

MYRNA DIWAN

**“Efeito da Deformação a frio sobre a
Resistência á Corrosão Intergranular do Aço
Inoxidável UNS S 30400”**

**Trabalho de Formatura
apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo.**

**Área: Engenharia de Materiais
Orientador: Profa. Dra. Neusa
Alonso - Falleiros**

**São Paulo
2002**

SUMÁRIO

Lista de Tabelas

Lista de Figuras

RESUMO

1. Introdução.....	1
2. Objetivo.....	2
3. Revisão Bibliográfica.....	3
3.1 Utilização do aço inoxidável austenítico.....	3
3.2 Metalurgia Física.....	4
3.2.1 Microestrutura.....	4
3.2.2 Martensita induzida por deformação.....	10
3.3 Resistência à corrosão.....	12
3.3.1 Efeito da Composição Química.....	12
3.3.2 Corrosão Intergranular.....	13
3.3.2.1 Influência da Deformação Plástica.....	17
3.3.2.2 Efeito da martensita.....	19
Deformação após a sensitização.....	21
3.4. Avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular.....	21
4. Materiais, Equipamentos e Métodos Experimentais.....	22
4.1 Materiais e preparação de corpos de prova.....	23
4.2 Ensaio de Tração.....	24
4.3 Ensaio de Corrosão.....	25
4.3.1 IDL-EPR.....	26
4.3.1.1 Exames das superfícies corroídas.....	27
4.3.2 Prática A.....	27
4.4 Caracterização Microestrutural.....	27
4.4.1 Microscopia Óptica.....	27
4.4.2 Ensaio de dureza Vickers.....	28
4.4.3 Permeabilidade magnética.....	28
5. Resultados Experimentais.....	29
5.1 Caracterização microestrutural.....	29

5.1.1 Medidas de Dureza.....	29
5.1.2 Fração magnética.....	30
5.2 Ensaio eletroquímico.....	30
5.2.1 Ensaio DL-EPR	30
5.2.1 Prática A.....	34
6. Discussão dos Resultados.....	39
6.1 Características Microestruturais	39
6.1.1 Estado solubilizado	39
6.1.2 Estado deformado.....	39
6.2 Efeito da microestrutura na corrosão intergranular	40
6.2.1 Influência da deformação na resistência à corrosão intergranular.....	41
7. Conclusão	47
8. Referências Bibliográficas	49

LISTA DE TABELAS

Tabela1- Composição química do aço inoxidável UNS S 30400 estudado (% em peso)....23

Tabela 2 – Valores médios de dureza Vickers HV para amostras de UNS S 30400 solubilizadas e solubilizadas e deformadas por tração em 10% de seu comprimento original. (média de 10 medições). Carga 1Kg.....29

Tabela 3- Médias e desvios padrão do Grau de Sensitização (relação I_r/I_a) obtido a partir de cinco curvas de polarização cíclica (DL-EPR) para tempo de tratamento térmico e condição de tratamento. Valores obtidos para amostras solubilizadas e sensitizadas (SS); solubilizadas, deformadas por tração em 10% de seu comprimento original e sensitizadas (SDS) e solubilizadas, sensitizadas e deformadas por tração em 10% de seu comprimento original.....34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama de Equilíbrio Fe- Cr ¹⁰ .	5
Figura 2- Diagrama Fe-C ¹² .	6
Figura 3- Diagrama de Equilíbrio Fe- Ni ¹⁰ .	7
Figura 4- Sistema Fe -Cr- Ni logo abaixo da temperatura solidus (1400°C) ¹⁰ .	8
Figura 5- Diagrama de Schaeffler ¹¹ .	9
Figura 6- Variação da quantidade de martensita α' e ϵ conforme aumenta o grau de deformação para os aços inoxidáveis UNS S 30400 e 31600. A fração volumétrica de martensita foi medida através de difração de raio-X.	11
Figura 7- Esquema mostrando a distribuição de Cr em regiões próximas a um carboneto precipitado no contorno de grão. .	14
Figura 8- (a) Cinética de precipitação de carbonetos M ₂₃ C ₆ para UNS S 30400 contendo 18%Cr- 9%Ni- 0,05%C resfriado rapidamente a partir de 1250°C. (b) Relação entre a precipitação de carbonetos e a corrosão intergranular para UNS S 30400 contendo 18%Cr- 9%Ni- 0,05%C resfriado rapidamente a partir de 1250°C ¹¹ .	15
Figura 9- Diagrama TTT para precipitação de carbonetos de cromo M ₂₃ C ₆ , para UNS S 30400 com dois teores de carbono. .	16
Figura 10- Efeito da concentração de C na taxa de corrosão, em teste Huey, para UNS S 30400, tratado termicamente a 650°C por 2h ¹¹ .	17
Figura 11- Curvas de polarização anódica para UNS S 30400 em meio ácido (H ₂ SO ₄ 2N) a 90°C após sensitização por vários tempos ¹¹ .	22
Figura 12- Máquina de tração marca 810 MTS, acoplada a um microcomputador.	24
Figura 13- Esquema de montagem da célula eletrolítica e seus eletrodos.(Figura baseada na referência 13) .	25
Figura 14 - Curvas de polarização, obtidas em ensaio eletroquímico DL-EPR para amostras (a) solubilizada; (b) solubilizada e sensitizada por 1h; (c) solubilizada e deformada 10% em ensaio de tração (d) solubilizada, deformada e sensitizada por 4h; (e) solubilizada, sensitizada por 2h e deformada.	31

Figura 15- Variação do Grau de Sensitização (GS) I_r/ I_a com o tempo de sensitização para amostras solubilizadas e sensitizadas.	32
Figura 16 - Variação do Grau de Sensitização (GS) I_r/ I_a com o tempo de sensitização para amostras solubilizadas, deformadas e sensitizadas.	32
Figura 17- Variação do GS, I_r/I_a com o tempo de sensitização para amostras solubilizadas, sensitizadas e deformadas.....	33
Figura 18 - Variação dos valores médios de I_r/ I_a com o tempo de sensitização para amostras SDS (solubilizada, deformada e sensitizada); SSD (solubilizada, sensitizada e deformada); SS (solubilizada e sensitizada).	33
Figura 19.1- Micrografias obtidas através de Prática A para amostras de UNS S 30400 Solubilizadas e Sensitizadas (SS):.....	36
Figura 19.2- Micrografias obtidas através de Prática A para amostras de UNS S 30400 Solubilizadas Deformadas e Sensitizadas (SDS)	37
Figura 19.3 - Micrografias obtidas através de Prática A para amostras de UNS S 30400 Solubilizadas Sensitizadas e Deformadas (SSD).....	38
Figura 20- Micrografia obtida através de Prática A para amostra de UNS S 30400 solubilizada a 1050°C e deformada em 10% de seu comprimento original por tração. Aumento de 500x.	40
Figura 21- Micrografias obtidas através de Prática A para amostras de UNS S 30400 Solubilizadas, Deformadas e Sensitizadas (SDS).....	43
Figura 22- Comparação entre micrografias obtidas através de ensaio de Prática A para amostras SS e SSD:.....	45
Figura 23- Micrografia obtida através de Prática A para amostra solubilizada a 1050°C sensitizada a 675°C por 1 hora e deformada em 10% de seu comprimento original por tração.	46

RESUMO

A maior parte dos estudos relativos à corrosão intergranular refere-se aos aços inoxidáveis austeníticos. Estes materiais são frequentemente utilizados no estado encruado, logo na literatura pode-se encontrar algumas informações sobre o efeito da deformação plástica e sua relação com a resistência à corrosão intergranular. Um trabalho recente⁷ mostra que o grau de deformação acarreta conseqüências sobre a susceptibilidade à corrosão, sendo que para deformações a frio de até 10% e tempos de sensitização (a 675°C), inferiores a 60 minutos há um aumento da susceptibilidade à corrosão intergranular.

O presente trabalho visa verificar o efeito da deformação a frio, antes e após sensitização, sobre a resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável austenítico UNS S 30400. Para isto foram utilizadas duas técnicas de ensaio: ataque metalográfico com ácido oxálico (Prática A da norma ASTM A262) e Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica na versão Duplo Loop (DL-EPR). A deformação foi aplicada através de ensaio de tração de modo a garantir uma distribuição homogênea da deformação nas amostras. Como resultado obteve-se que, a sensitização a 675°C, de amostras solubilizadas, e não deformadas, promove um aumento do grau de sensitização do material e para tempos mais longos de tratamento, mantém-se quase constante. Já a deformação causa um efeito diferente sobre a susceptibilidade à corrosão intergranular do aço inoxidável UNS S 30400 se aplicada antes ou após a sensitização. A deformação prévia acelera os processos de sensitização e recuperação do material, principalmente no início do tratamento; devido à presença de martensita induzida por deformação e discordâncias. Entretanto, quando estes efeitos desaparecem o grau de sensitização cresce mais lentamente. A deformação aplicada após a sensitização apresenta efeito desprezível para tempos curtos de tratamento (até cerca de 1 hora). Já para tempos mais longos, o grau de sensitização diminui comparativamente ao das amostras sem deformação. Este comportamento foi discutido em termos de uma provável descontinuidade da região pobre em cromo causada pela aplicação da deformação.

1. Introdução

Um dos principais tipos de corrosão, dentre as que se manifestam nos aços inoxidáveis em geral, é a corrosão intergranular. Esta é, em sua maioria causada pela sensitização, uma condição de empobrecimento localizado em cromo, que ocorre devido à precipitação de carbonetos ($M_{23}C_6$) ricos em cromo nos contornos de grãos. Este resultado é indesejado e sua ocorrência é comum durante tratamentos térmicos ou soldagem.

Por outro lado, o emprego de aços inoxidáveis austeníticos é comum no estado encruado. Durante a deformação a frio, são introduzidos em sua estrutura interna, além de defeitos cristalinos (defeitos puntiformes, discordâncias, defeitos de empilhamento e maclas), dois tipos de martensitas induzidas por deformação. Singh¹ mostrou que mesmo para pequenas deformações, da ordem de 5%, na temperatura ambiente, o aço UNS S 30400 apresenta defeitos de empilhamento e martensitas α' e ϵ , observáveis através de microscopia eletrônica de transmissão. A martensita α' tem estrutura CCC e é magnética, enquanto a martensita ϵ possui estrutura HC e não é magnética. A formação destas martensitas sofre influência de diversos fatores, tais como, a temperatura de deformação², o estado de tensões uni-axial ou bi-axial³, o tipo de tensão, tração ou compressão e do grau de deformação^{4,5}. Por sua vez, o processo de reversão da estrutura formada no encruamento ocorre gradualmente ao longo do tempo e é um processo termicamente ativado⁶.

Além da formação da martensita a deformação pode influenciar no grau de sensitização do aço inoxidável austenítico. Um recente estudo⁷ mostrou que para amostras de UNS S 30400 solubilizadas, submetidas a baixos níveis de deformações (5% a 15%) e sensitizadas à 675°C, a precipitação de carbonetos ocorre preferencialmente nos contornos de grão e na matriz austenítica, aumentando portanto sua susceptibilidade à corrosão intergranular. Para valores de deformação mais elevados, os carbonetos são transgranulares, diminuindo assim, o grau de sensitização nos contornos de grão.

2. Objetivo

O objetivo do presente trabalho é verificar o efeito da deformação plástica a frio (10% de deformação uniforme) sobre a resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável UNS S 30400. Pretende-se estudar o efeito da deformação plástica antes do processo de sensitização, bem como, o efeito da mesma após o tratamento de sensitização.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Utilização do aço inoxidável austenítico

A escolha de um material para uma certa aplicação é conduzida inicialmente em termos das propriedades requeridas.

Os aços inoxidáveis austeníticos são muito empregados na confecção de instrumentos ligados à área da saúde, devido à sua resistência à corrosão e sua ótima trabalhabilidade a quente e a frio. As ligas austeníticas apresentam maior ductilidade e facilidade para passar por trabalhos a frio sem sofrer fratura, bem como aumentam sua dureza e resistência quando submetidas à deformação a frio.

Outra importante aplicação desta classe de aços inoxidáveis é na indústria alimentícia e fabricação de utensílios de cozinha, devido às suas excelentes propriedades químicas e mecânicas.⁸ Entretanto, este material está sujeito a sofrer corrosão dependendo do meio em que é posto em contato. Processos de corrosão eletroquímica geralmente liberam uma pequena quantidade de metais como cromo, níquel ou ferro; prejudicando assim a qualidade dos alimentos e a saúde humana. Estudos feitos a fim de se investigar o comportamento destes materiais quanto à corrosão não foram conclusivos. Kuligowski e Halperin⁹ mostraram que utensílios em contato com meios ácidos liberavam uma quantidade de níquel superior ao permitido pela Organização Mundial de Saúde ($5\mu\text{gNi/Kg}$), todavia outras pesquisas negaram estes dados.

Um dos fatores predominantes que influencia a seleção de aços inoxidáveis para construção de equipamentos em refinarias de petróleo é a corrosão. Esta, pode ser causada por agentes agressivos que compõem óleos, como cloretos e ácidos orgânicos; componentes químicos utilizados no refinamento de petróleo, como ácido sulfúrico e hidróxido de sódio; combustão de gás nos aquecedores ou efeitos ambientais. Este material tem seu maior uso por resistir a altas temperaturas, até aproximadamente 540°C , devido à sua resistência à oxidação e estabilidade estrutural. Os aços inoxidáveis austeníticos são utilizados como

revestimento, componentes de bombas, tubos de transferências, tubos de aquecimento e hidrodessulfurizadores, por apresentarem melhor soldabilidade e menores custos de instalação, entretanto são susceptíveis a sofrer corrosão sob tensão¹⁰.

Outro importante emprego dos aços inoxidáveis é na indústria de papel e celulose devido à sua resistência à corrosão. A corrosão sempre foi uma fonte de problemas na produção de papel e por isso uma das primeiras utilizações destes materiais foi neste ramo. Os aços inoxidáveis austeníticos da série 300, principalmente tipo 304, 304L e 316 são as matérias-primas de equipamentos empregados no processo de fabricação do papel, sendo componentes de digestores, aparelhos de secagem, torres de resfriamento, entre outros. Também, na etapa de branqueamento, que envolve o uso de álcalis, hipocloritos e peróxidos altamente corrosivos, são necessários equipamentos com elevada resistência à corrosão¹⁰.

Assim, devido as suas excelentes propriedades mecânicas e anti- corrosivas, beleza e facilidade de limpeza, os aços inoxidáveis são utilizados nas mais diversas aplicações.

3.2 Metalurgia Física

3.2.1 Microestrutura

A estrutura dos aços inoxidáveis austeníticos pode ser compreendida partir dos diagramas de equilíbrio Fe-Cr , Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Ni-X. A Figura 1 mostra as formas alotrópicas do ferro em diversas temperaturas. Como pode-se notar, de 1400-1539°C existe ferro puro com forma cristalográfica CCC, a ferrita. Entre 910-1400°C tem-se a fase γ (austenita), ferro com estrutura CFC. Já abaixo de 910°C o ferro volta a ser CCC.

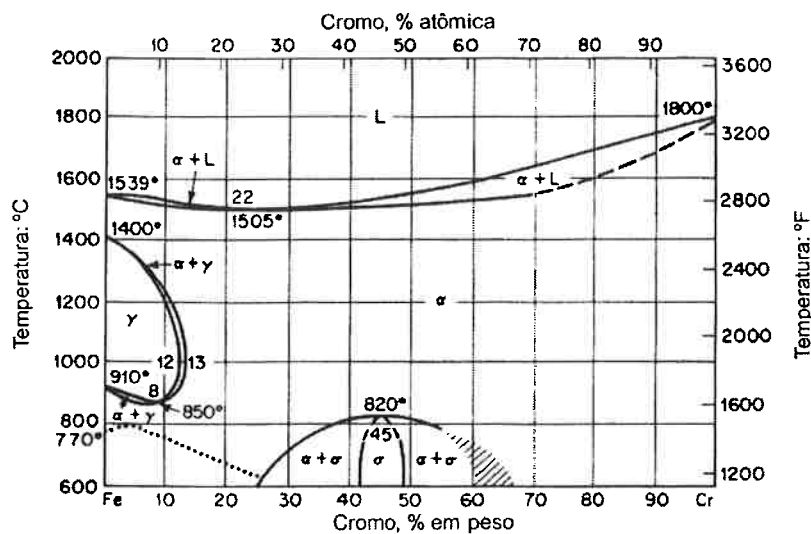


Figura 1- Diagrama de Equilíbrio Fe- Cr¹⁰.

