

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

## Isabella Teixeira Rezende

## ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO ASTM 304 E 439, EM SOLUÇÃO DE 3,5% DE NACL COM DIFERENTES NÍVEIS DE REDUÇÃO DE ESPESSURA NO PROCESSO DE LAMINAÇÃO A FRIO

Belo Horizonte Julho de 2022 Isabella Teixeira Rezende

#### ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO ASTM 304 E 439, EM SOLUÇÃO DE 3,5% DE NACL COM DIFERENTES NÍVEIS DE REDUÇÃO DE ESPESSURA NO PROCESSO DE LAMINAÇÃO A FRIO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET – MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcello R. Dumont

Belo Horizonte Julho de 2022

Rezende, Isabella Teixeira.

R467e Estudo da resistência à corrosão do aço ASTM 304 e 439, em solução de 3,5% de NACL com diferentes níveis de redução de espessura no processo de laminação a frio / Isabella Teixeira Rezende. – 2022.

77 f. : il. Orientador: Marcello R. Dumont.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2022. Bibliografia.

1. Aço inoxidável. 2. Laminação a frio. 3. Corrosão. I. Dumont, Marcello R. II. Título.

CDD: 620.11223

Ficha elaborada pela Biblioteca - *campus* Nova Suíça - CEFET-MG Bibliotecária: Rosiane Maria Oliveira Gonçalves - CRB6-2660



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO "ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO ASTM 304 E ASTM 439, EM SOLUÇÃO DE 3,5% DE NACL COM DIFERENTES NÍVEIS DE REDUÇÃO DE ESPESSURA NO PROCESSO DE LAMINAÇÃO A FRIO"

Autora: Isabella Teixeira Rezende Orientador: Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Marcello Romant

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont (ORIENTADOR) Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

E. Paine Carbollo Conia

Prof.ª Dr.ª Elaine Carballo Siqueira Corrêa Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Wiliam da Silva Labiapor: Prof. Dr. Wilian da Silva Labiapari

Prof. Dr. Wilian da Silva Labiapari Aperam South América

Belo Horizonte, 05 de julho de 2022.

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por sempre estar presente em minha vida, me guiando, iluminando e dando a sabedoria necessária para seguir meu caminho.

Agradeço aos meus pais José e Adenilde e meu irmão Thiago, pelo amor incondicional, pelo incentivo e apoio que sempre me deram em tudo na minha vida. Sem eles eu não seria o que sou hoje e nem teria caminhado tão longe. Amo vocês!

Agradeço ao meu orientador, Marcello Dumont, pela dedicação durante esse processo, por sempre está disponível a me ajudar e esclarecer minhas dúvidas.

Agradeço em especial ao Jorge Barbosa e o Erlan Samuel por me ajudarem durante toda a parte prática, principalmente em arrumar soluções para os vários problemas que tivemos no percurso, e não me deixarem desaminar com os empecilhos encontrados.

Agradeço aos funcionários e técnicos do CEFET, que me ajudaram na parte dos laboratórios e processo das amostras.

Agradeço aos meus familiares e amigos, por sempre estarem presente, pelo incentivo e diversos ensinamentos.

Agradeço à APERAM SOUTH AMERICA pelo apoio técnico e auxílio no desenvolvimento metodológico, em especial ao Dr. Wilian da Silva Labiapari.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

#### RESUMO

Os aços inoxidáveis são aços comerciais bastante utilizados devido à sua alta resistência à corrosão e propriedades mecânicas. Diversos estudos têm demostrado que o trabalho a frio em aços inoxidáveis induz a transformação da austenita em martensita e assim provocaram alterações na resistência à corrosão. Neste trabalho foram utilizadas amostras de aço inoxidável ASTM AISI 304 e ASTM AISI 439 com 3 mm de espessura. As chapas foram conformadas por laminação a frio, sem recozimento, com redução final de espessura de 10% até 50%. As amostras foram caracterizadas por meio de ensaio de microdureza Vickers, ensaio metalográfico, difração de raios-x e polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%. A formação da fase martensita α' induzida pela deformação foi observada nas amostras AISI 304, acompanhado pelo aumento da dureza, que aumentaram à medida que trabalho a fio aumentou. Para o AISI 439 apenas a fase ferrita foi observada, com possível formação de carbonetos. Nos ensaios de polarização potenciodinâmica foi percebida uma variação na resistência a corrosão das amostras analisadas à medida que a deformação a frio aumentou, mas apresentando uma resistência a corrosão similar em todos as amostras. A formação da martensita nessas condições de deformação impostas não gerou variação nos parâmetros eletroquímicos estudados. Por outro lado, uma menor densidade de corrente foi requerida na formação da camada passiva, sugerindo uma maior resistência à corrosão nas amostras menos deformadas. Comparativamente o AISI 304 e o AISI 439 tal como recebido e com redução de 50% de espessura, o AISI 304 apresentou uma resistência a corrosão superior que o AISI 439.

PALAVRAS-CHAVE: Aço inoxidável AISI 304 e AISI 439, redução de espessura, laminação a frio, corrosão.

#### ABSTRACT

Stainless steel are commercial steels widely used due to their high corrosion resistance and mechanical properties. Several studies have been demonstrated the deformationinduced transformation of martensite on stainless steels and thus cause changes on the corrosion resistance. On this work samples of ASTM AISI 304 and ASTM AISI 439 stainless steel of 3 mm of thickness were used. The plates were formed by cold-rolling, without annealing, with a thickness reduction from 10% to 50%. The samples were characterized by Vickers micro-hardness, metallographic test, X-ray diffraction and potentiodynamic polarization under 3.5% NaCl solution. The deformation-induced transformation of  $\alpha$ '-martensite was observed on AISI 304 samples, followed by hardness increase, in function of thickness reduction. For AISI 439 samples only ferrite phase was observed with probable precipitation of carbides. In the potentiodynamic polarization tests, a variation in the corrosion resistance of AISI 304 was noticed as the cold deformation increased, but presenting a similar corrosion resistance in all samples. The formation of martensite under these imposed strain conditions did not generate variation in the electrochemical parameters studied. On the other hand, a lower current density was required in the passive layer formation, suggesting a greater resistance to corrosion in the less deformed samples. Compared to AISI 304 and AISI 439 asreceived and with a 50% of thickness reduction, AISI 304 showed a superior corrosion resistance than AISI 439.

