation in 316LN stainless steel – characterization of deformation microstructures. **Journal of Nuclear Materials**. v. 321. n. 1. p. 29-39. sep. 2003.

133 HUGHES, D. A.; HANSEN, N. High angle boundaries formed by grains subdivision mechanisms. **Acta Materialia**. v. 45. n. 9. p. 3871-3886. sep. 1997.

134 TALONEN, J.; ASPERGEN, P.; HÄNNINEN, H. Comparison of different methods for measuring strain induced α' -martensite content in austenitic steels. **Materials Science and Technology**. v. 20. n. 12. p. 1506-1512. dec. 2004.

135 WASNIK, D. N.; GOLAPAKRISHNAN, I. K.; YAHMI, J. V. et al. Cold rolled texture and microstructure in types 304 e 316L austenitic stainless steels. **ISIJ International**. v. 43. n. 10. p. 1581-1589. oct. 2003

136 KUMAR, B. R.; MAHATO, B.; BANDYOPADHYAY, N. R. et al. Comparison of rolling texture in low and medium stacking fault energy austenitic stainless steels. **Materials Science and Engineering A**. v. 394. n. 1-2. p. 296-301. mar. 2005

137 TOMIMURA, K.; TAKAKI, S.; TANIMOTO, S. et al. Optimal chemical composition in Fe-Cr-Ni alloys for ultra grain refining by reversion from deformation induced martensite. **ISIJ International**. v. 31. n. 7. p. 721-727. sep. 1991.

138 TAVARES, S. S. M.; ABREU, H. F. G.; NETO, J. M. et al. Comportamento das propriedades magnéticas de um aço inoxidável AISI 301LN deformado a frio. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, XVI, 2004, Porto Alegre. **Anais ...** Porto Alegre, 2004.

139 MITRA, A.; SRIVASTAVA, P. K.; DE, P. K. et al. Ferromagnetic properties of deformation-induced martensite transformation in AISI 304 stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 35. n. 2. p. 599-605. feb. 2004.

140 SAGAR, S. P.; KUMAR, B. R.; DOBMANN, G. et al. Magnetic characterization of cold Rolled and aged AISI 304 stainless steel. **NDT & E International**. 2005, a ser publicado.

141 TAVARES, S. S. M.; SILVA, M. R.; NETO, J. M. et al. Ferromagnetic properties of cold rolled AISI 304L steel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 242-245. n. 1-2. p. 1391-1394. oct. 2002.

142 MUMTAZ, K.; TAKAHASHI, S.; ECHIGOYA, J. et al. Magnetic measurements of martensitic transformation in austenitic stainless steel after room temperature rolling. **Journal of Materials Science**. v. 39. n. 1. p. 85-97. jan. 2004.

143 TAKAHASHI, S.; ECHIGOYA, J.; TERUSHIGE, U et al. Martensitic transformation due to plastic deformation and magnetic properties in SUS 304 stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 108. n. 2. p. 213-216. jan. 2001.

144 O'SULLIVAN, D.; COTTEREL, M.; MESZÁRÓS, I. The characterization of work-hardened austenitic stainless steel by NDT micro-magnetic techniques. **NDT & E International**. v. 37. n. 4. p. 265-269. jun. 2004.

145 VÉRTESY, G.; MÉSZÁROS, I.; TOMÁŠ, T. Non-destructive indication of plastic deformation of cold-rolled stainless steel by magnetic minor hysteresis loops measurement. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 285. n. 3. p. 335-342. jan. 2005.

146 CHOUTHAI, S. S.; ELAYAPERUMAL, K. Texture dependence of corrosion of mild steel after cold rolling. **British Corrosion Journal**. v. 11. p. 40-43. 1976 apud ¹⁴⁷.

147 KUMAR, B. R.; SINGH, R.; MAHATO, N. R. et al. Effect of texture on Corrosion of AISI 304L stainless steel. **Materials Characterization**. v. 54. n. 2. p. 141-147. feb. 2005.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)