A Figura 1 também mostra o efeito do teor de cromo da liga. Para teores de até 7% Cr (em peso), a temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ diminui, entretanto para teores acima de 13% Cr não há transformação e a ferrita predomina existindo para qualquer temperatura do estado sólido. O cromo, por isso, é denominado elemento ferritizante, já que amplia a faixa de temperatura em que a ferrita é estável. Outros elementos como silício e molibdênio, comuns em aços inoxidáveis, apresentam o mesmo comportamento.

Para as composições que atravessam o campo $\alpha + \gamma$, a transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ fora do equilíbrio, ou seja, para elevadas velocidades de resfriamento, não é total, havendo nestes casos formação de fase martensítica a partir de γ .

A Figura 2 apresenta cortes do sistema ternário Fe- C- Cr para teores crescentes de cromo.

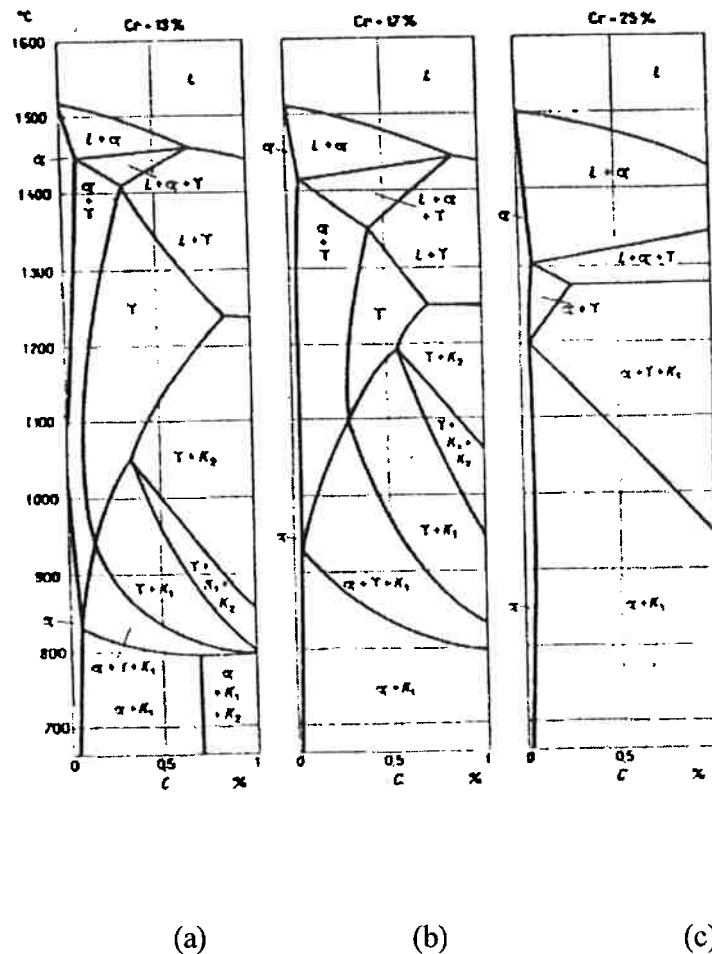


Figura 2-Diagrama Fe-C¹²: a)13%Cr b)17%Cr c) 25%Cr

Pode-se notar que para teores de cromo mais elevados ocorre a restrição do campo de existência da austenita, bem como há ampliação das faixas de composições e temperaturas nas quais forma-se ferrita de alta temperatura, isto é, aumenta-se a faixa de composições onde há reação peritética. Também, para teores de carbono mais elevados formam-se carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 designados por K_1 e K_2 .

De acordo com a Figura 2b, uma liga com 0,4%C deverá apresentar à temperatura ambiente, uma microestrutura constituída de ferrita e carbonetos $M_{23}C_6$. Entretanto, em ligas trabalhadas, a microestrutura à temperatura ambiente apresenta austenita, maclas de recozimento e carbonetos. Esta estrutura se forma quando o material é solubilizado e

resfriado rapidamente. A austenita é portanto, neste caso, uma fase metaestável. A precipitação de carbonetos, se dá na faixa 420-820°C, fenômeno conhecido como sensitização, e ocorre nos contornos de grãos de austenita bem como contornos de macla de recozimento.

Os aços inoxidáveis austeníticos contêm um teor de cromo superior a 16%, e níquel acima de 8%. A presença de níquel assegura que a estrutura obtida seja a austenítica e não a ferrítica, que seria o caso para uma liga Fe-16%Cr. O diagrama binário Fe-Ni ilustrado na Figura 3 mostra que elevando-se o teor de níquel da liga a fase estável é a austenítica, sendo este portanto um elemento austenitizante. O manganês, assim como o níquel, quando adicionado aos aços amplia o campo de estabilidade de γ , que pode tornar-se estável à temperatura ambiente dependendo dos teores daqueles elementos químicos.

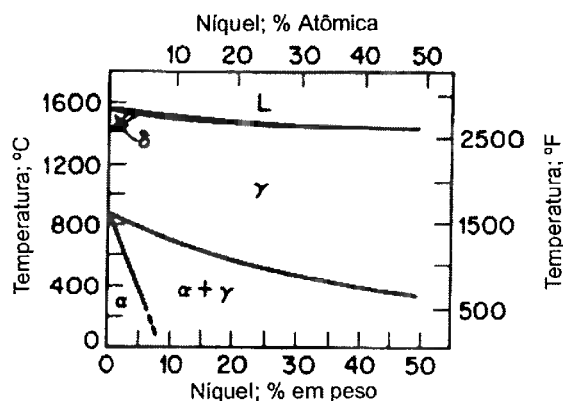


Figura 3- Diagrama de Equilíbrio Fe- Ni¹⁰.

O diagrama ternário Fe-Cr-Ni, próximo a 1400°C (temperatura solidus), está mostrado na Figura 4. Sendo a composição aproximada dos aços inoxidáveis austeníticos da série 300 (16-19%Cr - 6-21%Ni), nota-se que as ligas estão no campo $\alpha + \gamma$, ou muito próximo dele, dependendo da composição específica da liga. As ligas desta classe contêm ferrita δ como constituinte a temperaturas muito elevadas. A quantidade exata desta fase depende da composição, grau de homogeneidade e histórico térmico da liga.

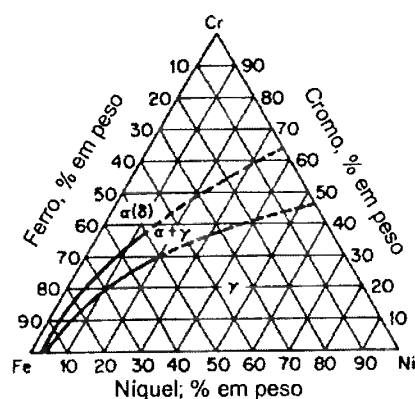


Figura 4- Sistema Fe -Cr- Ni logo abaixo da temperatura solidus (1400°C)¹⁰.

A composição dos aços inoxidáveis austeníticos é calculada de modo a minimizar a formação de ferrita δ . Esta é uma fase de alta temperatura rica em cromo e outros elementos ferritizantes e com baixos teores de níquel e elementos que ampliam o campo de estabilidade da austenita. Quando presente em quantidades significativas dentro do grão autenítico, esta fase aumenta a resistência à sensitização¹⁰ e à corrosão sob tensão¹⁰, entretanto ela é capaz de diminuir a resistência à sensitização do material se presente como fase contínua ao longo do contorno de grão¹⁰. Também, sua presença dificulta o trabalho à quente do material¹⁰.

A exposição da ferrita δ a temperaturas elevadas por longo tempo causa a precipitação da fase sigma (σ); dura e frágil; que reduz a ductilidade e resistência à corrosão por pite da liga¹⁰.

Assim, os aços inoxidáveis austeníticos devem conter suficiente teor de níquel para evitar a presença de ferrita δ .

Efeito de elementos de liga

Em aços inoxidáveis comerciais, normalmente estão presentes elementos de liga visando conferir maior resistência à corrosão. Cada elemento adicionado contribuirá para a formação de austenita ou ferrita e o efeito combinado deles é descrito através das fórmulas empíricas¹¹, que calculam a percentagem em peso de Ni e Cr equivalentes.

$$\% \text{Ni}_{\text{equiv}} = \% \text{Ni} + \% \text{Co} + 30(\% \text{C}) + 2,5(\% \text{N}) + 0,5(\% \text{Mn}) + 0,3(\% \text{Cu})$$

$$\% \text{Cr}_{\text{equiv}} = \% \text{Cr} + 2(\% \text{Si}) + 1,5(\% \text{Mo}) + 5(\% \text{V}) + 5,5(\% \text{Al}) + 1,75(\% \text{Nb}) + 1,5(\% \text{Ti}) + 0,75(\% \text{W})$$

Uma maneira simples e aproximada de relacionar a estrutura metalúrgica e composição dos aços inoxidáveis é através do Diagrama de Schaeffler¹¹, ilustrado na Figura 5. Este diagrama indica a estrutura dos aços inoxidáveis obtida após resfriamento rápido, a partir de 1050°C; não sendo portanto um diagrama de equilíbrio; dependendo da composição da liga.

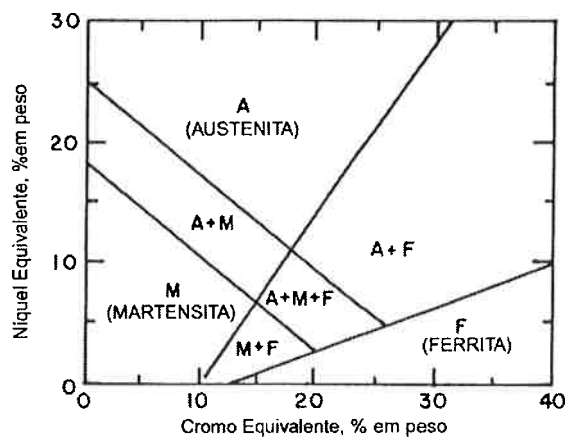


Figura 5- Diagrama de Schaeffler¹¹.

Não se recomenda a adição de elementos austenitizantes como carbono, nitrogênio, manganês, cobre e cobalto em grandes quantidades na produção de aços inoxidáveis austeníticos¹¹. Sabe-se que o carbono em teores necessários para obtenção de estrutura completamente austenítica prejudica a ductilidade e resistência à corrosão do material. Carbono e nitrogênio adicionados em larga escala precipitam na estrutura. Já o manganês, mesmo em teores acima de 25% não é capaz de formar estrutura totalmente austenítica em ligas com mais de 15% de cromo. Este elemento também é capaz de elevar a solubilidade do nitrogênio na fase γ . O cobre prejudica a ductilidade a quente do material e o cobalto é considerado caro para ser usado como elemento de liga.

A adição de elementos de liga leva ao mecanismo de endurecimento por solução sólida. Elementos intersticiais como carbono e nitrogênio têm um maior efeito endurecedor do que os substitucionais ferritizantes e austenitizantes¹².

3.2.2 Martensita induzida por deformação

O encruamento dos aços inoxidáveis UNS S 30400 ocorre com aumento gradativo da quantidade de defeitos no material. A medida que se eleva o grau de deformação, à temperatura ambiente, há geração e aumento da densidade de defeitos, como discordâncias, defeitos de empilhamento ou a fase martensítica¹³. A martensita induzida por deformação se forma diretamente como consequência de deformação plástica e é uma fase muito fina.

Tessler¹⁴ cita que a transformação martensítica é um processo que compete com o escorregamento e é função da temperatura. A altas temperaturas, o escorregamento com desvios é o mecanismo de deformação predominante, enquanto a transformação martensítica é desfavorecida. Já à temperatura ambiente e principalmente abaixo dela, há formação de fases martensíticas.

A Figura 6 mostra a variação das quantidades de fases martensíticas α' e ϵ , com o aumento do grau de deformação. Pode-se notar que para o UNS S 30400, há primeiramente a formação da fase ϵ , em seguida há um decréscimo da quantidade desta fase, até chegar a 0% de fração volumétrica com o aumento progressivo da deformação. A formação de martensita α' ocorre concomitantemente.

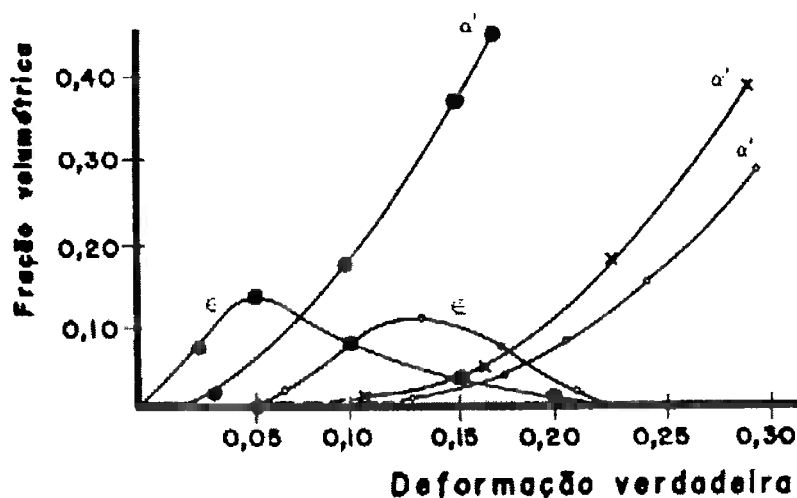


Figura 6- Variação da quantidade de martensita α' e ϵ conforme aumenta o grau de deformação para os aços inoxidáveis UNS S 30400 e 31600¹⁵. A fração volumétrica de martensita foi medida através de difração de raio-X.

• ensaio de tração em UNS S 30400

° ensaio de tração em UNS S 31600

x ensaio de laminação em UNS S 31600

Singh¹ cita que a transformação da austenita em martensita α' e ϵ depende da composição química e da energia de defeito de empilhamento (EDE) do material. Elementos de liga como carbono e níquel tendem a elevar a EDE, favorecendo assim o escorregamento com desvios de discordâncias. Entretanto, o cromo e o silício diminuem a energia de defeito de empilhamento da austenita.

Em seus estudos Bowkett e Harries¹⁶ encontraram relação entre a formação da fase ϵ e o valor da EDE. A fase ϵ forma-se durante o resfriamento ou deformação à temperatura ambiente para materiais com valores de EDE inferior a 30mJ/m^2 , fornecendo desta forma, uma referência para se avaliar as ligas de aço inoxidável quanto à formação de fase ϵ .

Como mencionado anteriormente, a martensita induzida por deformação é uma fase muito fina, sendo por isso de difícil identificação através de técnicas simples de análise microestrutural, como microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Vilela et al.¹⁷ submeteram aços inoxidáveis UNS S 30400 tracionados em diversas temperaturas, à microscopia de varredura por sonda, através das microscopias de força atômica e de força magnética, a fim de quantificar e identificar as fases induzidas por deformação. Utilizaram-se destas técnicas devido às altas ampliações alcançadas pela microscopia de força atômica e o contraste magnético obtido com a microscopia de força magnética, podendo assim, estudar a morfologia e a distribuição das martensitas α' e ϵ . Comprovou-se neste estudo, que a fração de martensita α' aumenta com o grau de deformação do material e com o decréscimo da temperatura. Neste trabalho constatou-se também que a martensita α' tem forma de ripas contidas nas placas de martensita ϵ , sugerindo que esta fase está sendo progressivamente transformada em α' e portanto trata-se de uma fase de transição na transformação $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$. É importante destacar que utilizando-se simultaneamente as duas

técnicas de microscopia de varredura por sonda é possível diferenciar as martensitas α' e ϵ . A literatura relata que a martensita α' é responsável pelo desempenho do material nas operações de conformação mecânica¹⁸, logo este estudo quantitativo ajuda a prever seu comportamento quando submetido a este processo.

3.3 Resistência à corrosão

Aços inoxidáveis austeníticos são materiais bastante utilizados principalmente devido à sua resistência à corrosão. Esta propriedade está associada ao fenômeno de passivação, ou seja, à formação de uma camada de óxido na superfície do metal, que age como barreira entre o substrato e o meio externo. O grau de proteção é função de características desta camada, como espessura, continuidade, coerência, aderência e difusividade do oxigênio e do metal através dela¹⁹.