KEY WORDS: Stainless steel AISI 304 and AISI 439, thickness reduction, cold-rolling, corrosion.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Aplicação do aço inox	.16
Figura 2 - Aplicação do AISI 304	.18
Figura 3 - Aplicação do AISI 439	.20
Figura 4 - Diferentes tipos de laminadores industriais	.22
Figura 5 - Encruamento de um material quando passa por deformação a frio	.23
Figura 6 - Aumento da resistência mecânica de um material por deformação a f	rio.
	.24
Figura 7 - MEV aço austenítico com a presença de maclas de deformação a frio	.25
Figura 8 - MEV do aço ferrítico, com presença de carbonitretos de Nb	.26
Figura 9 - Regiões que contém martensita induzida por deformação	.27
Figura 10 - Micrografias por MEV do aço AISI 316L	.28
Figura 11 - Várias formas de pite segundo a ASTM G46	.32
Figura 12 - Reações eletroquímicas entre meio e metal.	.33
Figura 13 - Elementos necessários para a reação eletroquímica	.34
Figura 14 - Curva de polarização potenciodinâmica	.35
Figura 15 - Fluxograma do processo experimental AISI 304	.40
Figura 16 - Fluxograma do processo experimental AISI 439	.41
Figura 17 - Fluxograma de Laminação a frio AISI 304.	.42
Figura 18 - Fluxograma de Laminação a frio AISI 439.	.43
Figura 19 - Esquema de montagem da célula eletroquímica.	.47
Figura 20 – Micrografia aço AISI 304.	.49
Figura 21 – Micrografia aço AISI 439.	.51
Figura 22 - Difração de Raio X AISI 304, com diferentes deformações (%)	.54
Figura 23 - Difração de Raio X AISI 439 tal como recebido e com redução	de
espessura de 50%	.55
Figura 24 - Microdureza AISI 304 com diferentes deformações (%).	.57
Figura 25 - Microdureza AISI 439 com diferentes deformações (%).	.58
Figura 26 - Curvas de polarização potenciodinâmica de todos as amostras de A	ISI
304	.60
Figura 27 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de AISI 439 c	om
diferentes deformações (%).	.64

Figura 28 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostr	as AISI 304 e AISI
439 tal como recebidas	66
Figura 29 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostr	as AISI 304 e AISI
439 com 50% de redução	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do aço AISI 30418
Tabela 2 - Composição química média do aço ABNT AISI 43920
Tabela 3 - Relação entre adição de elementos de liga e resistência a formação de
pites para os aços inoxidável30
Tabela 4 - Composição química AISI 304 tal como recebido, em % peso48
Tabela 5 - Composição química AISI 439 tal como recebido, em % peso48
Tabela 6 - Estimativa fração volumétrica das fases do AISI 304 com diferentes
deformações53
Tabela 7 - Resultado Microdureza AISI 304 com diferentes deformações (%)
Tabela 8 - Resultado Microdureza AISI 439 com diferentes deformações (%)57
Tabela 9 - Resultado da Polarização Potenciodinâmica do AISI 304 com diferentes
deformações (%)59
Tabela 10 - Resultado da Polarização Potenciodinâmica do AISI 439 com diferentes
deformações (%)63
Tabela 11 - Resultado da Polarização Potenciodinâmica do AISI 304 e AISI 439 tal
como recebido e com 50% de deformação66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	American Iron and Steel Institute
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
AT	Arame Tubular
β <b>a</b>	Constante de Tafel anódica
βc	Constante de Tafel catódica
CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de face centrada
CHS	Circular Hollow Sections
CR	Laminado a frio
DSS	Aço Inoxidável Duplex
DPC	Deslocamento de Pontos Coordenados
EDS	Espectrometria por Dispersão de Energia
ER	Eletrodo revestido
EBSD	Difração de Elétrons Retroespalhados
FCAW	Arame Tubular com Proteção Gasosa
GTAW	Eletrodo de Tungstênio e Proteção Gasoso
LDX	Lean Duplex
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
ND	Difração de Nêutrons
OC	Microscópio Ótico
OCP	Potencial de Circuito Aberto
RHS	Rectangular Hollow Sections
SKPFM	Microscopia de Varredura de Força de Sonda Kelvin
SMAW	Eletrodo Revestido
TRIP	Transformation Induced Pasticity
XRD	Difração de Raios-X

# SUMÁRIO

1	IN	rro	DUÇÃO1	2
2	OE	BJET	<sup>-</sup> IVOS1	14
	2.1	Ob	jetivo Geral1	4
	2.2	Ob	jetivos Específicos1	4
3	RE	VIS	ÃO BIBLIOGRÁFICA1	15
	3.1	AÇ	O INOXIDÁVEL1	15
	3.1	.1	Aços Inoxidáveis Austeníticos1	6
	3.1	.2	Aços Inoxidáveis Ferríticos1	8
	3.2	LA	MINAÇÃO A FRIO2	21
	3.3	RE	SISTÊNCIA A CORROSÃO2	<u>29</u>
	3.3	5.1	Técnica eletroquímica de polarização3	32
	3.3	.2	Curvas de Polarização Potenciodinâmica3	35
4	MA	TEF	RIAIS E MÉTODOS4	10
	4.1	MA	TERIAIS4	11
	4.2	СА	RACTERIZAÇÃO DO MATERIAL4	11
	4.2			
		2.1	Laminação a trio para obtenção de diferentes graus de deformaçã 41	ăO
	4.2	2.1 2.2	Laminação a trio para obtenção de diferentes graus de deformaçã         41         Análise química4	ă0 13
	4.2 4.2	2.1 2.2 2.3	Laminação a trio para obtenção de diferentes graus de deformaçã         41         Análise química4         Análise Metalográfica4	ă0 13 14
	4.2 4.2 4.2	2.1 2.2 2.3 2.4	Laminação a frio para obtenção de diferentes graus de deformaçã         41         Análise química	ă0 13 14 14
	4.2 4.2 4.2 4.2	2.1 2.2 2.3 2.4 2.5	Laminação a trio para obtenção de diferentes graus de deformaçã 41 Análise química	ă0 13 14 14
	4.2 4.2 4.2 4.2 4.2	2.1 2.2 2.3 2.4 2.5 2.6	Laminação a trio para obtenção de diferentes graus de deformaçã         41         Análise química         4         Análise Metalográfica         4         Ensaio de Difração de Raios X         4         Dureza         4         Resistência a Corrosão	ă0 13 14 14 16
5	4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 RE	2.1 2.2 2.3 2.4 2.5 2.6 3SUL	Laminação a trio para obtenção de diferentes graus de deformaçã 41 Análise química	ăo 13 14 14 16 16
5	4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 8 5.1	2.1 2.2 2.3 2.4 2.5 2.6 3SUL Ana	Laminação a frio para obtenção de diferentes graus de deformaça 41 Análise química	40 43 44 46 46 48
5	4.2 4.2 4.2 4.2 4.2 5.1 5.1	2.1 2.2 2.3 2.4 2.5 2.6 3SUL Ana .1	Laminação a frio para obtenção de diferentes graus de deformaçã 41 Análise química	43 14 14 16 18 18

5	.2 Dif	ração de Raios X dos aços AISI 304 e AISI 439	.52
	5.2.1	Difração de Raios X AISI 304	.52
	5.2.2	Difração de Raios X do aço AISI 439	.55
5	.3 Du	reza Vickers	.56
	5.3.1	Dureza Vickers AISI 304	.56
	5.3.2	Dureza Vickers AISI 439	.57
5	.4 Ens	saio de Corrosão	.58
	5.4.1	Ensaio de Corrosão AISI 304	.58
	5.4.2	Ensaio de Corrosão AISI 439	.63
	5.4.3	Comparativo da corrosão entre AISI 304 e AISI 439	.65
6	CONC	LUSÃO	.69
7	REFER	RÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	.70

#### 1 INTRODUÇÃO

Um aspecto importante na escolha de um aço inoxidável para determinada aplicação é a análise da resistência à corrosão acrescida de resistência mecânica, ductilidade, processo de fabricação a ser submetido, custos, entre outros fatores. Os aços inoxidáveis austeníticos, com o teor de cromo entre 16% e 30%, teor de carbono inferior a 0,15% e com adição de níquel de 8% a 35%, apresentam melhor combinação entre propriedades mecânicas e resistência à corrosão, mas o custo de fabricação é elevado, devido especialmente ao alto custo do níquel, o que levou ao desenvolvimento e à utilização de aços ferríticos. Principalmente agora, com a guerra da Ucrânia, pois, a Rússia é um dos principais fornecedores de Ni, e pela eletrificação mundial, onde utilizam baterias de Ni. (CHIAVERINI,2008; SILVA; MEI, 2010).

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas que podem ser estabilizadas com Ti e Nb, principalmente os destinados ao processo de soldagem, estes conservam sua estrutura ferrítica. Sua estrutura é simples, com teor de cromo 12% a 30%, carbono inferior a 0,12%. Por apresentarem coeficiente de expansão térmica menor que os austeníticos, tornam-se mais resistentes em aplicações que envolve ciclos térmicos. São empregados na fabricação de eletrodomésticos, utensílios para cozinha e laboratório, sistemas de exaustão e descarga de fumos provenientes da combustão de derivados do petróleo, entre outros (CHIAVERINI,2008; SILVA; MEI, 2010).

A resistência à corrosão está basicamente ligada à formação da camada de óxido de cromo na superfície do material. O cromo contido nos aços inoxidáveis reage com o oxigênio do ar formando uma fina camada superficial de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Apesar de muito fina, esta camada não é porosa e age como uma barreira física entre a superfície do aço e o meio em que está submetido, bloqueando assim a ação do meio agressivo. A efetividade da camada de proteção é em função da espessura da camada, sua continuidade, aderência à superfície metálica, assim como da difusibilidade do oxigênio e dos elementos metálicos através da camada (MATHEUS, 2006; KRAUSS, 2005).

Os materiais metálicos, em geral, passam por processos de conformação mecânica para obter o formato adequado a sua aplicação. Durante o processo de conformação,

o material metálico é deformado plasticamente após sofrer diferentes tipos de esforços mecânicos, como de tração, cisalhamento, compressão, entre outros. Cada esforço mecânico sofrido pelo material, com objetivo de adquirir as formas e as dimensões desejadas, impõe uma trajetória específica de deformação (APERAM, 2021; SILVA; MEI, 2010).

É comum que o material sofra mais de um tipo de esforços mecânicos durante o processo de conformação, fazendo essa combinação de esforços mecânicos provoque uma mudança na trajetória de deformação plástica e, consequentemente uma mudança do comportamento mecânico do material. A maioria dos materiais metálicos mudam sua resposta mecânica em função das solicitações mecânicas as quais foram submetidas (APERAM, 2021; SILVA; MEI, 2010).

Neste trabalho foi avaliado o comportamento da resistência a corrosão em solução aquosa de NaCl 3,5%, dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e ferríticos AISI 439 após submetidos a laminação a frio com diferentes níveis de deformação. Outros ensaios foram realizados para determinação da composição química das ligas, avaliação da microestrutura e resistência mecânica. A resistência à corrosão foi avaliada por meio de ensaios eletroquímicos potenciodinâmicos e pela análise das curvas de polarização.

Esta investigação contribuiu para a ampliação das pesquisas sobre a comparação destes dois aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 439 no processo de laminação a frio. Um diferencial deste trabalho é o processo de laminação a frio com utilização de vários passes de redução de espessura, chegando até 50%, sem recozimento ou tratamento posterior, o que será de suma importância para possíveis correlações com as deformações em processo de estampagem, onde são muito utilizados.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O presente estudo tem como objetivo investigar a microestrutura e a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 439, após conformação incremental de laminação a frio com diferentes níveis de deformação.

## 2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o comportamento corrosivo dos materiais por meio de ensaios eletroquímicos de polarização;
- Correlacionar as propriedades encontradas do aço AISI 304 com a redução de espessura na laminação a frio de 0% a 50% com o aço AISI 439 com redução de espessura na laminação a frio de 0% e 50%;
- Analisar a microestrutura dos materiais por meio de microscopia óptica e por difração de raios-x;
- Avaliar a variação de dureza dos materiais.

#### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### 3.1 AÇO INOXIDÁVEL

Constantemente vem sendo desenvolvidos estudos para proteção à corrosão de materiais metálicos. Normalmente a sua corrosão e degradação ocorre através de um ataque gradual ou contínuo pelo meio que o circunda, podendo ser uma atmosfera contaminada, meio líquido, químico ou gasoso. Para amenizar a degradação dos materiais metálicos foram desenvolvidas diversas ligas com combinações de materiais, que o tornam mais resistente à corrosão adquirindo a passividade. Um grupo especial de ligas ferrosas passivas são chamadas de aços inoxidáveis (CHIAVERINI,2008).

Os aços inoxidáveis são ligas compostas de ferro, carbono e cromo, desde que tenham uma concentração mínima de 12% de Cr. A absorção de gás oxigênio por átomos de cromo forma um fino e invisível filme de óxido de cromo que adere à superfície, sendo o principal responsável pela resistência à oxidação e corrosão destas ligas ferrosas (MARTINS, 2004).

Além do cromo, estes aços podem ter outros elementos de liga que influenciam sua microestrutura e propriedades. Como as propriedades mecânica, química e elétricas dos materiais são dependentes da sua microestrutura, os aços inoxidáveis são classificados de modo geral de acordo com a microestrutura que apresentam à temperatura ambiente. Desse modo, os aços inoxidáveis são classificados em: ferríticos, austeníticos, martensíticos, duplex e endurecíeis por precipitação (SILVA; MEI, 2010; ROSA, 2006).

As ligas de aços inoxidáveis apresentam uma combinação satisfatória de ductilidade, resistência mecânica e resistência à corrosão. Além de outras características importantes, como a facilidade de trabalho, resistência a temperaturas elevadas, maior resistência mecânica em relação aos aços de baixo carbono, alta conformabilidade, durabilidade, baixo custo de manutenção, manutenção de suas características mesmo depois de ser deformado plasticamente e facilidade de limpeza devido à baixa rugosidade, entre outros. As características mencionadas tornam os aços inoxidáveis

muito atrativos para diversas aplicações, mesmo apresentando um preço mais elevado que aços carbono e de baixa liga (APERAM,2021; BRANT,2017; MESQUITA, 1997).