Quando o material encontra-se em temperatura ambiente a barreira contra a corrosão possui espessura fina, da ordem de 10 a 100Å e é denominada película passiva. Esta é contínua, aderente, impermeável e insolúvel em meios corrosivos oxidantes e tem a capacidade de se auto-refazer quando destruída. Entretanto, há controvérsias quanto a sua natureza, sendo supostamente de um óxido hidratado de cromo¹⁹.

A formação ou quebra da película passiva dependem principalmente do meio e composição química o aço. Um agente essencial para a formação ou restauração da película protetora é o oxigênio; por isso, obtém-se elevada resistência à corrosão quando a superfície encontra-se limpa e livre de depósitos de materiais estranhos.

3.3.1 Efeito da Composição Química

O elemento cromo é o principal responsável pela formação da camada protetora, mas seu efeito benéfico sobre a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis surge a partir de teores próximos a 10,5%Cr. Quando teores de 16% a 20%Cr são obtidos o aço torna-se menos susceptível à corrosão devido a maior estabilidade da camada proporcionada pelo cromo. No entanto, sob condições oxidantes agressivas, aços com teores de cromo muito elevados são menos resistentes à corrosão. O níquel é capaz de conferir especial resistência à corrosão aos aços inoxidáveis austeníticos em meios redutores. O manganês apresenta o

mesmo efeito benéfico; contudo na presença de enxofre há formação de inclusões de sulfeto de manganês, que são facilmente dissolvidas em meio ácido¹⁹. Vale lembrar que o teor de carbono deve ser controlado para evitar a precipitação de carbonetos e quebra da película passiva.

Num estudo realizado por Tanaka et al.²⁰, levando-se em conta aços inoxidáveis empregados no meio industrial, encontrou-se as seguintes percentagens para os diferentes tipos de corrosão: 26,0 % corrosão sob tensão, 19,6 % corrosão em fresta, 14,0% corrosão por pite e 10,9% corrosão intergranular.

3.3.2 Corrosão Intergranular

A corrosão intergranular é um tipo de corrosão que surge em contornos de grãos. Esta corrosão é um grave problema para os aços inoxidáveis austeníticos sensibilizados, mas pode acontecer para um aço solubilizado, dependendo do meio a que está submetido²¹.

Quando o aço inoxidável austenítico é tratado termicamente na faixa de temperatura de sensibilização, entre 420 e 820°C a liga torna-se mais susceptível à corrosão intergranular devido ao empobrecimento em cromo nos contornos de grão. A precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$, ricos em cromo, remove este elemento da matriz diminuindo muito seu teor nas vizinhanças, podendo levar a uma corrosão localizada. O teor mínimo de cromo necessário ao aço inoxidável para a formação da película passiva protetora é de aproximadamente 12%, logo se a região adjacente ao contorno de grão apresentar um teor de cromo inferior a este valor, ela não estará protegida sendo portanto, corroída preferencialmente. Um exemplo do perfil do empobrecimento em cromo ao longo do contorno de grão, está mostrado Figura 7.

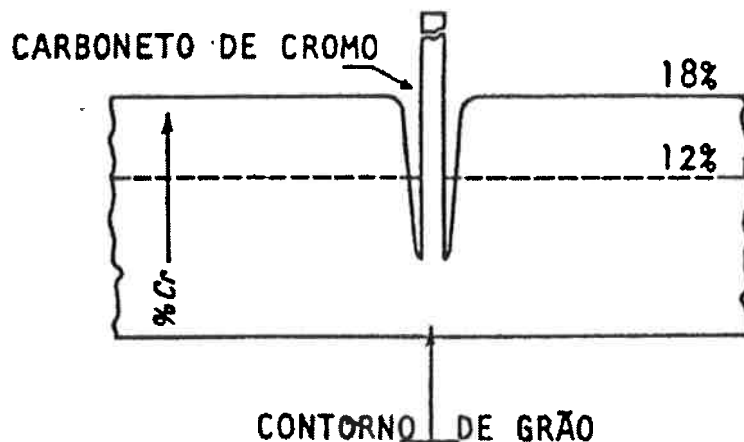


Figura 7- Esquema mostrando a distribuição de Cr em regiões próximas a um carboneto precipitado no contorno de grão²².

Pande et al.²³ mostraram que o aço inoxidável austenítico UNS S 30400 tratado termicamente à 800°C por 48h apresenta-se recuperado; 'ou estabilizado'; com relação à corrosão intergranular, já que o teor mínimo de cromo, detectado através de microscopia eletrônica é cerca de 17%. Este valor está acima do teor mínimo de cromo obtido para o mesmo aço sensibilizado à 600°C por 25h e susceptível à corrosão intergranular, que é próximo à 12%.

A cinética de precipitação de carbonetos, para o UNS S 30400, é mostrada nas curvas TTT, Temperatura -Tempo- Transformação (Figura 8a). Observa-se que a precipitação ocorre rapidamente nos contornos de grão; seguida da precipitação em contornos não coerentes de macla. Posteriormente, há precipitação nos contornos coerentes de macla e por fim no interior do grão. Já a Figura 8b é um diagrama TTS, Temperatura -Tempo- Sensitização, onde nota-se que o início da corrosão intergranular dá-se entre 650 e 700°C; faixa de temperatura crítica para a utilização deste material; e não corresponde diretamente ao início da precipitação de carbonetos nos contornos de grão, que ocorre próximo à 900°C. Este fato pode ser explicado considerando que a morfologia dos

carbonetos e o gradiente de cromo influenciam a susceptibilidade à corrosão. O material torna-se menos resistente à corrosão intergranular quando os carbonetos precipitam de maneira contínua ao longo do contorno e a medida que a concentração de cromo decresce, até atingir um valor mínimo, inferior à 12%, neste local. Para tanto, é necessário um intervalo de tempo desde a precipitação de carbonetos até o início da corrosão.

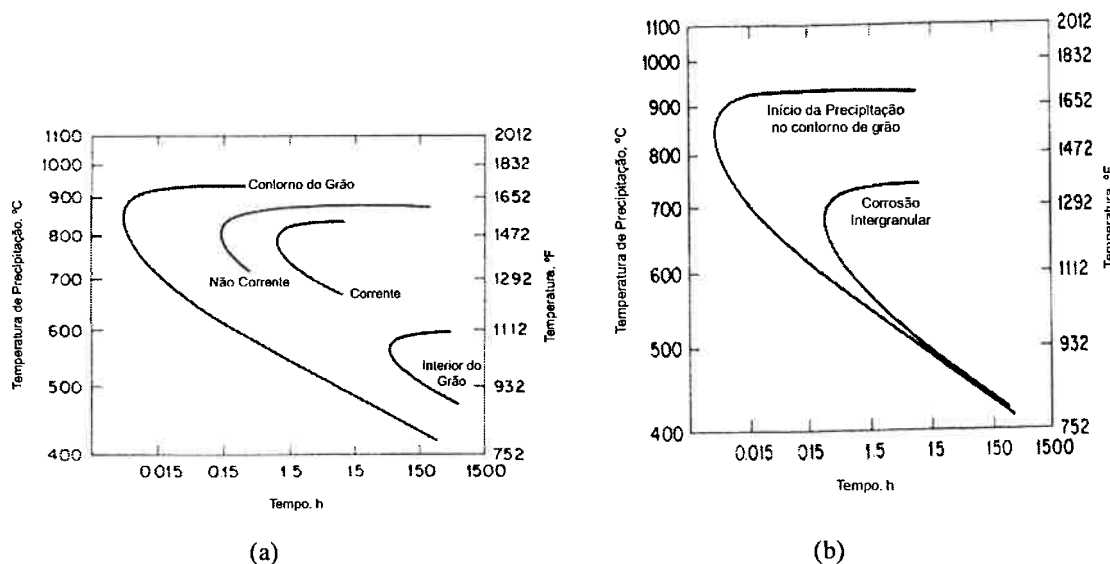


Figura 8-(a) Cinética de precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ para UNS S 30400 contendo 18%Cr- 9%Ni- 0,05%C resfriado rapidamente a partir de 1250°C. (b) Relação entre a precipitação de carbonetos e a corrosão intergranular para UNS S 30400 contendo 18%Cr- 9%Ni- 0,05%C resfriado rapidamente a partir de 1250°C¹¹.

A Figura 9 mostra um diagrama TTT para a precipitação de carbonetos de cromo, $M_{23}C_6$, para um aço UNS S 30400 com dois teores de carbono. É uma curva em C, onde o tempo mínimo de precipitação está entre 700 e 800°C. Nota-se que quanto maior o teor de carbono, mais rápida é a precipitação de carbonetos, uma vez que sua supersaturação é maior²⁰.

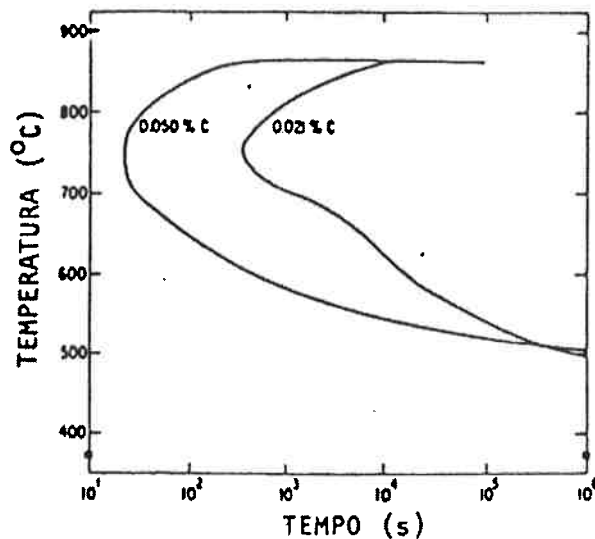


Figura 9- Diagrama TTT para precipitação de carbonetos de cromo $M_{23}C_6$, para UNS S 30400 com dois teores de carbono²⁴.

O principal elemento de liga responsável pelo empobrecimento de cromo é o carbono, entretanto outros elementos influenciam a solubilidade e precipitação de carbonetos. A importância do carbono na corrosão intergranular está ilustrada na Figura 10, onde nota-se que adotando teores superiores a 0,03%C a taxa de corrosão do material eleva-se rapidamente. A sensitização portanto, pode ser evitada com a utilização de aço inoxidável com teor de carbono inferior à 0,03% ou adicionando-se elementos de liga como nióbio e titânio, que formam carbonetos preferencialmente ao cromo¹².

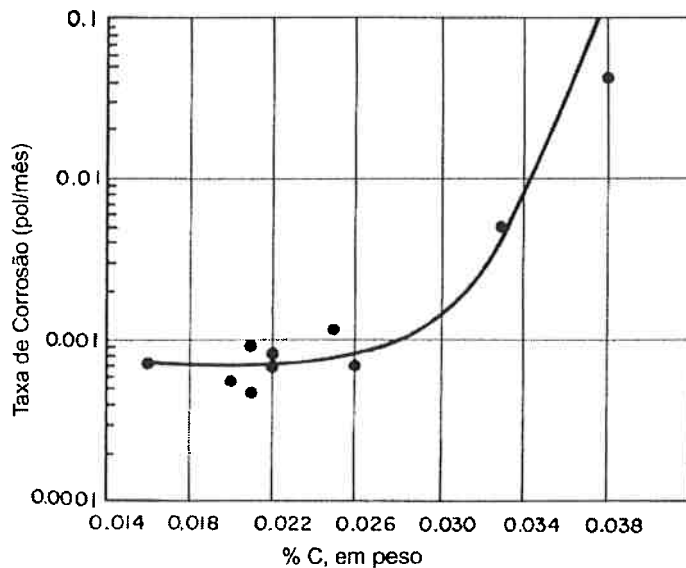


Figura 10-Efeito da concentração de C na taxa de corrosão, em teste Huey, para UNS S 30400, tratado termicamente a 650°C por 2h¹¹.

Também recomenda-se manter a combinação carbono, níquel, cromo, a fim de prevenir a corrosão intergranular, já que o cromo eleva e o níquel reduz a solubilidade do carbono na austenita. Assim, um balanço dos teores destes elementos é necessário para evitar a precipitação de carbonetos.

O efeito do nitrogênio na sensitização é complexo e depende do teor de níquel da liga. Estudos mostraram que para o aço inoxidável austenítico UNS S 30400 contendo 0,05%C e teores de nitrogênio acima de 0,16%, a sensitização é acelerada¹¹.

A microestrutura também influencia a resistência à corrosão. Sabe-se que o aumento do tamanho de grão eleva a susceptibilidade à corrosão intergranular, devido à menor energia de interface entre os contornos, o que favorece a precipitação de carbonetos de maneira contínua ao longo dos contornos de grão¹¹.

3.3.2.1 Influência da Deformação Plástica

É possível melhorar as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos, como dureza e resistência mecânica através de deformação a frio. O aço inoxidável austenítico UNS S 30400, por ser metaestável, pode formar durante o encruamento a fase martensítica, além de defeitos internos como discordâncias e defeitos de empilhamento. Em

aços inoxidáveis austeníticos com menores teores de níquel a deformação plástica induz a transformação de austenita em martensita. Estes aços apresentam maiores taxas de encruamento que aços com teores de níquel mais elevados e portanto com austenita mais estável¹².

Skinner²⁵ menciona de maneira geral, que a quantidade de discordâncias geradas na deformação plástica tem relação com o aumento a susceptibilidade à corrosão.

A influência da deformação plástica sobre a corrosão intergranular já foi estudada anteriormente. Sabe-se que baixos graus de deformação produzem um efeito negativo no comportamento dos aços inoxidáveis sensibilizados, enquanto que elevados níveis de deformação a frio aumentam a resistência à corrosão intergranular.

Um trabalho recente⁷, onde amostras de UNS S 30400 solubilizadas à 1050°C por 15 min, deformadas e sensibilizadas à 675°C, mostrou que baixos graus de deformação a frio (5% a 15%) aumentam a susceptibilidade à corrosão intergranular, já que os carbonetos precipitam preferencialmente nos contornos de grãos e na matriz austenítica. Já deformações acima de um valor crítico (20%) intensificam outro tipo de corrosão, a transgranular. A nucleação e crescimento de carbonetos transgranulares foi observada na matriz austenítica, de maneira orientada.

O nível crítico de deformação que marca a transição do mecanismo de corrosão intergranular para transgranular é função do tempo de sensibilização e da deformação a frio⁷. Quanto menor a duração do tratamento térmico de sensibilização, maior deve ser o grau de deformação plástica para que se possa detectar a alteração. Também, este alto nível de deformação plástica é capaz de elevar a energia livre dos carbonetos transgranulares a valores superiores a energia dos contornos de grãos, influenciando na mudança.

Através de um novo método experimental, um estudo quantitativo de análise de imagem⁷, foi diferenciado o empobrecimento de cromo quanto ao ataque intergranular e transgranular. Para amostras de aço inoxidável UNS S 30400 solubilizadas, deformadas a frio em 10% e sensibilizadas à 675°C por 15 minutos, em média, 65% da corrosão é intergranular, 35% transgranular e 5% na interface austenita-ferrita.

Garcia et al.⁷ mostraram, com o auxílio da metalografia quantitativa, que deformações inferiores ou iguais a 10% e pequenos tempos de sensibilização causam altos níveis de corrosão intergranular.

Parvathavarthini et al.²⁶ estudaram a influência da deformação plástica prévia, entre 0% e 25% de deformação, na sensitização do aço inoxidável UNS S 30400. Comprovou-se que o grau de sensitização (parâmetro obtido do ensaio de Reativação Potenciodinâmica EPR) depende do grau de deformação aplicado e da temperatura e tempo do tratamento de sensitização. Uma amostra não deformada e tratada a 750°C por 24h apresentou grau de sensitização de 10,7%, enquanto que para amostras deformadas em 15% e 25% e tratadas nas mesmas condições este parâmetro foi 3,5% e 2,3% respectivamente. Este resultado pode ser explicado de maneira qualitativa, baseando-se nas mudanças estruturais causadas pela deformação a frio nos aços inoxidáveis austeníticos, seus efeitos na difusão do cromo, nucleação e crescimento de carbonetos. Para pequenas deformações; abaixo de 15%; a densidade de discordâncias no contorno de grão aumenta, facilitando a precipitação de carbonetos, enquanto que o coeficiente de difusão do cromo na matriz permanece inalterado. Já níveis de deformações mais elevados, resultam em maior densidade de discordâncias nos planos de deslramento e conseqüente redução da distância de difusão do cromo, o que homogeneiza a matriz em relação a este elemento. Logo, o empobrecimento de cromo no contorno de grão é limitado e o grau de sensitização do material decresce, para graus de deformações maiores.

Também, quando o aço é deformado, a estrutura original da película passivadora é modificada, tornando-se mais complexa, devido aos defeitos cristalinos introduzidos na deformação²¹. Quando este aço é submetido à tratamento térmico, os defeitos facilitam a difusão de elementos de liga, havendo portanto mais sítios para a nucleação de carbonetos de cromo. Assim, a matriz empobrece em cromo, o que gera uma película menos protetora, aumentando a susceptibilidade à corrosão²¹.

3.3.2.2 Efeito da martensita

Deformação antes da sensitização

Ritter e Briant²⁷ comprovaram em seus ensaios com aço inoxidável UNS S 30400, que a deformação plástica aplicada antes da sensitização acelera a cinética deste tratamento térmico, principalmente em temperaturas inferiores à 600°C. Este resultado está

diretamente ligado à presença de martensita. Amostras tensionadas a $344,7\text{MN/m}^2$ apresentavam microestrutura susceptível à corrosão após sensitização à 500°C por 30 minutos. Já para amostras não deformadas, este efeito foi obtido após 100h de tratamento térmico à mesma temperatura. O menor tempo de sensitização para as amostras deformadas pode ser explicado considerando-se que a difusão de cromo e carbono ocorre mais rapidamente na estrutura HC da martensita introduzida por deformação do que na estrutura CFC da austenita. Além disso, a solubilidade de carbono na martensita é menor do que na austenita, o que favorece a precipitação de carbonetos nas amostras deformadas. Neste mesmo ensaio, após teste de Strauss, segundo a norma ASTM A262E, pôde-se concluir que as amostras não deformadas sofreram apenas corrosão intergranular, enquanto que as previamente deformadas sofreram principalmente corrosão transgranular; já que com auxílio de microscopia eletrônica de transmissão, notou-se a precipitação de carbonetos dentro dos grãos ou ao longo da martensita.

O efeito da martensita introduzida por deformação está presente no tempo de sensitização para temperaturas abaixo de 600°C , tipo de corrosão, recuperação de propriedades corrosivas e precipitação de carbonetos²⁸.

A deformação a frio reduz a cinética de sensitização quando o tratamento térmico é feito em temperaturas elevadas (600 a 650°C)²⁸. Está apresentado mais adiante, no presente trabalho, que contrariamente ao citado por Tedmon et al²⁸., a deformação favorece a cinética de sensitização e a recuperação do material (utilizou-se 675°C como temperatura de sensitização)

Tedmon et al.²⁸ verificaram que a deformação plástica é aplicada antes do tratamento térmico de sensitização, ocorre uma rápida recuperação do aço, quanto as suas propriedades corrosivas¹⁷. Bain et al²⁹ . mostraram que este fenômeno ocorre em função da nucleação de carbonetos, tanto nas bandas de escorregamento dentro do grão, quanto nos contornos. Devido a esta elevada densidade de discordâncias, o empobrecimento de cromo é reduzido quando o aço inoxidável austenítico UNS S 30400 é submetido à sensitização.

Deformação após a sensitização

Tedmon, Vermilyea, Broecker²⁸ comprovaram que para o aço UNS S 30400, a deformação de 55% após sensitização, a 600°C por 24h, é capaz de aumentar a taxa de corrosão. Segundo os autores este efeito deve-se a rápida corrosão da martensita introduzida por deformação.

3.4. Avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular

Dentre os métodos de determinação da susceptibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos têm-se os descritos na norma ASTM A262³⁰. A Prática A da ASTM A262 é basicamente um ataque metalográfico eletrolítico em ácido oxálico. Este procedimento é capaz de evidenciar zonas onde há precipitação de carbonetos, porém não determina se há empobrecimento em cromo. Esta prática é utilizada para aceitação do material, mas a sua rejeição deve ser decidida em conjunto com outros métodos de avaliação descritos em outras práticas, as quais muitas vezes são lentas e destrutivas, incluindo testes de perda de massa e deformação por dobramento.

Ensaio eletroquímico de corrosão, que são rápidos e não destrutivos, são opções interessantes. Curvas de polarização obtidas através do método potenciodinâmico vêm sendo utilizadas para indicar a ocorrência da sensitização^{31,32,33} e comparação entre graus de sensitização³⁴. Os potenciais nas curvas de polarização anódica que causam corrosão intergranular são utilizados como guia para a utilização do método^{35,36} chamado potencistático. A Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation -EPR) é outro método, que vem sendo utilizado de maneira quantitativa e não destrutiva para avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular de aços inoxidáveis³⁷.

Uma maneira conveniente de se entender o fenômeno de resistência à corrosão de aços inoxidáveis é através do diagrama Potencial Aplicado versus Densidade de Corrente Elétrica, conhecido como curva de polarização. O levantamento destas curvas tem sido proposto como método capaz de distinguir material sensitizado de não sensitizado, bem como quantificar o grau de sensitização do material. Este método consiste basicamente em elevar-se o potencial do corpo de prova e registrar a densidade de corrente.

A corrosão intergranular é avaliada por meio de polarização anódica, isto é, a partir do ataque em meio ácido é possível determinar sítios anódicos nos contornos de grão. Por isso, as curvas de polarização anódicas para aço inoxidável sensitizado e não sensitizado são diferentes, como mostra a Figura 11.

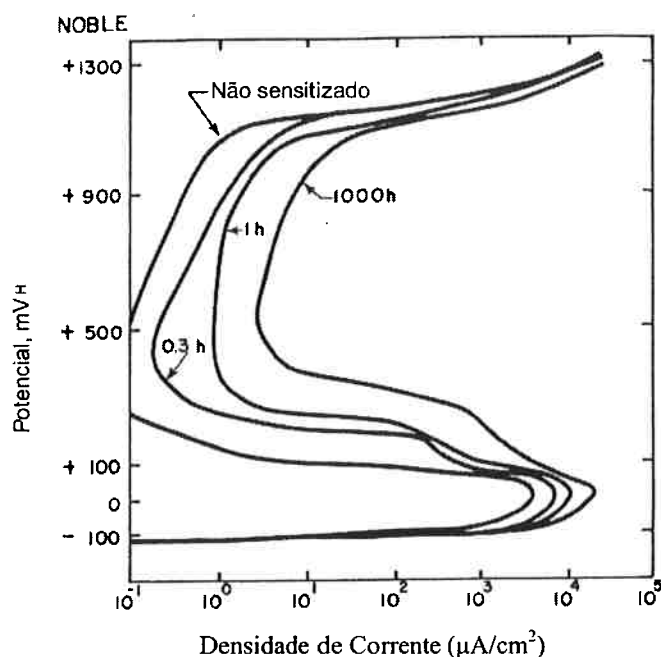


Figura 11- Curvas de polarização anódica para UNS S 30400 em meio ácido (H_2SO_4 2N) a $90^\circ C$ após sensitizer por vários tempos¹¹.

Os parâmetros afetados no tratamento térmico de sensitizer são I_{crit} , máxima corrente atingida durante a corrosão uniforme da superfície; chamada corrosão ativa; e I_{pass} , valor da corrente para que o material encontre-se passivado. Está evidente na Figura 7 a mudança na área que define o “nariz anódico”, correspondente à transição ativa – passiva. A corrosão intergranular de aços sensitizados é acelerada em meios ácidos.

Entre os métodos aqui mencionados, se destacam a Prática A da norma ASTM A262, que fornece importantes informações sobre a microestrutura do material e o ensaio eletroquímico EPR, que é capaz de quantificar o grau de sensitizer do material. Com estes métodos pretende-se estudar no presente trabalho, o efeito da deformação plástica de aço UNS S 30400 sobre a resistência à corrosão intergranular.

4. Materiais, Equipamentos e Métodos Experimentais

Neste capítulo estão descritos os materiais utilizados nos experimentos, as técnicas de caracterização microestrutural, bem como a preparação das amostras e os ensaios de corrosão.

4.1 Materiais e preparação de corpos de prova

O aço inoxidável austenítico UNS S 30400 utilizado no presente trabalho tem sua composição química apresentada na Tabela 1.

Tabela 1- Composição química do aço inoxidável UNS S 30400 estudado (% em peso)^{1,2}

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
0,05	0,32	1,25	0,030	0,03	17,5	9,9	0,46	0,28

O aço foi recebido na forma de uma barra chata lisa com 78mm de largura e 8mm de espessura. Desta foram extraídas amostras, segundo o sentido longitudinal da barra, com dimensões de (8x8) mm e 100mm de comprimento.

Todas as amostras foram solubilizadas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, por tratamento térmico de 40 minutos na temperatura de 1050°C, em forno tipo mufla da marca Carbolite Furnances e resfriadas em água. Estas condições estão dentro das recomendações para este aço que são: de 3 a 5 min/0,10 pol de espessura à temperatura de 1010 a 1120°C³⁸.

Como deseja-se estudar o efeito da deformação à frio antes e após a sensitização, dividiram-se as amostras solubilizadas em cinco grupos, de acordo com a seqüência de ensaios à que foram submetidas, sendo estes grupos:

- (a) solubilizadas
- (b) solubilizadas e deformadas
- (c) solubilizadas e sensitizadas
- (d) solubilizadas, sensitizadas e deformadas

¹ Doação da Aços Villares, atual Villares Metals.

² Análise química realizada no Laboratório de Análises Químicas Inorgânicas. Relatório N^o 868760.

(e) solubilizadas, deformadas e sensitizadas.

Amostras pertencentes aos grupos (c) e (d), logo após a solubilização foram submetidas à sensitização na temperatura de 675°C por tempos distintos. Em seguida amostras dos grupos (b) e (e), somente solubilizadas, e amostras solubilizadas e sensitizadas do grupo (d) foram destinadas à confecção dos corpos de prova segundo o formato necessário para a deformação através de tração, sendo que após a deformação, as amostras do grupo (e) foram tratadas na temperatura de sensitização.

A sensitização foi realizada à 675°C por tempos de 30 min, 1h, 2h, 4h e 8h, sempre com resfriamento em água.

4.2 Ensaio de Tração

Dispondo de amostras solubilizadas e sensitizadas, grupo (d), e outras somente solubilizadas, grupos (b) e (e), todas foram submetidas a ensaio de tração; para provocar uma deformação uniforme de 10% de seu comprimento original.

Os corpos de prova utilizados foram confeccionados de maneira a sofrerem deformação uniforme, apresentando espessura constante, faces paralelas, comprimento de 100mm e um raio de curvatura de aproximadamente 6mm, para evitar concentração de tensão durante o ensaio. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais da Faculdade de Engenharia Industrial (FEI) de São Bernardo do Campo no equipamento mostrado na Figura 12.

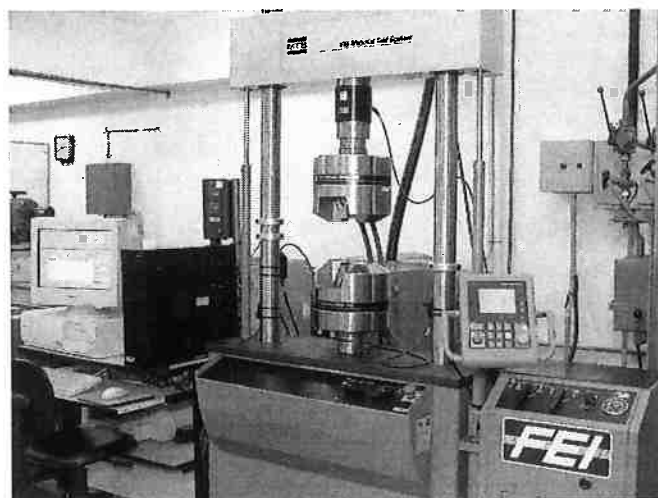
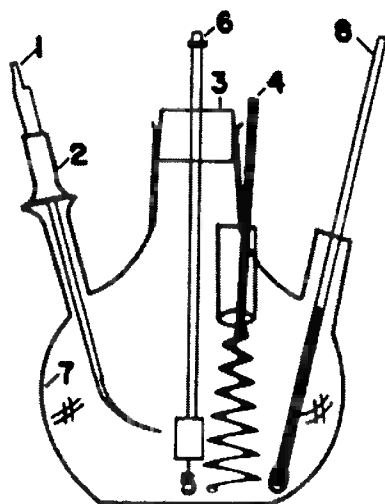


Figura 12- Máquina de tração marca 810 MTS, acoplada a um microcomputador.

Ao término do ensaio de deformação a frio, extraíram-se amostras para os ensaios eletroquímicos.

4.3 Ensaio de Corrosão

O principal equipamento utilizado para a realização dos testes eletroquímicos foi um potenciostato marca Princeton Applied Research, Modelo 273A, acoplado de um lado a um microcomputador e impressora e, do outro lado, à uma célula eletrolítica. A célula foi montada utilizando-se um balão de vidro com capacidade de 1000mL, um eletrodo de referência de calomelano saturado e um contra eletrodo de platina. O corpo de prova foi colocado na célula com a face a ser ensaiada voltada para o eletrodo de calomelano. A temperatura dos ensaios foi controlada, estando à $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$. Um esquema da célula eletrolítica está ilustrado na Figura 13.



- 1 eletrodo de referência
- 2 suporte de eletrodo de referência
- 3 suporte de vidro para fixação do c.p
- 4 contra eletrodo de platina
- 5 corpo de prova (c.p)
- 6 haste de aço inoxidável
- 7 solução para ensaios eletroquímicos
- 8 termômetro

Figura 13- Esquema de montagem da célula eletrolítica e seus eletrodos.(Figura baseada na referência 13)

Os corpos de prova utilizados nos ensaios eletroquímicos passaram pelo seguinte preparo: após tratamentos térmicos e deformação a frio, extraíram-se amostras de dimensões de 8mm de espessura e 10mm de comprimento. Suas faces foram lixadas até a lixa #600. Em seguida as amostras foram embutidas em baquelite, de modo a expor a seção transversal da barra original. O contato elétrico necessário para os ensaios eletroquímicos deram-se através de um pequeno orifício com rosca na baquelite até a superfície da amostra.

Os ensaios eletroquímicos realizados foram: Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica na versão Duplo Loop (DL-EPR) e Prática A da norma ASTM A262.

4.3.1DL-EPR

Os ensaios DL-EPR foram realizados a fim de determinarem-se valores de parâmetros relacionados à corrosão intergranular. Foi necessário um potenciostato (PAR 273A) e a utilização de uma solução naturalmente aerada 0,5M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 0,01M de tiocianato de potássio (KSCN) à $(30\pm 1)^\circ C$ ³⁹. Neste ensaio, amostras com acabamento da superfície até a lixa #600, ficaram imersas na solução durante 5 minutos sem a aplicação de potencial, para permitir a estabilização do potencial de corrosão (E_{corr}). Foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e um fio de platina como contra-eletrodo. O ensaio DL-EPR realizado caracteriza-se pelo processo de ativação, elevação do potencial desde E_{corr} até o valor máximo de $500mV_{ECS}$, onde a amostra encontra-se protegida por uma película passivada. Em seguida, o potencial é reduzido até seu valor inicial E_{corr} , processo de reativação. Na reativação ocorre a quebra da película passiva, principalmente nas zonas empobrecidas em cromo. Em ambos os processos a velocidade de varredura empregada é de 1,67mV/s. Neste ensaio são obtidos valores de máxima densidade de corrente tanto na etapa de ativação I_a , como na reativação, I_r . O grau de sensitização é medido através da razão entre os dois máximos de densidade de corrente I_r/I_a .

4.3.1.1 Exames das superfícies corroídas

Após os ensaios DL-EPR, as superfícies atacadas foram observadas à vista desarmada e em microscópio óptico com 200 vezes de aumentos para se verificar a morfologia de corrosão.

4.3.2 Prática A

A Prática A da norma ASTM A262, consiste de um ataque eletrolítico realizado em ácido oxálico. As amostras embutidas em baquelite foram polidas até diamante $1\mu\text{m}$ e atacadas eletroliticamente com uma solução aquosa de 10% de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ácido oxálico), sob uma densidade de corrente de $1\text{A}/\text{cm}^2$, durante 90s. Após o ataque, as amostras foram observadas em microscópio óptico e as microestruturas foram comparadas às apresentadas na norma ASTM A262.