Na Figura 1, são apresentadas as aplicações de alguns tipos de aços inoxidáveis, utilizados atualmente no mercado.



Figura 1- Aplicação do aço inox.

Fonte: BRANT,2017.

#### 3.1.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são os mais comuns entre os aços inoxidáveis. Esta liga utiliza, além do cromo, o níquel como elemento atuante contra a corrosão, com teores de cromo entre 16% a 30% e de níquel de 8% a 35%. Este aço possui estrutura cúbica de face centrada (CFC) retida à temperatura ambiente, sendo essa estrutura estabilizada devido à presença de elementos gamagêneos (níquel) na sua composição (MATHEUS, 2006; KRAUSS, 2005).

Estes aços podem ser classificados como austeníticos estáveis e austeníticos metaestáveis. Os estáveis retêm a estrutura austenítica mesmo após sofrerem deformação a frio. Já os metaestáveis transformam a estrutura austenítica para martensítica, quando submetido à deformação a frio (SILVA E MEI, 2010; KRAUSS, 2005).

As principais características desses aços são: alta resistência à corrosão e oxidação em elevadas temperaturas, facilmente soldáveis, possuem alta ductilidade, não são magnéticos, não são endurecíveis com tratamento térmico e adequados para trabalho a baixas temperaturas, inclusive a aplicações criogênicas. (MATHEUS, 2006; KRAUSS, 2005; SILVA E MEI, 2010).

Os aços austeníticos podem ser aplicados em equipamentos para indústria alimentícia, ferroviária, petrolífera, aeronáutica, de papel e celulose, têxtil e química, destilaria, caldeiraria, estampagem, construção civil, tubos e vasos de pressão, mineração e refinaria. Suas principais ligas são: AISI 301 (apresentam boa trabalhabilidade, podendo ser aplicados em ornamentações, fins estruturais, indústria química, entre outros), AISI 304L (possuem teor mais baixo de carbono e por isso são menos suscetíveis à corrosão intercristalina), AISI 316 (apresenta alta resistência à corrosão por pite, por apresentar Mo em sua composição química, podendo ser aplicados na indústria química, de papel, entre outras) e AISI 321 (possuem adição de estabilizantes que os tornam resistentes à corrosão intergranular a temperaturas altas, são usados em vasos de pressão, juntas de expansão, entre outros). No entanto, existem algumas ligas especiais de aço inoxidável austenítico, como as ligas: AISI 310S (aço refratário que resiste à corrosão até a temperatura de 1.115°C), AISI 317L (resistente à corrosão por pites e frestas em meios ácidos), AISI 347/347H (resistente à corrosão intergranular, entre 450°C e 850°C), entre outras. A Figura 2, é apresentado as aplicações do AISI 304 (APERAM, 2021).

Figura 2 - Aplicação do AISI 304



Fonte: APERAM,2021.

Entretanto, segundo Mesquita (1997), a liga de aço inoxidável mais utilizada é o aço AISI 304, cuja composição química é apresentada na Tabela 1.

Elemento	C (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Si (%)	Cr	Ni	Мо	Outros
químico	(máx)	(máx)	(máx)	(máx)	(máx)	(%)	(%)	(%)	elementos
Teor	0,08	2,00	0,045	0,030	1,00	18,00 a 20.00	8,00 a	-	-
						20.00	10.50		

 Tabela 1 - Composição química do aço AISI 304.

Fonte: ASTM A240, 2004.

#### 3.1.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam microestrutura composta essencialmente por ferrita apresentando estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e são ferromagnéticos. São ligas contendo 12% a 30% de cromo, com baixo teor de carbono, nitrogênio e pouco ou nenhum de níquel. Esses aços não podem ser endurecíveis por tratamento

térmico e são basicamente usados nas condições de recozido. Possuem maior trabalhabilidade e maior resistência à corrosão que aços inoxidáveis martensíticos, devido aos teores de C e Cr. Nesses aços é comum a adição de elementos de liga como Ni, Ti, Nb, Mo com objetivo de se obter propriedades mecânicas e químicas específicas (APERAM, 2021; SILVA; MEI, 2010).

A estabilização da ferrita contribui para a melhoria da resistência à corrosão com adição de fortes elementos estabilizadores de ferrita (alfagênicos), como Ni, Ti, Nb, Mo. A adição dos elementos Ti e Nb elimina a formação de carbonetos de cromo por se formar primeiro, antes da formação de carbonetos de Cr, durante o resfriamento. Os aços inoxidáveis ferríticos são amplamente aplicáveis uma vez que possuem ótima capacidade a corrosão sob tensão, corrosão por pite e intersticial em meio clorídrico, boa capacidade de estampabilidade e apresentam menor custo quando comparados aos inoxidáveis austeníticos, devido a pouca ou nenhuma adição de níquel na sua composição, um dos insumos mais caro na fabricação dos aços inoxidável (APERAM, 2021; SILVA; MEI, 2010).

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam baixa tenacidade, quando comparado a outros aços, assim como, apresentam temperatura de transição dúctil-frágil na temperatura ambiente ou um pouco acima. Quando comparado com os austeníticos, este apresenta maiores limites de escoamento, menores valores de ductilidade, baixo coeficiente de encruamento e menores níveis de conformabilidade, melhor usabilidade, maior condutividade térmica e menor coeficiente de expansão térmica (FERREIRA FILHO, 2008).

Sua larga aplicação ocorre principalmente naquelas que exigem boa resistência à corrosão, ótima aparência superficial e requisitos mecânicos moderados. Esses aços são bastante utilizados em: sistema de exaustão de automóveis, calhas, máquinas de lavar roupa, revestimento da câmera de combustão para motores diesel, equipamentos para fabricação de ácido nítrico, fixadores, aquecedores, portas de cofres, moedas, pias e cubas, utensílios domésticos, revestimento de elevadores e outros. A Figura 3, é apresentado as aplicações do AISI 439 (CARBO,2001; CHIAVERINI,2008).

Figura 3 - Aplicação do AISI 439.



Fonte: APERAM,2021.

Um dos aços inoxidáveis ferríticos que vem se destacando em diversas aplicações e comercialmente é o AISI 439 que contém nióbio e titânio como elementos de liga, uma dupla estabilização para a ferrita. O Ti minimiza problemas de trincamento a quente em soldas promovida pelo Ni, em contrapartida este reduz o efeito dielétrico dos precipitados de titânio na tenacidade. Atualmente essa liga tem se mostrado eficiente para os sistemas de exaustão de motores, cujas as temperaturas de trabalho das peças podem chegar até 1100°C, usualmente utilizado pelo AISI 304, em função do seu menor custo (CARBO,2001; BRANT et al. 2017). A composição química é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composiçã	o química média	do aço ABNT	AISI 439
----------------------	-----------------	-------------	----------

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	N	Nb	Ni	Ti
químico	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(%)	(%)	(%)
Teor	0,006	0,42	0,18	0,033	0,001	17,00	122	0,17	0,23	0,15

Fonte: ASTM A240, 2004.