4.4 Caracterização Microestrutural

As microestruturas do aço UNS S 30400 nos diversos estados foram caracterizadas através de técnicas complementares de análise microestrutural, como microscopia óptica e dureza Vickers.

4.4.1 Microscopia Óptica

O estudo metalográfico foi feito após a realização da Prática A nas amostras, segundo a norma ASTM A262. Estas, foram embutidas em baquelite, tiveram sua face exposta lixada até a grana 600 e em seguida polidas em politrizes com pasta de diamante com $6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$.

As microestruturas foram observadas em microscópio óptico marca Olympus BX60M com 100, 200 e 500 vezes de aumento.

4.4.2 Ensaio de dureza Vickers

Foram efetuadas mediadas de dureza (escala Vickers) para acompanhamento e caracterização do efeito da deformação aplicada. Os ensaios foram realizados num Microdurômetro Wolpert, com carga de 1Kg.

4.4.3 Permeabilidade magnética

Foram realizados ensaios para detecção de fases magnéticas, utilizando-se um ferritoscópio modelo Fischerscope Ferrite. O limite de detecção do aparelho é de 0,1% de fase magnética.

5. Resultados Experimentais

Neste capítulo estão apresentados os resultados experimentais na seguinte seqüência: caracterização microestrutural, dureza Vickers, fração magnética, micrografias após Prática A e curvas de polarização cíclica (DL-EPR).

5.1 Caracterização microestrutural

O material no estado solubilizado (1050°C – 40 minutos, seguido de resfriamento em água) apresentou uma estrutura austenítica com grãos equiaxiais e maclas de recozimento. Nesta condição a única fase presente é a austenita. (Figura 19.1 (a)).

O mesmo material após deformação uniforme de 10% apresentou estrutura praticamente igual a anterior (Figura 19.2 (a)). Houve dificuldade de revelar a microestrutura devido à deformação.

5.1.1 Medidas de Dureza

A deformação a frio foi realizada por tração uniaxial e foi avaliada pelo aumento de dureza do material. A Tabela mostra os valores médios e os respectivos desvios padrão de 10 medições de dureza realizadas em amostras de aço inoxidável UNS S 30400 solubilizadas e em amostras solubilizadas e deformadas. Como pode-se notar há um endurecimento do material com a deformação.

Tabela 2 – Valores médios de dureza Vickers HV. (média de 10 medições). Carga 1Kg

Amostra	HV
Solubilizada	150 ± 6
Solubilizada e deformada	190 ± 9

5.1.2 Fração magnética

A presença de fração magnética medida em ferritoscópio não foi detectada em amostras solubilizadas, sensitizadas e deformadas nem em amostras solubilizadas, deformadas e sensitizadas.

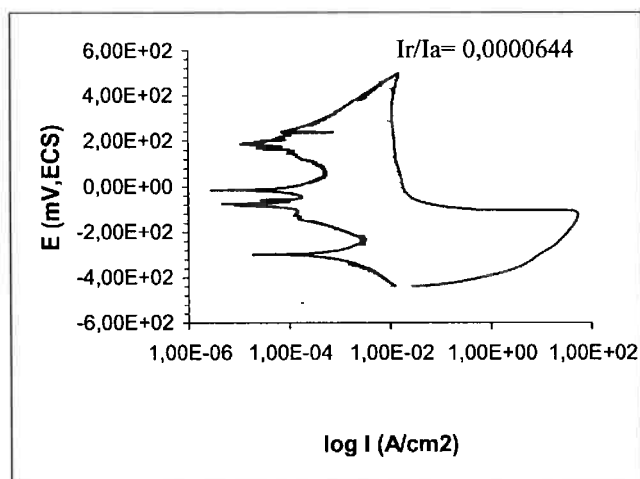
5.2 Ensaio eletroquímico

Os resultados dos ensaios eletroquímicos realizados estão mostrados a seguir.

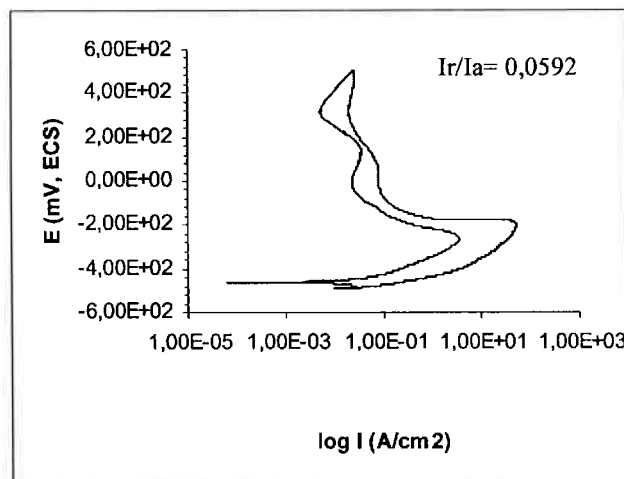
5.2.1 Ensaio DL-EPR

Os ensaios DL-EPR foram realizados a fim de determinarem-se valores de parâmetros relacionados à corrosão intergranular (I_r/I_a). A Figura 14 mostra algumas curvas obtidas através dos ensaios DL-EPR para amostras solubilizada; solubilizada e deformada; solubilizada e sensitizada; solubilizada, sensitizada e deformada; e solubilizada deformada e sensitizada.

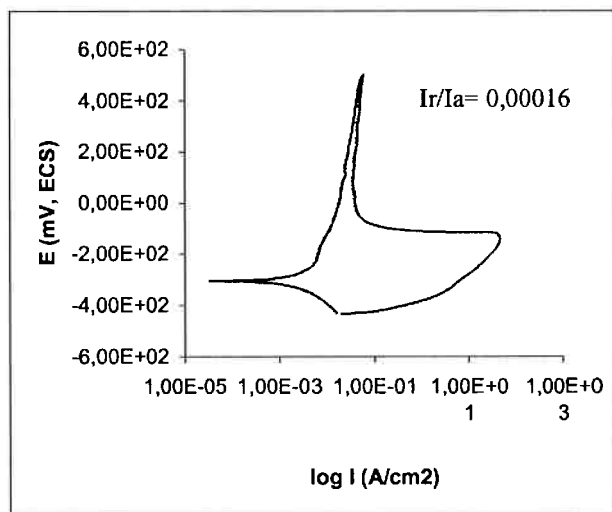
(a)



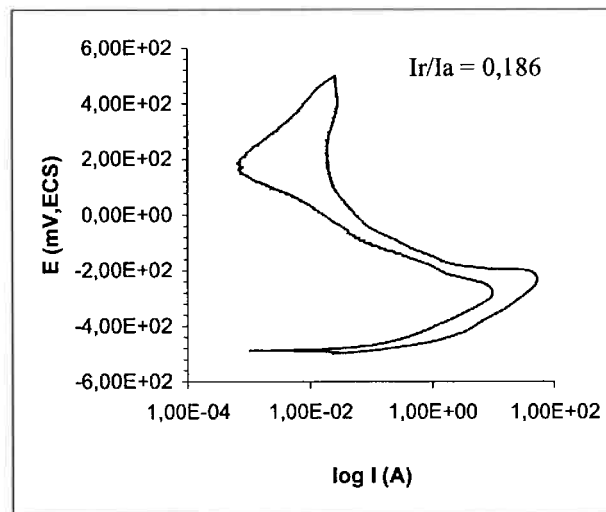
(b)



(c)



(d)



(e)

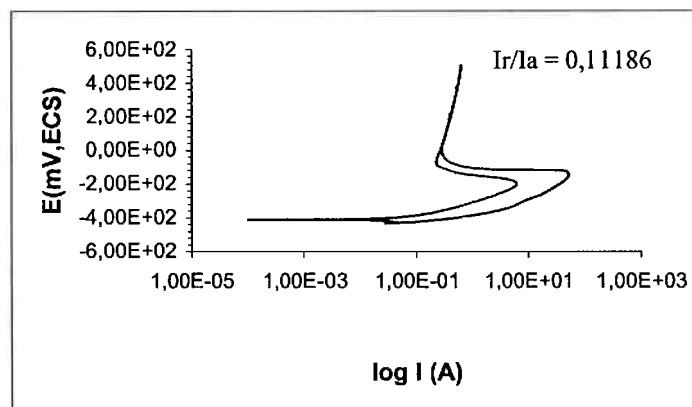


Figura 14 - Curvas de polarização, obtidas em ensaio eletroquímico DL-EPR para amostras (a) solubilizada; (b) solubilizada e sensibilizada por 1h; (c) solubilizada e deformada 10% em ensaio de tração (d) solubilizada, deformada e sensibilizada por 4h; (e) solubilizada, sensibilizada por 2h e deformada.

As Figuras 15, 16 e 17 mostram respectivamente, a variação do parâmetro I_r/I_a com o tempo de sensitização, para amostras solubilizadas e sensitizadas (SS), solubilizadas, deformadas e sensitizadas (SDS) e solubilizadas, sensitizadas e deformadas (SSD).

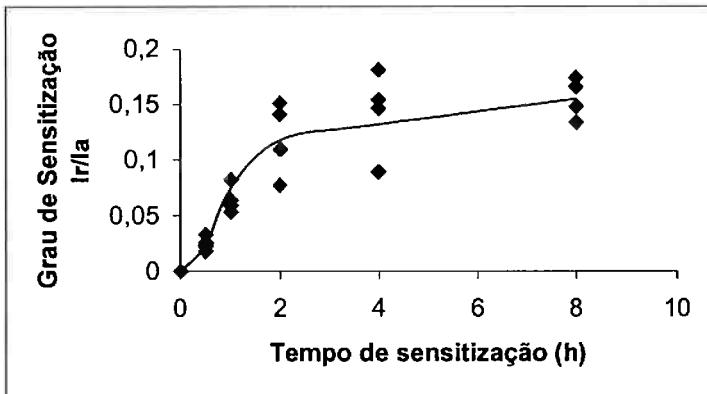


Figura 15- Variação do Grau de Sensitização (GS) I_r/I_a com o tempo de sensitização para amostras solubilizadas e sensitizadas.

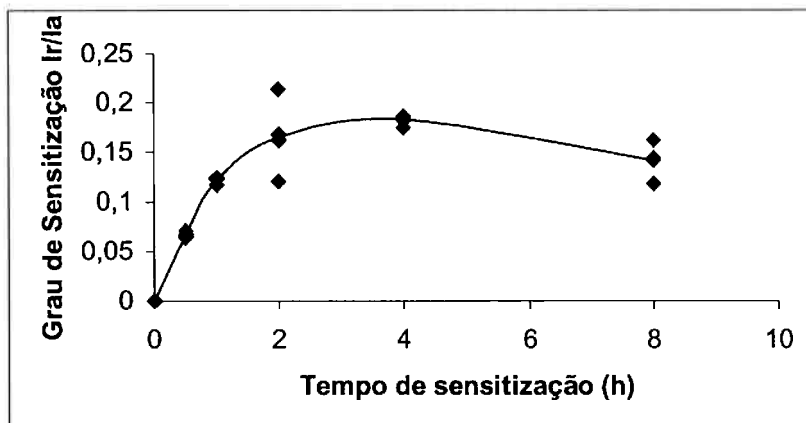


Figura 16 - Variação do Grau de Sensitização (GS) I_r/I_a com o tempo de sensitização para amostras solubilizadas, deformadas e sensitizadas.

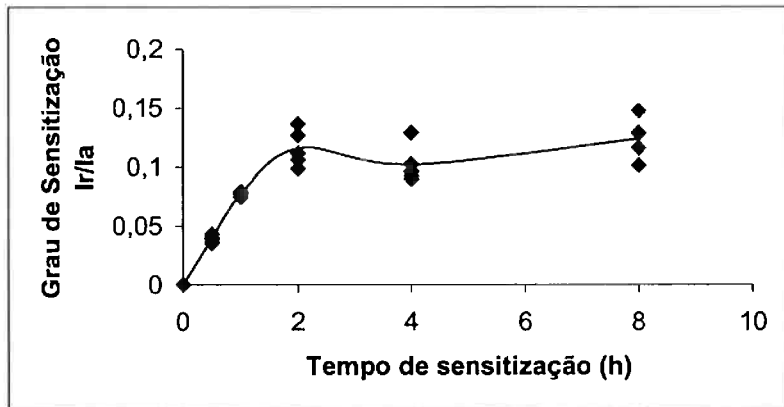


Figura 17- Variação do GS, Ir/Ia com o tempo de sensitização para amostras solubilizadas, sensitizadas e deformadas.

A Figura 18 apresenta as curvas das três condições estudadas, para efeito comparativo. Esta foi construída a partir dos valores médios obtidos para cada caso.

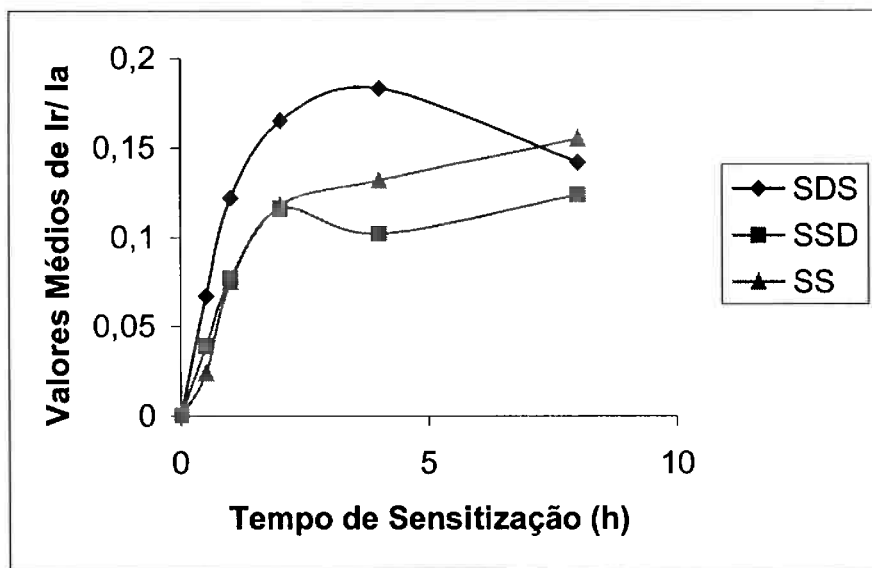


Figura 18 - Variação dos valores médios de I_r/I_a com o tempo de sensitização para amostras SDS (solubilizada, deformada e sensitizada); SSD (solubilizada, sensitizada e deformada); SS (solubilizada e sensitizada).

A Tabela 3 mostra os respectivos valores médios e desvios padrão de I_r/I_a para cinco curvas de cada condição de ensaio.

Tabela 3- Médias e respectivos desvios padrão de I_r/I_a para amostras solubilizadas e sensitizadas (SS), solubilizadas, deformadas e sensitizadas (SDS) e solubilizadas, sensitizadas e deformadas (SSD) para cinco curvas de cada condição de ensaio.