#### 3.2 LAMINAÇÃO A FRIO

A laminação é um dos processos de conformação mecânica que permite a produção de chapas e folhas por meio da redução de espessura, através da compressão do metal entre cilindros fabricados de aço ou ferro fundido, que giram em torno do próprio eixo. O processo ocorre por deformação plástica dos metais com o material sendo submetido a tensões compressivas altas, resultante da ação de prensamento dos rolos de cilindros, das tensões cisalhantes superficiais, e da tensão de tração. No caso da laminação com tração avante e ré, que juntamente com as forças de fricção são responsáveis por puxar o metal através do laminador. Devido às elevadas tensões de compressão e as restrições geométrica e de arrastamento, raramente é possível conseguir a dimensão e ou espessura final desejada em um único passe, sendo necessário realizar vários passes (OLIVEIRA, 2011; PLAUT, 1894).

Devido à alta produtividade e controle dimensional do produto acabado, podendo ser bastante preciso, a laminação é o processo de transformação mecânica de metais mais utilizado. Dependendo da característica do material, a laminação pode atingir facilmente forças equivalentes a milhares de toneladas, sendo necessário construções bastante rígidas, além de motores extremamente potentes para fornecer a potência requerida (OLIVEIRA, 2011; DIETER, 1981).

A Figura 4, é demostrado os diferentes tipos de laminadores utilizados nas indústrias para obtenção de um material. A laminação a frio é executada, geralmente, em laminadores quádruplos, reversíveis ou não, sendo este último mais empregado (ABAL, 2022).



Figura 4 - Diferentes tipos de laminadores industriais

A laminação a frio é um processo de conformação plástica dos metais e ligas, realizados a temperaturas inferiores a temperatura de recristalização do material. A importância da laminação a frio é constatada pelos melhores acabamentos dos produtos planos, na sua maior resistência mecânica e redução adicional de espessura em relação a laminação a quente, para aplicação de diferentes aços, fatores decisivos para sua vasta aplicação (PRADHAN, 1984; PLAUT, 1984).

A redução em espessura poder ser de 30% a 70% por passe dependendo do tipo de material, da temperatura e da espessura inicial. Sua principal função é obter espessura adequada de um produto e fornecer energia suficiente para que o material seja recristalizado na etapa posterior de recozimento. A quantidade de deformação a frio afeta os valores de propriedades mecânicas do material, por alterar as condições de recristalização destes aços no recozimento (CORASSINI, 2012).

Os parâmetros como redução de espessura e temperatura de recozimento são os mais importantes durante o processo de laminação, seguido do tratamento térmico que pode melhorar as propriedades mecânicas do material. Sendo que o tamanho de grão e a orientação cristalográfica também podem afetar as propriedades mecânicas no

Fonte: ABAL, 2022.

processo de deformação a frio. Entretanto a mudança das propriedades mecânica depende da distribuição das discordâncias e do número de discordâncias inserida devida à deformação a frio (ZHA et al., 2014).

O encruamento é uma das formas de endurecer o material metálico acontecendo durante o processo de deformação a frio, este efeito propicia um aumento das propriedades mecânicas como a resistência a tração, limite de escoamento e diminuição da elongação. O endurecimento é resultado da diminuição da mobilidade das discordâncias, ocorrendo devido as interações direta dessas discordâncias entre si e com outras imperfeições. O endurecimento é resultado do aumento da densidade de discordâncias, átomos de soluto, refinamento dos grãos e transformações de fase (OLIVEIRA, 2011; CORRÊA, 2004).

Na Figura 5 são observados os grãos de um material ao passar por uma deformação a frio, eles se deformam e diminuem de tamanho aumentando a dureza.



Figura 5 - Encruamento de um material quando passa por deformação a frio.

Fonte: Neto, 2016.

Na Figura 6 é representado o aumento da resistência mecânica do material encruado.



Figura 6 - Aumento da resistência mecânica de um material por deformação a frio.

Fonte: Corrêa, 2004.

No processo de laminação a frio, o material apresenta uma maior resistência à deformação e ainda um aumento dessa resistência com o encruamento, causando um menor grau de redução nas seções transversais da peça. Para os aços inoxidáveis, a dureza do material cresce com o aumento da deformação, associada ao encruamento ou a prováveis precipitações. A análise metalográfica apresenta grãos deformados no sentido da laminação, com destaque para a presença de maclas (MARQUES, A.V. M.; DO CARMO, K. M.; LAGE, W. C., et al. 2020).

Os aços austeníticos quando submetidos à deformação a frio podem apresentar um comportamento metaestável, transformar austenita em martensita, este tipo de transformação é denominado efeito TRIP (*Transformation Induced Pasticity*). O efeito TRIP pode ocorrer nos processos de conformação mecânica a frio, neste caso a martensita é formada a partir da austenita em virtude ao efeito energético de empilhamento. A fase martensítica altera as características mecânicas dos aços austeníticos elevando seu limite de resistência e dureza. Sendo que tanto o aumento do limite de resistência quanto a dureza podem ser ocasionados pela presença de martensita ou pelo encruamento gerado na conformação a frio. O aparecimento da martensita diminui a resistência à corrosão e torna o aço ferromagnético. A Figura 7, é

apresentado a Micrografia por MEV do aço austenítico com a presença de maclas de deformação a frio (MARQUES,2020; SILVA E MEI, 2010; KRAUSS, 2005).



Figura 7 - MEV aço austenítico com a presença de maclas de deformação a frio.

Fonte: MARQUES,2020.

Os aços inoxidáveis ferríticos são menos apropriados que os auteníticos nos processos de conformação a frio. O aparecimento de partículas grosseiras de tamanho médio superiores a 1µm favorece a nucleação durante a recristalização, isto é, depois do início da recristalização, os mecanismos de rearranjo de deslocações são facilitados, formando regiões livres de defeitos associados a contorno de alto ângulo com alta mobilidade e capaz de migrar rapidamente sobre a matriz encruada ou recuperada. A Figura 8, é apresentada a Micrografia por MEV do aço ferrítico, as partículas claras são carbonitretos de Nb o ataque foi realizado com o reativo Vilella (SIQUEIRA, 2011; HAITAO, Y., 2009; PADILHA, 2005; SINCLAIR C.W., 2005).



Figura 8 - MEV do aço ferrítico, com presença de carbonitretos de Nb.

Fonte: SIQUEIRA, 2011.

Cerca de 10% da energia expedida na laminação a frio é armazenada no material no formato de defeitos cristalinos, estes localizam-se próximos às partículas, ocasionando um aumento potencial de recristalização nos locais. A grande quantidade de defeitos cristalinos ocorre em regiões de heterogeneidade de deformação (bandas de cisalhamento), que são favoráveis à formação de nucleação. A disposição de textura pronunciada ocorre principalmente devido às condições de processamento do material, como laminação e recozimento. Sendo que o comportamento mecânico dos materiais policristalinos é diretamente afetado pela sua textura (SIQUEIRA, 2011; HAITAO, Y., 2009; PADILHA, 2005; SINCLAIR C.W., 2005).