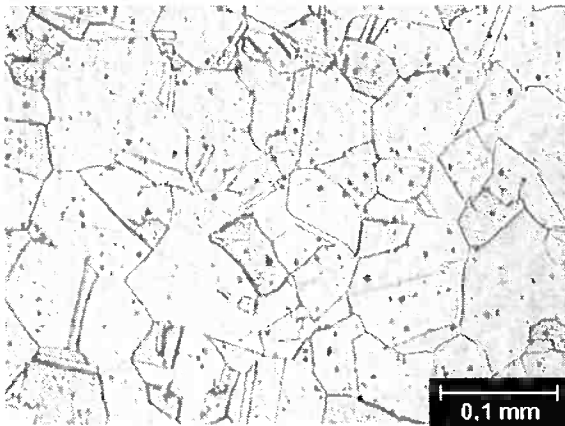
Tempo (h)	I_r/I_a (SS)	I_r/I_a (SDS)	I_r/I_a (SSD)
0 (solubilizada)	$(7.2 \pm 1.2) E-05$	$(10 \pm 8) E-05$	$(10 \pm 8) E-05$
0.5	$(2.4 \pm 0.6) E-02$	$(6.7 \pm 0.3) E-02$	$(3.9 \pm 0.3) E-02$
1	$(7.5 \pm 0.6) E-02$	$(12.4 \pm 0.3) E-02$	$(7.7 \pm 0.2) E-02$
2	$(11.8 \pm 3.0) E-02$	$(17 \pm 3) E-02$	$(12 \pm 2) E-02$
4	$(13.2 \pm 4.0) E-02$	$(18 \pm 5) E-02$	$(10 \pm 2) E-02$
8	$(15.5 \pm 2.0) E-02$	$(14 \pm 2.0) E-02$	$(12 \pm 2) E-02$

5.2.1 Prática A

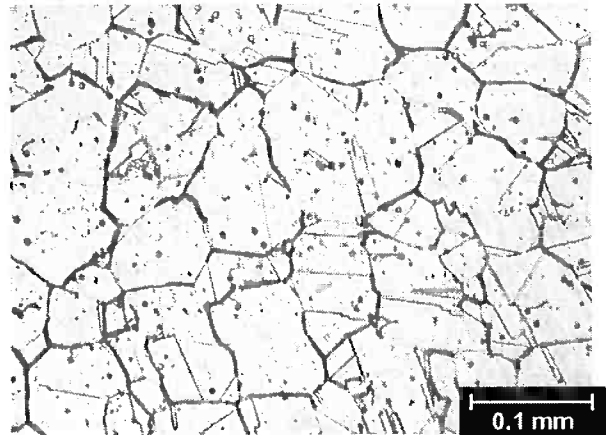
Após a realização da Prática A da norma ASTM A262, as amostras foram observadas em microscópio óptico e suas micrografias estão mostradas na Figura 19.1 a 19.3.

Amostras Solubilizadas e Sensitizadas (SS)

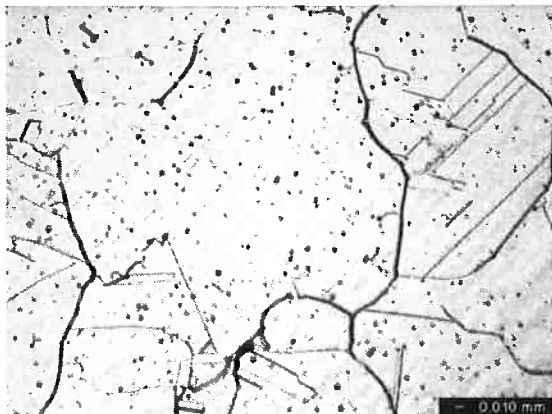
(a) Solubilizada



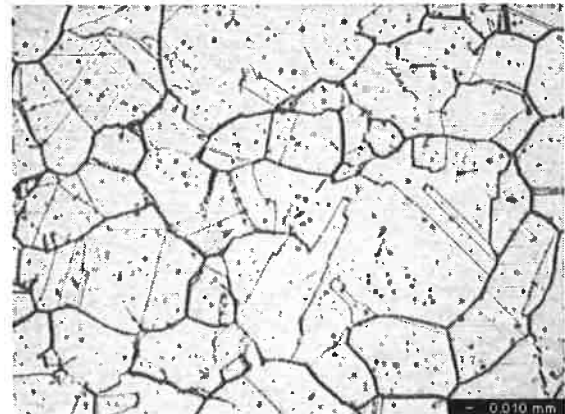
(b) SS30 minutos



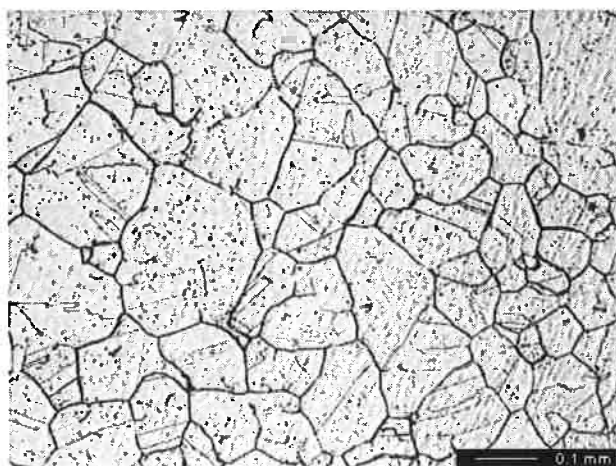
(c) SS1 hora



(d) SS2 horas



(e) SS4 horas



(f) SS8 horas

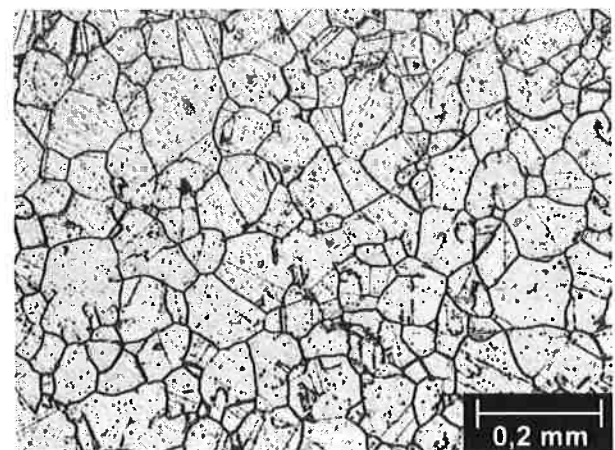
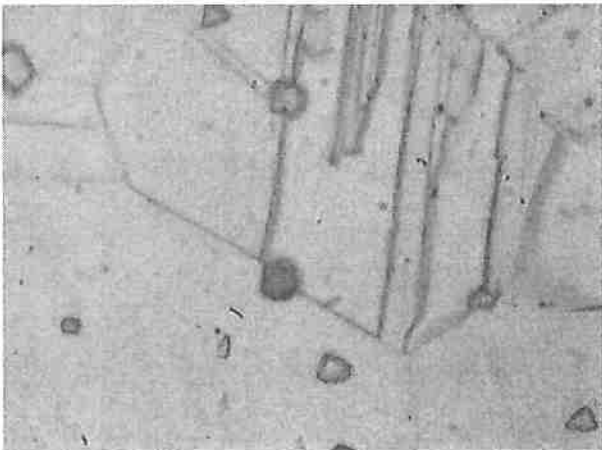


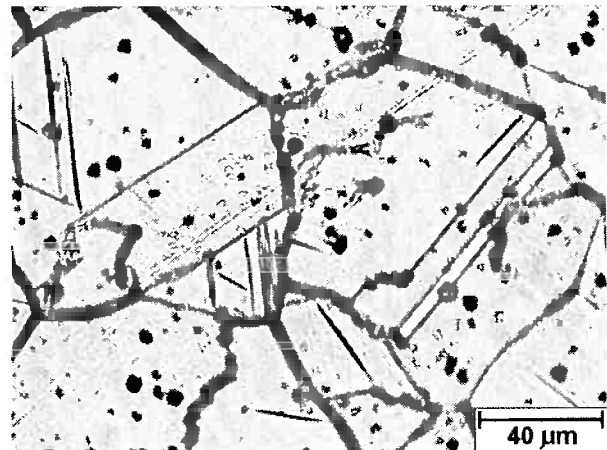
Figura 19.1 -Micrografias obtidas através de Prática A para amostras de UNS S 30400 Solubilizadas e Sensitizadas (SS): (a) Não Sensitizada aumento 200x; (b) SS30 minutos aumento 200x; (c) SS 1 hora aumento 200x; (d) SS 2 horas aumento 200x; (e) SS 4 horas aumento 100x; (f) SS 8 horas aumento 100x.

Amostras Solubilizadas Deformadas e Sensitizadas (SDS)

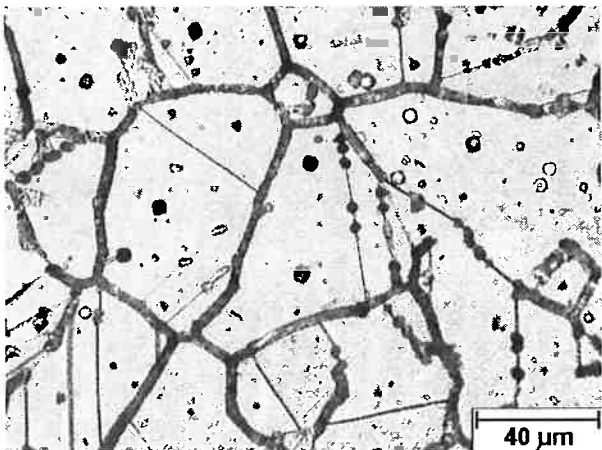
(a)SD10%



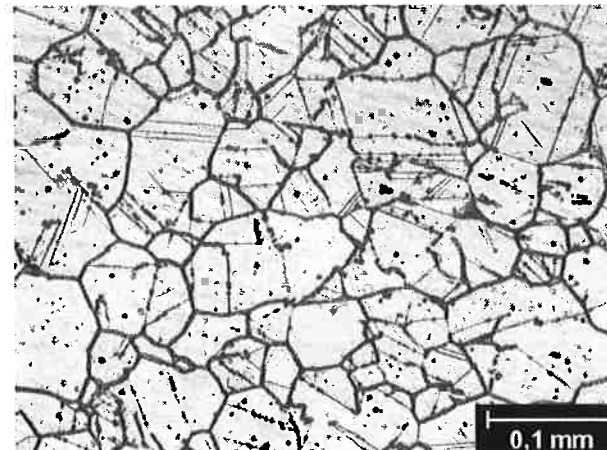
(b)SDS30minutos



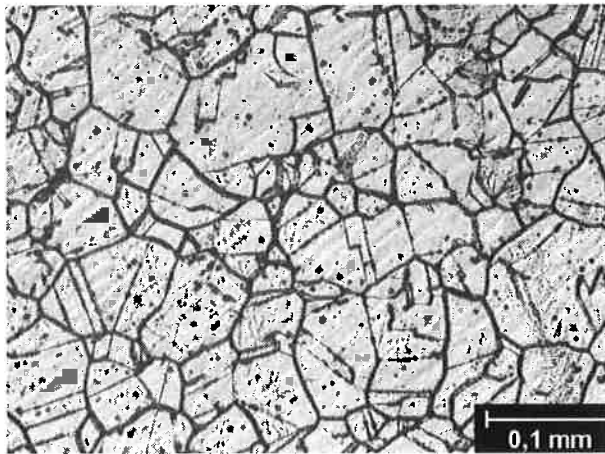
(c)SDS1hora



(d)SDS2horas



(e) SDS 4 horas



(f) SDS 8 horas

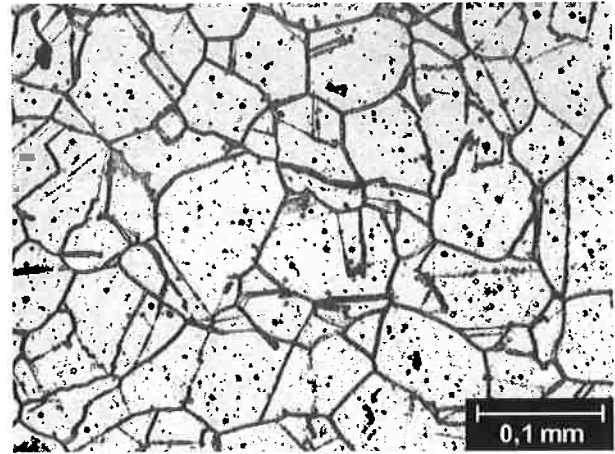
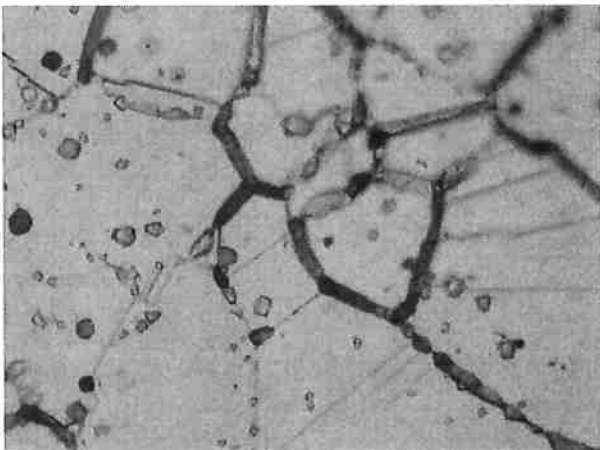


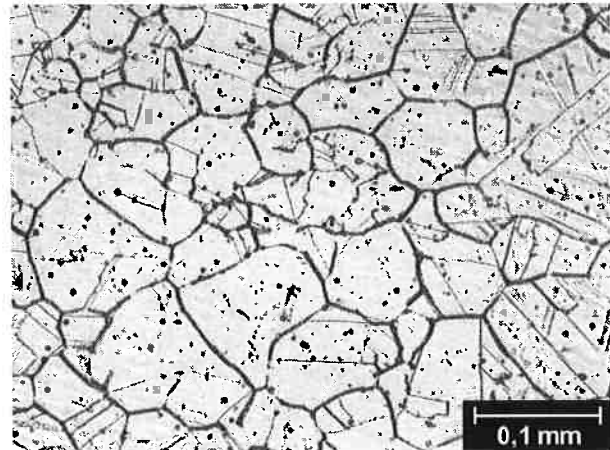
Figura 19.2- Micrografias obtidas através de Prática A para amostras de UNS S 30400 Solubilizadas, Deformadas e Sensitizadas (SDS): (a) Solubilizadas e deformada aumento 1000x; (b) SDS 30 minutos aumento 500x; (c) SDS 1 hora aumento 500x; (d) SDS 2 horas aumento 200x; (e) SDS 4 horas aumento 200x; (f) SDS 8 horas aumento 200x.

Amostras Solubilizadas Sensitizadas e Deformadas (SSD)

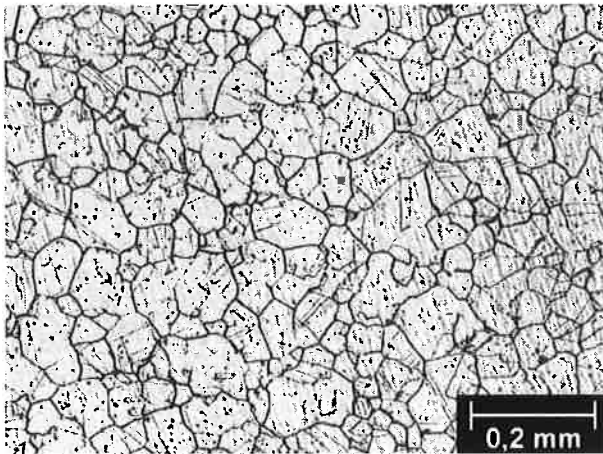
(a) SSD 30 minutos



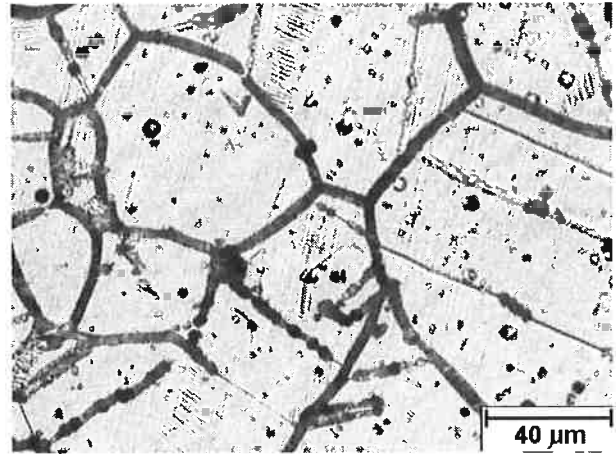
(b) SSD 1 hora



(c)SSD2horas



(d)SSD4horas



(e)SSD8horas

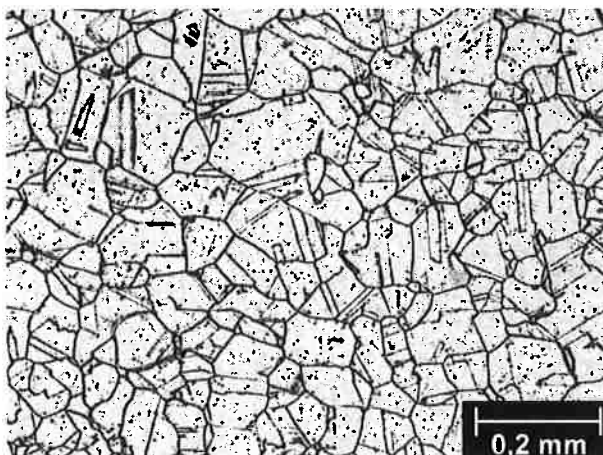


Figura 19.3 - Micrografias obtidas através de Prática A para amostras de UNS S 30400 Solubilizadas Sensitizadas e Deformadas (SSD): (a) SSD30 minutos aumento 500x; (b) SSD 1 hora aumento 200x; (c) SSD 2 horas aumento 100x; (d) SSD 4 horas aumento 500x; (e) SSD 8 horas aumento 100x.