NETO (2016) pesquisou a recristalização do Lean Duplex LDX 2101, submetido a diferentes níveis de redução por laminação a frio (70, 80 e 90%) assim como diferentes tratamentos térmicos. Na figura 9, o autor exibiu resultados da microscopia óptica indicando acentuada ocorrência de martensita CCC ( $\alpha$ '), induzida pela deformação da austenita. Também evidenciou indícios de ocorrência de outros mecanismos de deformação como maclação mecânica e deslizamento de discordância, bem como indícios de austenita isenta de transformação e encruamento, de acordo com os valores de microdureza até mesmo para as reduções de 90%.



Figura 9 - Regiões que contém martensita induzida por deformação

MARQUES, A.V. M.; DO CARMO (2020) analisou o aço 316L aplicado como biomaterial de baixo custo em próteses e equipamentos cirúrgicos, no processo de laminação a frio com diferentes graus de deformação 0% (tal como recebido), 30%, 50% e 70% de redução de espessura. Essas amostras apresentaram aumento gradual da fração volumétrica magnética com o aumento grau de deformação, o que indica evidências do surgimento de martensita α'. O aumento da deformação por laminação a frio causou o aumento gradual na dureza, devido ao encruamento e presença de fases induzidas por deformação. Como apresentado na Figura 10, observou-se o surgimento de maclas de deformação no interior dos grãos austeníticos nas amostras deformadas a 30% e 50%. Já para as amostras deformadas a 70% observou-se a presença de trincas e maclas deformadas no sentido da laminação.

Legenda: A) 70%, B) 80% e C) 90. Fonte: NETO,2016.



Figura 10 - Micrografias por MEV do aço AISI 316L.

Legenda: (a) 0% de deformação; (b) 30% de deformação; (c) 50% de deformação; (d) 70% de deformação.

Fonte: MARQUES,2020.

MIURA H.; KOBAYASHI M. (2021) estudou os efeitos da redução de passes de laminação na evolução microestrutural e nas propriedades mecânicas de uma chapa de aço inoxidável austenítico SUS316LN. Foram realizadas reduções de passes de 3%, 10% e 20% e as amostras foram laminadas a frio até 92% de redução utilizando um laminador duplo compacto. Durante a laminação, a redução real dos passes foi rapidamente reduzida devido ao endurecimento por encruamento. As amostras laminadas a 92% exibiram dureza bastante elevada. As amostras laminadas a frio foram seguidas por envelhecimento em 773 K. Apresentaram picos claros, com uma

dureza máxima de cerca de 5,0 GPa. A propriedade de tração exibiu uma grande anisotropia e a resistência à tração ao longo da direção transversal foi maior do que ao longo da direção de laminação. A resistência à tração aumentou gradualmente com o envelhecimento e foi alcançado um valor máximo em torno de 2,0 GPa, independentemente das condições de laminação. Mesmo enquanto uma alta resistência à tração foi alcançada, a deformação plástica até a falha foi cerca de 5%.

SESHWENI M.H.E., MOLOTO A. (2020) examinou o desempenho à corrosão dos materiais laminados a frio e a quente do aço inoxidável duplex em água de mina. Métodos de polarização potenciodinâmica e potencial de circuito aberto foram empregados para monitorar a corrosão das ligas. Para compreender os fenômenos de degradação foram realizadas análises microscópicas. Em comparação, os aços inoxidáveis laminados a frio exibiram melhor resistência do que os materiais laminados a quente nas condições testadas. O pH da água da mina estava na faixa que poderia levar à passivação da amostra e, portanto, o impacto ambiental não foi agressivo o suficiente para criar muitas inferências. As deteriorações da superfície para materiais de aço laminados a frio e a quente não foram graves nos resultados das análises de MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) e MO (Microscópio Ótico).

TAO H., ZHOU T. (2019) averiguou o efeito da laminação a (200°C) no comportamento à corrosão do aço tipo 304 na solução de NaCl 3,5%, a análise foi realizada por meio de medições eletroquímicas e caracterização microestrutural. A resistência à corrosão por pite das amostras diminuiu com o aumento da deformação, atingiu o fundo com 20% de deformação e, em seguida, melhorou com mais deformação. O desempenho à corrosão do aço inoxidável austenítico laminado, é determinado pela interação dos efeitos de deslocamento e contorno de grão.

#### 3.3 RESISTÊNCIA A CORROSÃO

A corrosão é definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliado ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelos materiais tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para uso. Em geral, a corrosão é um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho deixam de satisfazer os propósitos a que se destinam (GENTIL,2011).

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis depende basicamente da composição química e das condições de formação da camada de passivação que recobre a superfície do aço. Na presença da camada de passivação o aço inoxidável tem um comportamento semelhante ao dos metais nobre, caso contrário se assemelha a atividade dos aços comum. A destruição da película num determinado ponto pode conduzir uma rápida corrosão localizada da peça por um dos seguintes tipos de corrosão: por pites, intersticial e sob tensão. Já na composição química, a adição de elementos de liga aos aços pode alterar a resistência à corrosão. Na Tabela 3, estão relacionando a resistência à corrosão por pite e a adição de elementos de liga (GENTIL,2011).

Tabela 3 - Relação entre adição de elementos de liga e resistência a formação de pites para os açosinoxidável.

Elemento	Resistência a formação de Pites
Cromo	Aumenta
Níquel	Aumenta
Molibdênio	Aumenta
Silício	Diminui, aumenta na presença de Mo.
Titânio e Nióbio	Diminui em FeCl3; não altera em outros meios.
Enxofre e Selênio	Diminui
Carbono	Diminui, especialmente nos aços sensitizados.
Nitrogênio	Aumenta

Fonte: GENTIL, 2011 (Adaptado).

Os aços inoxidáveis austeníticos são considerados os de maior resistência à corrosão em meios ambientes de atmosfera industrial ou em meios ácidos, estes mantem sua superfície brilhante e praticamente isenta de produtos de corrosão, porém na presença de cloretos sofrem ataque localizado de corrosão por pite. A corrosão por pite e intersticial se manifestam em menor extensão quando os teores mínimos de cromo de 23% e molibdênio de 2% são obedecidos (PECKER; BERNSTEIN, 1977; GENTIL, 2011). Para os aços inoxidáveis ferríticos quanto maior o teor de cromo maior a resistência à corrosão. Estes aços estão disponíveis em grupos de 12% a 16%, 16% a 20% e de 20% a 23% de cromo, sendo que para maior resistência à corrosão no geral o ideal é optar pelo que tem maior teor de cromo e uma adequada microestrutura. A adição de cromo melhora a resistência à corrosão por pites, mas a adição de molibdênio as ligas são mais eficientes. A precipitação de carbonetos complexos resultado do processo de tratamento térmico ou de solda diminui a resistência à corrosão por pite (PECKER; BERNSTEIN, 1977; ASM ,2003; GENTIL, 2011).

O processo de corrosão para reações química se caracteriza por um procedimento basicamente com ausência de água líquida, em geral temperatura elevadas e interação direta entre o meio corrosivo e o metal. O processo de corrosão eletroquímica se caracteriza por ocorrer na presença de água no estado líquido, grande maioria a temperatura ambiente, formação de uma pilha ou célula de corrosão, com a circulação de elétrons na superfície metálica. As reações eletroquímicas envolvem mudança de valência, sendo a oxidação (retirada de elétrons, resultando num aumento do número de valência) e a redução (adição de elétrons, diminuindo assim o número de valência) (GENTIL, 2011; ASM,2003; CHANG, 2018).

A corrosão uniforme, ou corrosão geral, ocorre quando os aços inoxidáveis são expostos a meios oxidantes ou redutores, tais como ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou ácido fosfórico, e a formação desta camada é dificultada ou impedida, assim o material corrói uniformemente. A corrosão intergranular ocorre quando se forma principalmente precipitados conhecidos como M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, sensitização, em regiões de corrosão ao longo dos contornos (GENTIL, 2006; CHANG, 2018).

A corrosão por pite é do tipo localizada e de natureza eletroquímica, ocorre quando uma liga ou metal, entra em contato com uma solução que contém íons cloretos ou outros haletos, sofre um ataque formando cavidades em sua superfície. Estas cavidades são formadas por diâmetros em geral iguais ou menores que sua profundidade e ocorrem devido ao rompimento da película passiva, causados por agentes químicos ou esforços mecânicos. O pite é uma das formas mais agressivas de corrosão, apesar de afetarem pequenas partes da superfície metálica, podem causar rápida perda de espessura do material metálico, formando perfurações e pontos de concentração de tensão, causando a diminuição de resistência mecânica do material e possibilidade de fratura. O crescimento do pite ocorre com um pequeno percentual de perda de massa, sendo de difícil identificação devido as suas dimensões. Por esse motivo trata-se de uma forma de corrosão difícil de medir quantitativamente, uma vez que não existe um padrão de tamanhos de profundidade, podendo formar com morfologias distintas entre si, como observado na Figura 11 (GENTIL, 2006; CHANG, 2018).

Figura 11 - Várias formas de pite segundo a ASTM G46.



Fonte: Adaptado ASTM G46-94, (2013).

## 3.3.1 Técnica eletroquímica de polarização

Para verificar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis usualmente são aplicados ensaios eletroquímicos que possuem um curto tempo de investigação. Essa técnica tem o objetivo de apoiar o meio produtivo na rápida obtenção de taxas de corrosão de metais em meios específicos e para avaliar a eficiência de inibidores de corrosão. A corrosão é ocasionada pela reação eletroquímica entre o meio aquoso e o metal (liga). Na interface entre o metal e o eletrólito, ocorre a transferência de carga elétrica ocasionando as reações eletroquímicas, representada na Figura 12 (WOLYNEC, 2013).

Figura 12 - Reações eletroquímicas entre meio e metal.



Fonte: Vargel, 2004.

Durante o processo corrosivo em meio aquoso, ocorrem algumas reações básicas entre o material e o meio, de forma que os elétrons são cedidos em determinas regiões e recebidos em outra. Esse processo decorre da geração de um fluxo de elétrons (corrente elétrica) entre dois polos distintos denominados ânodo e cátodo (RIBEIRO 2014). De acordo com a Figura 13, o processo é subdividido em três etapas: etapa anódica, quando os íons passam do material para a solução. Na segunda etapa temse o deslocamento de elétrons e íons, ou seja, a transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico com uma difusão de ânions e cátions na solução. Na terceira etapa, chamada de catódica, os elétrons se ligam as moléculas

da solução, o que promove uma perda da massa do metal em consequência da perda de íons para o meio, caracterizando os processos corrosivos em geral (GENTIL, 2006).



Figura 13 - Elementos necessários para a reação eletroquímica.

Fonte: Ribeiro, 2014.

Para acontecer a corrosão o potencial de equilíbrio da reação catódica precisa ser maior que o potencial de equilíbrio da reação anódica. O potencial de corrosão é dado pela intercessão da curva de polarização anódica com a polarização catódica. O potencial de corrosão, seria o potencial assumido pelo metal que pode ser determinado experimentalmente realizando a medida direta desse potencial em relação a um eletrodo de referência (WOLINEC, 2013).

Na interface de um material a ocorrência de reações eletroquímicas é dependente do potencial do eletrodo na qual a superfície está exposta, e a avaliação de varredura contínua do potencial que a superfície está exposta, assim como o proporcional registro da corrente gerada, possibilita estudos eletroquímicos do material. Sendo assim com esses parâmetros é possível obter a curva de polarização para cada material (WOLYNEC, 2013).
#### 3.3.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Na técnica de polarização potenciodinâmica, obtém-se as curvas de polarização, a varredura do potencial pode ser acima do potencial de corrosão (potencial de circuito aberto) ou em potenciais abaixo do potencial de corrosão, onde predomina reações catódicas. Os principais fatores que podem influenciar o ensaio eletroquímico são: composição do soluto, temperatura, velocidade de varredura e tempo de imersão anterior a varredura de potencial. As curvas de polarização potenciodinâmica fornecem informações importantes tais como, potencial de corrosão, potencial de polarização, densidade de corrente de corrosão e etc. (WOLYCEC, 2013). A curva de polarização potenciodinâmica é representada na Figura 14:

Figura 14 - Curva de polarização potenciodinâmica.



Fonte: Sedriks, 1996.

Na região catódica da curva de polarização a dissolução do metal é lenta e apresenta um pequeno ataque eletroquímico, observa-se uma corrente baixa. No momento em que atinge o potencial de corrosão (E<sub>corr</sub>) existe um potencial de equilíbrio entre a região catódica e anódica, caracterizado pelas reações simultâneas anódicas e catódicas, onde encontra-se as correntes catódicas (i<sub>c</sub>) e anódicas (i<sub>a</sub>) nas superfícies do metal, esta apresenta mesma magnitude compondo a corrente de corrosão (i<sub>corr</sub>). O potencial de corrosão (E<sub>corr</sub>) assim indicando que a taxa de oxidação é igual a taxa de redução. Quando o potencial é aumentado para valores acima do potencial de corrosão, até um potencial chamado de potencial de passivação ( $E_{pp}$ ), a densidade da corrente aumenta até atingir um valor crítico, chamado de densidade de corrente de transição ativa-passiva (ic). Na região ativa-passiva há dissolução ativa do metal, caracterizada pela adsorção ativa do oxigênio presente na solução. No intervalo de potencial e de densidade de corrente ocorre a formação de uma película (ou filme) de óxido ou hidróxido (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986).