6. Discussão dos Resultados

Os resultados estão a seguir discutidos em dois tópicos: I) modificações microestruturais causadas pela deformação a frio e II) efeito das modificações microestruturais sobre a corrosão intergranular.

6.1 Características Microestruturais

6.1.1 Estado solubilizado

Após a solubilização, o aço inoxidável UNS S 30400 era constituído de grãos austeníticos e apresentava maclas de recozimento (Figura 19.1(a)). Esta é uma microestrutura típica de metais e soluções sólidas de baixa energia de defeito de empilhamento. Entretanto, deve-se destacar aqui que para o material em estudo, o Diagrama de Schaeffler prevê a estrutura austenítica + ferrítica, mas provavelmente após o tratamento térmico de solubilização à 1050°C houve dissolução da ferrita presente na microestrutura do aço em estudo; já que a austenita é a fase de equilíbrio a esta temperatura.

6.1.2 Estado deformado

Após 10% de deformação a frio uniforme, por tração, o aço apresentou endurecimento conforme mostra a Tabela 2. Sua microestrutura pode ser observada na Figura 20, que mostra a presença de maclas e de degraus de contornos de maclas. As maclas observadas na figura são de recozimento. A pequena deformação aplicada (10%) não é suficiente para gerar maclas de deformação.

A deformação a frio causa aparecimento de martensita cúbica, ferromagnética, denominada α' , como ilustra a Figura 6; entretanto a detecção desta fase, por medidas magnéticas (ferritoscópio) não foi possível. Este resultado não descarta a presença de martensita α' ; uma vez que a literatura aponta sua existência para deformações inferiores a 5%¹⁵. Este resultado experimental deve-se a pequena fração volumétrica de fase

martensítica introduzida com a deformação. A presença de martensita α' também contribui para o aumento do encruamento do material.

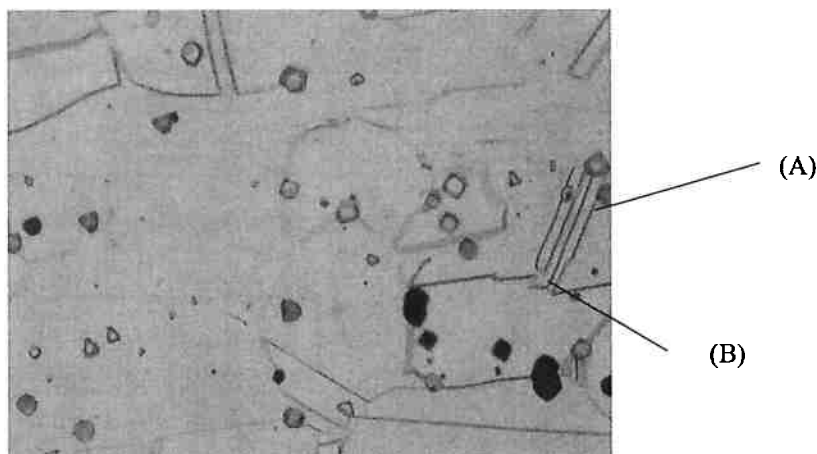


Figura 20- Micrografia obtida através de Prática A para amostra de UNS S 30400 solubilizada a 1050°C e deformada em 10% de seu comprimento original por tração. Nota-se a presença de maclas (A) e de degraus de contornos de maclas (B). Aumento de 500x.

6.2 Efeito da microestrutura sobre a resistência à corrosão intergranular

Amostras Solubilizadas e Sensitizadas (SS)

Nestas amostras o grau de sensitização (GS) aumenta; primeiro rapidamente e depois lentamente, tendendo a um patamar. A Figura 19.1 mostra, através da Prática A, que a precipitação de carbonetos é mais intensa para tempos crescentes de tratamento de sensitização à 675°C. Então, poder-se-ia esperar que o grau de sensitização (GS) do material continuasse a aumentar; entretanto para tempos maiores do que 2 horas, o GS cresce lentamente, tendendo a um patamar.

Este comportamento pode ser entendido devido à precipitação de carbonetos nos contornos de grão e conseqüente geração de região empobrecida no elemento Cr ao seu redor. Quanto maior o grau de empobrecimento (GE) de Cr maior é o GS. O patamar de sensitização, (ou a tendência a um patamar), observado para o intervalo de 4 a 8h, revela que este GE está sendo mantido constante ou aumentando mais lentamente.

Deve-se lembrar, aqui, que neste processo, o elemento Cr difunde até o contorno de grão para precipitar o carboneto. No entanto, ele também difunde, a partir do meio do grão, para homogeneizar esta região empobrecida. Estes fluxos de Cr ocorrem ao longo do tempo

de tratamento e geram, nos primeiros instantes, o aumento do GS (devido ao aumento do GE de Cr próximo aos contornos de grão). Para tempos maiores, o consumo e o fornecimento de Cr são tais que o GE em Cr mantém-se praticamente constante, originando o patamar no GS. E, para tempos ainda maiores, a tendência é a recuperação do material, isto é, a precipitação de carbonetos atinge a sua fração máxima e, se for mantida a temperatura, o Cr difunde e homogeneiza a concentração ao redor dos carbonetos. O fenômeno de recuperação, para o presente caso, é, portanto, esperado para tempos maiores do que 8h; tempos estes que não foram investigados no presente trabalho.

6.2.1 Influência da deformação na resistência à corrosão intergranular

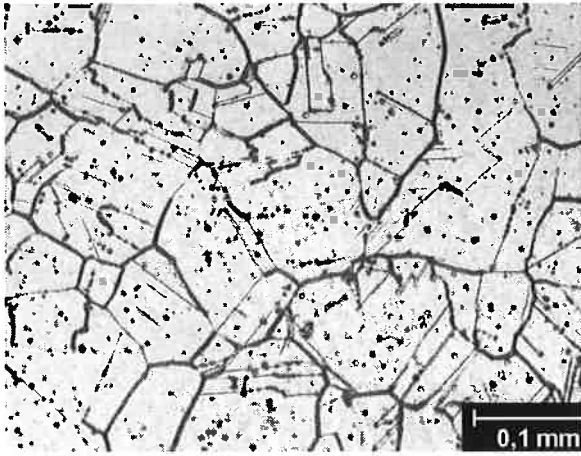
Amostras Solubilizadas, Deformadas e Sensitizadas (SDS)

Observa-se que o formato da curva GS (Ir/Ia) versus Tempo de Sensitização para as amostras SDS é diferente daquele obtido para as amostras SS (Figuras 15 e 16). Aqui, a deformação uniforme de 10% realizada antes do tratamento de sensitização adiantou tanto o processo de sensitização quanto o de recuperação: um máximo de GS foi obtido no intervalo de 2 a 4h e para tempos maiores o material dá sinais de recuperação, pois o GS diminui.

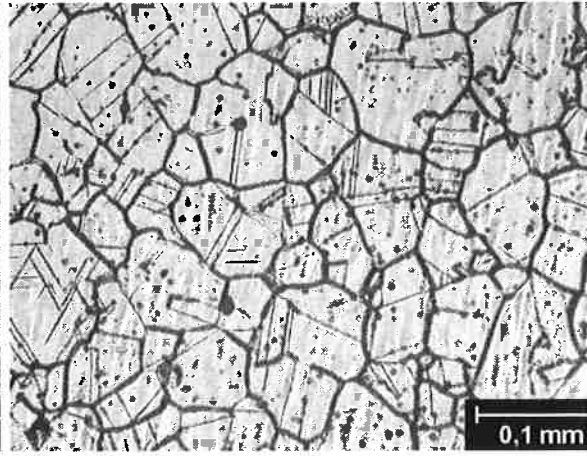
Neste caso, a deformação permite que os processos que envolvem difusão, (sensitização e recuperação) ocorram com mais facilidade. A presença de discordâncias e martensita α' originam estruturas onde a difusão de Cr é mais rápida.

As micrografias da Figura 21 mostram que a precipitação de carbonetos de Cr das amostras SDS aumenta com o tempo de sensitização. Apesar do GS para 8h de tratamento térmico ser inferior ao de 4h não é possível identificar este fato na Figura 21, pois a zona empobrecida em Cr recebe cromo da matriz; provocando a homogeneização e recuperação do material; não de carbonetos de cromo precipitados.

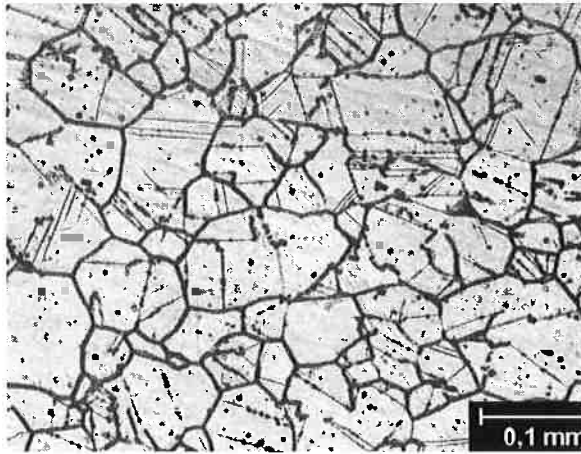
(a)SDS30minutos



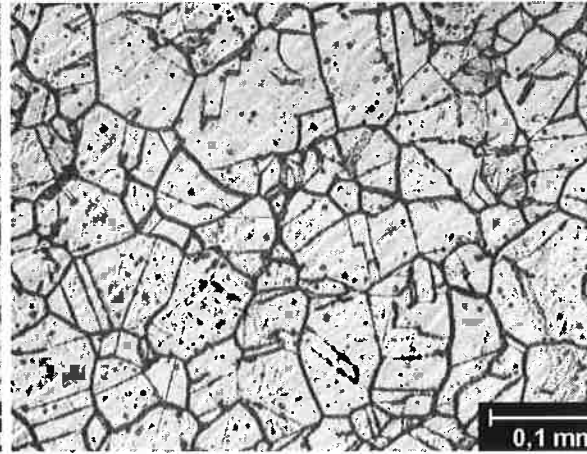
(b)SDS1hora



(c)SDS2horas



(d)SDS4horas



(e)SDS8horas

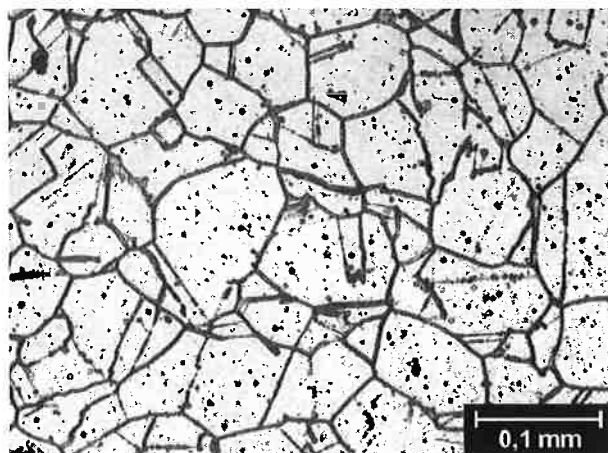


Figura 21- Micrografias obtidas através de Prática A para amostras de UNS S 30400 Solubilizadas, Deformadas e Sensitizadas (SDS): (a) SDS30 minutos aumento 200x; (b) SS 1 hora aumento 200x; (c) SS 2 horas aumento 200x; (d) SS 4 horas aumento 200x; (e) SS 8 horas aumento 200x.

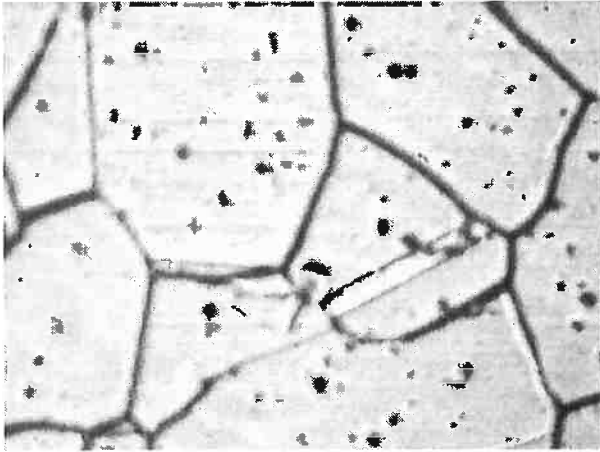
A curva GS versus Tempo de Sensitização (Figura 18) mostra que o GS do material aumenta acentuadamente nos tempos mais curtos (até 2h) caindo no intervalo de 4 a 8h, ou seja. Pode-se explicar este comportamento considerando-se que após tempos curtos de tratamento de sensitização, o efeito das discordâncias e da martensita α' não é mais sentido, já que em temperatura elevada, as discordâncias tendem a desaparecer e a martensita α' sofre processo de reversão. Neste caso, a reversão da martensita α' pode acarretar a precipitação de carbonetos, com sensitização e recuperação dessas regiões, muito rapidamente, ou também a reversão da martensita α' pode gerar austenita.

Amostras Solubilizadas, Sensitizadas e Deformadas (SSD)

Mantendo-se o mesmo procedimento de análise, o primeiro fato que se observa é que as amostras SSD apresentam o formato da curva GS versus Tempo de Sensitização semelhante ao das para amostras SS (Figura 18). Valem, portanto os mesmos comentários feitos para as amostras SS, isto é: o material primeiro sofre um processo de sensitização acelerado e depois o GS aumenta mais lentamente tendendo a um patamar; e a recuperação é, provavelmente, para tempos maiores do que 8h. Apesar do formato semelhante, nota-se que o GS obtido para as amostras SSD é menor do que ao obtido para as amostras SS (Figura 18).

A partir dos resultados da Prática A, nota-se que as micrografias das amostras SS e SSD são similares, ou seja, a deformação não modifica o resultado da Prática A. A Figura 22 mostra micrografias já apresentadas, mas arranjadas de modo a permitir esta comparação.

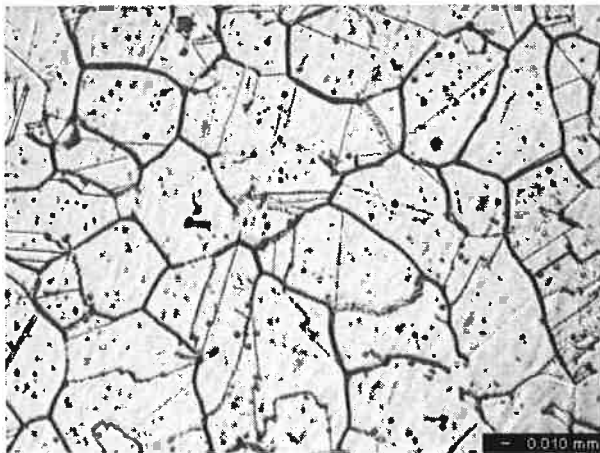
(a)SS2horas



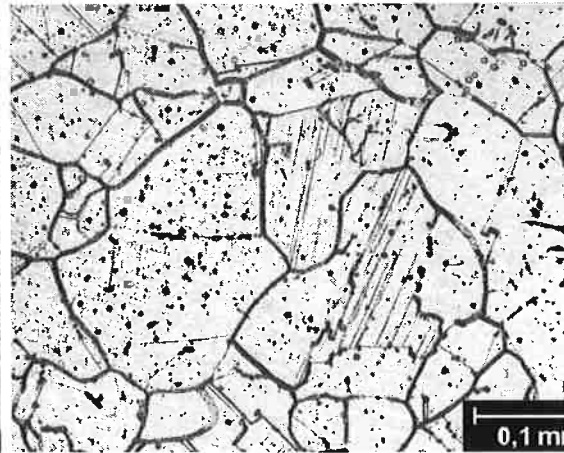
(b)SSD2horas



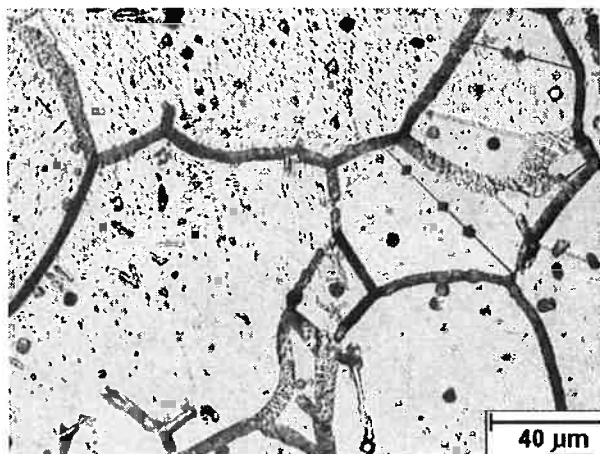
(c) SS4horas



(d)SSD4horas



(e) SS8horas



(f)SSD8horas

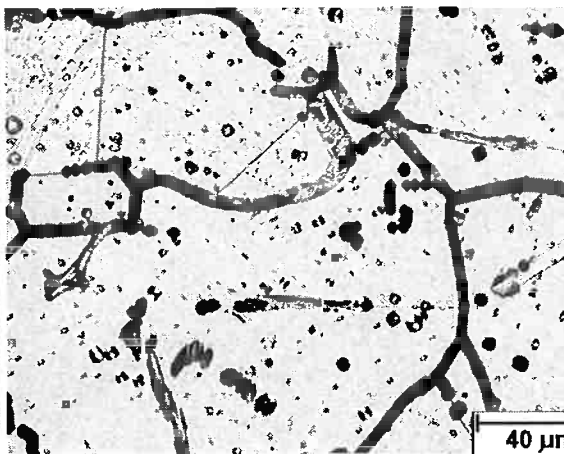


Figura 22- Comparação entre micrografias obtidas através de ensaio de Prática A para amostras SS e SSD: (a) SS2 horas aumento 500x; (b) SSD2 horas aumento 500x; (c) SS 4 horas aumento 200x; (d) SSD 4 horas aumento 200x; (e) SS8 horas aumento 500x; (f) SSD 8 horas aumento 500x.

As conseqüências da deformação uniforme de 10% sobre a microestrutura são basicamente:

- aumento da densidade de discordâncias e
- formação de martensita α' .

O efeito apenas da deformação (amostra apenas solubilizada e deformada) sobre o valor do GS é quase inexistente. A rigor, o valor médio obtido é um pouco maior para o caso da amostra deformada, mas o desvio padrão torna os dois valores muito próximos (ver Tabela 3). Este leve aumento do GS médio de amostras apenas solubilizadas e deformadas pode ser atribuído ao aumento da quantidade de discordâncias e a presença de martensita α' , não sendo portanto devido à sensitização.

Por sua vez, a medida que estas amostras são submetidas ao tratamento de sensitização, o GS, embora inicie-se levemente maior, após 1h de tratamento tornam-se iguais e, para tempos maiores, as amostras SSD apresentam GS menor do que as amostras SS (ver Figura 18).

Em princípio, seria de se esperar que a deformação após a sensitização originasse um GS maior em relação às amostras apenas SS, devido a corrosão de regiões deformadas e da martensita α' introduzida com a deformação. De fato, a Figura 23 mostra a presença de linhas de deformação no interior dos grãos de austenita, após a aplicação de tensão de tração, sendo estas, pontos mais favoráveis à sua dissolução.

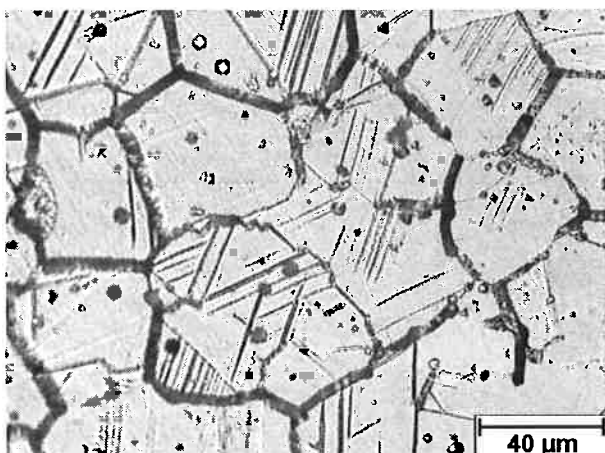


Figura 23- Micrografia obtida através de Prática A para amostra solubilizada a 1050°C sensitizada a 675°C por 1 hora e deformada em 10% de seu comprimento original por tração. Nota-se a presença de linhas de deformação no interior dos grãos de austenita. Aumento de 500x.

No entanto, observando-se os resultados experimentais, esta explicação só é válida para as amostras SS em comparação às amostras SSD dos tempos 0h e 30 minutos (Tabela 3). A partir de 1h de sensitização as amostras SSD apresentaram um menor GS comparativamente às amostras SS (Tabela 3 e Figura 18).

Pode-se tentar entender este resultado através da análise de algumas hipóteses que estão apresentadas a seguir:

1. O efeito do aumento da densidade de discordâncias, para a deformação uniforme de 10%, sobre o GS é desprezível para as amostras sensitizadas por tempos maiores do que 1h.
2. Como a deformação foi aplicada após a sensitização, a formação de martensita α' fica prejudicada, uma vez que com a precipitação de carbonetos o teor de C em solução é diminuído, dificultando a formação de martensita.

Estas duas hipóteses somente justificam porque o GS não é maior, mas não explicam porque o GS (obtido) é menor. Falta, portanto, ainda, uma explicação para a diminuição do GS para tempos maiores do que 1h - 2h. Sugere-se e discute-se algumas possibilidades, que são:

3. Em regiões favoráveis à tensão de tração aplicada, a deformação na região do contorno de grão diminuiria a largura da região empobrecida em Cr (região sensibilizada), tornando-a mais fina ou até provocando seu desaparecimento, misturando-a com a matriz rica em Cr: esta hipótese é pouco provável, pois como os grãos são recristalizados algumas regiões sofreriam afinamento e outras alargamento, compensando os efeitos.
4. Por outro lado, o escorregamento dos planos atômicos das regiões empobrecidas em Cr pode explicar a diminuição do GS: com o escorregamento a região pobre em Cr torna-se descontínua, pois planos de átomos com maior teor de Cr estariam ocupando as regiões antes empobrecidas. A descontinuidade da região empobrecida pode ser a razão da diminuição do GS. Isto não eliminaria as regiões empobrecidas em Cr, mas dificultaria o avanço da corrosão intergranular, pois sua morfologia de crescimento envolve a continuidade ao longo do contorno de grão.
5. Outra hipótese é a de que os carbonetos nos contornos de grão estariam sendo fraturados pela tensão aplicada, tornando-os descontínuos, e esta descontinuidade provocaria o mesmo efeito mencionado acima. No entanto, deve-se lembrar que os carbonetos são muito finos, o que dificulta sua fratura.

7. Conclusões

Após a análise dos resultados experimentais obtidos no presente trabalho é possível concluir que:

1. O aço inoxidável UNS S 30400 solubilizado e sensitizado a 675°C apresenta um rápido aumento de seu grau de sensitização (GS) até 2h de tratamento térmico, e em seguida o GS continua a aumentar, mas lentamente.
2. A deformação uniforme de 10% aplicada antes da sensitização do aço inoxidável UNS S 30400 acelera os processos de sensitização e recuperação do material provavelmente devido à presença de martensita α' e discordâncias. No entanto, estes efeitos são esperados apenas para os primeiros tempos de tratamento, uma vez que a martensita α' deve sofrer reversão e as discordâncias tendem a desaparecer.
3. A deformação após a sensitização aumenta (muito pouco) o GS do aço inoxidável UNS S 30400, para até 30 minutos de tratamento térmico. Para tratamentos térmicos mais longos o GS do material diminui. A hipótese mais provável para explicar esta queda parece ser a descontinuidade da região pobre em Cr, provocada pela deformação.

8. Referências Bibliográficas

- ¹ SINGH, J. Influence of deformation on the transformation of austenitic stainless steel at low temperatures. *Journal of Materials Science*, Hampshire, v.20, p.3157-3166, 1985.
- ² HUANG, G.L.; MATLOCK, D.K.; KRAUSS, G. Martensite formation, strain rate sensitivity, and deformation behaviour of type 304 stainless steel sheet. *Metallurgical Transactions A*, Metals Park, v.20A, p.1239-1245, July 1989.
- ³ Murr, I. et al. Effects of stain state and strain rate on deformation induced transformation in 304 stainless steel. Part II: Microstrutural study. *Metallurgical Transactions A*, Metals Park, v.13A, p.627-637, April 1982.
- ⁴ Padilha, A.F.; Guedes, L.C. “*Microestrutura e propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos*”. São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1991, p.93-145.
- ⁵ KEIDA, Y.; OGUCHI, A. Strain- induced transformation and plastic deformation behaviour of a 17Cr-7Ni- 1Al steel at high hydrostatic pressure. *Journal of Materials Science*, Hampshire, v.20, p.1847-1885, 1985.
- ⁶ YANG, S. W.; SPRUIELL, J.L. Cold-worked state and annealing behaviour of austenitic stainless steel. *Materials Science*, Hampshire, v.17, p.677-690, 1982.
- ⁷ C. Garcia, F. Martin, P. De Tiedra, J. A. Heredero, and M. L. Aparicio, “*Effect of Prior Cold work on Intergranular and Trnsgranular Corrosion in Type 304 Staunless Steels: Quantitative Discrimination by Image Analysis*”, *Corrosion*, 56 (2000); 243.
- ⁸ V.A.C. Haanapel and M.F. Stroosnijder, “*Influence of Mechanical Deformation on the Corrosion Behaviour of AISI 304 Stainless Steel Obtained from Cooking Utensils*”, *Corrosion*, 57 (2001); 557.
- ⁹ J. Kulligowski, K. M. Halperin, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 23 (1992): p.211-215.
- ¹⁰ PECKNER, D. and BERNSTEIN, I.M. “*Handbook of Stainless Steels*”, Mc Graw Hill, New York, 1997.
- ¹¹ SEDRIKS, A. J., “*Corrosion of Stainless Steels*, 2nd edition, New York, 1996.
- ¹² GOLDENSTEIN, H., TSCHIPTSCHIN, A. P.; “*Metalografia dos aços*”; ABM; São Paulo; 1985.
- ¹³ Shitsuka, R.; *Efeito da deformação a frio e de tratamentos mecanotérmicos na resistência à corrosão por pites do aço inoxidável AISI 304*, São Paulo, Dissertação (Mestrado)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994 p 6-10 .

-
- ¹⁴ Tessler, M. B.; “*A formação da martensita durante trefilação do aço inoxidável AISI 302, sua influência nas propriedades mecânicas e de corrosão*”, São Paulo, Dissertação (Mestrado)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1992, p14-40.
- ¹⁵ Sheetharaman, V. , Krishnan R.; “*Influence of martensitic transformation on the deformation behaviour of na AISI 316 stainless steel at low temperatures*”; Journal of Materials Science; v.16 (1981); 523-530.
- ¹⁶ Bowkett M.W., Harries D.R.; “*Martensitic transformation in cold rolled En-58B (type 321) austenitic stainless steel*”; Harvell; ARE; abril 1978. (Relatório)
- ¹⁷ Vilela, J. M. C., Oliveira, N. J. L., Andrade, M. S., Santos, C. E. R., Moraes, J. M. D., Mantel, M. J.; “*Análise Metalográfica em Aço Inoxidável Austenítico em Diferentes Temperaturas*”; Revista Metalurgia e Materiais; v.58 (2002); 25-31.
- ¹⁸ Vilela, J. M. C.; Oliveira, N. J. L.; Andrade, M. S.; Moraes, J. M. D.; “*Aplicações de técnicas de microscopia de varredura por sonda mecânica na análise metalográfica de aços*”; Anais do 55° Congresso Anual da AM; Rio de Janeiro, 2000.
- ¹⁹ Comitê de Corrosão e Especificação do Núcleo Inox, “*Aço Inox e Resistência à Corrosão*”, Inox, 2 (1994), 4.
- ²⁰ TANAKA, D.; WOLYNEC, S.; KAJIMOTO, Z. P.; DI GIORGI, F.; CHAVES, R.; ALONSO, N.; “*Corrosão de aços inoxidáveis austeníticos na indústria*” In: Seminário Brasileiro de aços inoxidáveis 1; São Paulo; ABM; 1979; p.17.
- ²¹ Kobayashi, D.Y.; “*Efeito do nióbio na resistência a corrosão de aços inoxidáveis austeníticos*”, São Paulo, Dissertação (Mestrado)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1985, p.27-30.
- ²² Bain, E.C.et al, “*The nature and prevention of untergranular corrosion in austenitic Stainless steels*”, Transaction of American Society of Steel Treating, 21 (6) pp: 481-509, June 1933.
- ²³ Pande, C.S. et al. “*Direct evidence of chromium depletion near the grain boundaries in sensitized stainlees steels*”, Scripta Metallurgica, 11 (8). Pp.681-4, Aug.1977.
- ²⁴ Cowan II, R.L.& Twdmon Jr., C.S. “*Intergranular corrosion of iron-nickel-chromium alloys.*”, IN: Fontana, M.G & Staehle, R.W., Corrosion Science and Technology, N.Y, Plenum Press,1973. V.3, pp.293-400.
- ²⁵ SKINNER, A. E. W.; “*Materiais Dentários de Skinner*”; 8ª edição; Rio de Janeiro; Guanabara; 1986- Cap.37: Ligas de metais básicos trabalhadas mecanicamente; p.437-447.

-
- ²⁶ Parvathavarthini, N., Dayal, R. K., Seshadri, S. K. and Gnanamoorthy, J. B.; "Influence of prior deformation on sensitisation of AISI type 304 stainless steel and applicability of EPR technique"; Br. Corros. J.;v.26 (1991); 67-75.
- ²⁷ C. L. Briant and A. M. Ritter; "The Effects of Deformation Induced Martensite on the Sensitization of Austenitic Stainless Steels"; Metallurgical Transaction A, v.11A, (1980); 2009.
- ²⁸ C.S. Tedmon Jr, D. A. Vermilyea, D. E. Broecker; "Effect of Cold Work on Intergranular Corrosion of Sensitized Stainless Steel"; Corrosion, 27 (1971); 104
- ²⁹ E. C. Bain, R. H. Aborn, and J. J. B. Rutherford; *Trans. Amer. Soc. Steel Treating*, 1993, vol.21, pp.481-509.
- ³⁰ ASTM A262-86, "Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steel"; section 3, vol.03.02 (West conshohocken, P.A: ASTM, 1998), p.1-18.
- ³¹ P. Süry and T. Geiger; "Influence of Heat Treatment on Shape of current Density-Potential Curves for a 13%Cr Steel"; *Werkst, Korros.*20 (1996); 665.
- ³² M. B. Rockel; "Interpretation of second Anodic Current Maximum on Polarization Curves of Sensitized Chromium Steel in 1N H₂SO₄"; *Corrosion*, 27 (1971),95.
- ³³ T. L. Walzak and J. S. Sheasby; "Effect of Treatment Polarization Behaviour of 440° Stainless Steel"; *Corrosion*, 39 (1983), 502.
- ³⁴ X. Mão and W. Zhao; "Electrochemical Polarization Method to Detect Aging Embrittlement of 321 Stainless Steel"; *Corrosion*, 49 (1993), 335.
- ³⁵ K. Osozawa, K. Bohnenkamp, H. J. Engell, "Potentiostatic Study on the Intergranular Corrosion of *na* austenitic Chromium-Nickel Stainless Steel"; *Corrosion Science*6,9/10 (1966),p.421.
- ³⁶ W. . France Jr., N. D. Greene, "Predicting the Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel"; *Corrosion Science* 8,1 (1968),p.9.
- ³⁷ W. L. Clarke, V. M. Romero and J. C. Danko; "Detection of Sensitization in Steel Using Electrochemical Techniques"; *Corrosion/77*, paper no.180 (Houston, TX: Nace,1977),p.32.
- ³⁸ American Society for Metals, "Metals Handbook 9ed"; Metal Park; Ohio; ASM; (1981): v.4; p.624.
- ³⁹ ASTM G180-92, "Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels", section3, vol.03.02 (West conshohocken, P.A: ASTM, 1993), P.457-463.