Acima do potencial de passivação observa-se que a densidade de corrente tem uma brusca diminuição, nesse ponto a corrente é chamada de densidade de corrente passiva, onde permanece constante até o potencial de ruptura (E<sub>pit</sub>). Nessa faixa de potencial, conhecida como faixa de potencial passivo, o filme permanece intacto. No entanto se o potencial for continuamente aumentado acima dessa faixa de potencial de passivação, a densidade de corrente voltará a aumentar acentuadamente, evidenciando a quebra do filme passivo. E pode ocorrer nas seguintes situações (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986; SEDRIKS 1979):

- decomposição eletroquímica da camada passiva, quando o potencial de repassivação (Et) é atingido;
- danificação do filme passivo em pontos discretos, quando o potencial atinge o valor e o potencial de pite. Aços inoxidáveis, alumínio, cromo e suas ligas são susceptíveis à corrosão por pite em ambientes contendo cloretos.

LONGYI L., JING Y. (2021) examinou a fase-S que foi introduzida na superfície do aço inoxidável por oxinitretação líquida de baixa temperatura e sua influência para o comportamento de resistência à corrosão tem sido explorado através da análise da superfície e o método de perda de peso. Os resultados indicaram que a camada de fase-S pode melhorar significativamente a resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos em soluções simuladas de H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>/ Cl<sup>-</sup>, o que foi comprovado pela menor taxa de corrosão, superfície e topografia transversal após corrosão. Esta melhoria pode ser atribuída ao fato de que a camada de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bloqueando a camada contendo enxofre e o consumo de H<sup>+</sup> pelos átomos de nitrogênio ativos, dificultando a passagem do meio corrosivo penetrar no aço.

CARVALHO R., BRENDY C. (2022) analisou a relação entre microestrutura, composição e resistência à corrosão localizada de um aço inoxidável martensítico-ferrítico de baixo carbono Cr-Ni-Mo. Quatro tratamentos térmicos foram selecionados para examinar o efeito da variação da temperatura na microestrutura martensítica-ferrítica na suscetibilidade à corrosão localizada. O potencial de pite para cada tratamento térmico foi determinado em desaeração 192 g/L NaCl, eletrólito saturado com CO<sub>2</sub> (pH:3,8) a 65°C. A reversão de austenita e outras transformações microestruturais associadas ao revenimento teve um efeito prejudicial sobre o potencial de pite. O produto químico resultante e as heterogeneidades estruturais diminuíram o potencial de pite.

WENYAO L., TAO G. (2022) investigou a suscetibilidade à corrosão de juntas de solda de aço inoxidável austenítico que foram usadas por 6 anos em uma unidade de hidrocraqueamento. A microscopia de varredura de força de sonda Kelvin (SKPFM) foi realizada para caracterizar o potencial de volta antes e após a remoção do hidrogênio. Os limites da fase  $\alpha/\gamma$  das amostras recebidas foram principalmente enriquecidas em hidrogênio. Além disso, os contornos das fases  $\alpha/\gamma$  foram os locais preferenciais para a iniciação e propagação de pites, que foram localizados em locais de enriquecimento de hidrogênio. Os resultados da análise de feixe de íons focados revelaram que os pites se aprofundaram ao longo dos limites da fase  $\alpha/\gamma$  e alcançaram estabilidade. O enriquecimento de hidrogênio promove a transformação de pites metaestáveis em pites estáveis, o que pode ser o mecanismo subjacente à promoção da propagação de pites pelo enriquecimento de hidrogênio.

CAIMEI W., YANG Y. (2020), averiguou o comportamento da microestrutura e à resistência a corrosão de soldas dissimilares entre aço inoxidável austenítico AISI 304 e aço inoxidável ferrítico AISI 430. A evolução da fase dentro de cada solda foi analisada usando termodinâmica de cálculo e difração de elétrons retroespalhados (EBSD). Os resultados indicaram que as juntas soldadas eram compostas principalmente de fases martensita e ferrita. Os cálculos termodinâmicos mostram que, durante altas temperatura o processo de transformação de fase, a ferrita a alta temperatura se transforma em austenita para formar um estado misto. Esta austenita se transforma ainda mais em martensita durante o processo de resfriamento de alta taxa. Também foi encontrado que o aumento da porção AISI 304 fundida em soldas

dissimilares levou a um aumento na porção de austenita em alta temperatura, isso resultou em mais porções de martensita presentes na solda na temperatura ambiente. As curvas de polarização potenciodinâmica mostraram que a resistência à corrosão da junta soldada diminuiu com o aumento da razão de fusão de AISI 304 e, em seguida, aumentou com o aumento adicional da razão de fusão. A diminuição inicial da resistência à corrosão pode ser atribuída ao aumento do teor de martensita e frações de limites de fase, e o aumento subsequente pode contribuir para o aumento dos teores de Cr e diminuição das frações de limites de fase.

LI J., DU C.W. (2018) verificou algumas fases prejudiciais como: nitretos, carbonetos e intermetálicos nos aços inoxidáveis duplex (DSS). Essas fases podem precipitar devido ao processo de fabricação ou soldagem por fusão e consequentemente afetar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão dos aços DSS. As amostras recozidas em solução de 2205 DSS, foram envelhecidas a 850°C com diferentes tempos, com objetivo de estimularem as microestruturas típicas de soldagem com diferentes taxas de resfriamento. A resistência à corrosão foi avaliada por método de polarização potenciodinâmica cíclica e teste de impedância. A caracterização miscroestrutural indica que nitretos de cromo e lamelas de carbonetos precipitam nos primeiros minutos e a fase chi nucleia e cresce nos limites de grão da ferrita ou nos limites da fase austenita/ferrita. Prolongando o tempo de envelhecimento para 60 min, a fase sigma juntamente com a austenita secundária precipita nos limites da fase austenita/ferrita anterior e se propaga na ferrita. Testes eletroquímicos demonstram que os nitretos de cromo e precipitados de carbonetos aceleram a atividade de corrosão da matriz e têm menos impacto no potencial de pite. A precipitação de chi e sigma podem causar esqotamento de cromo e molibdênio nos arredores das áreas e aumentar drasticamente a suscetibilidade.

PRADHAN S.K., BHUYAN P. (2018) pesquisou a distribuição de características de contorno de grão (GBCD), tamanho de grão e tensão residual na corrosão por pite no AISI 304, empregando testes de polarização potenciodinâmica. A maior fração de limites Σ3n (n≤3) e junções triplas do tipo J3 resultaram em melhor resistência à corrosão na amostra GBCD otimizado. A presença de maior densidade de discordância no corpo de prova deformado resultou em maior taxa de geração de pites. A microestrutura de grão fino exibiu menor resistência a pites, devido à sua maior área

de superfície de limite de ângulo que serve preferencialmente como locais para nucleação e crescimento de pites.

# 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O Fluxograma com o resumo da metodologia é apresentado nas Figuras 15 e 16.



Figura 15 - Fluxograma do processo experimental AISI 304.

Fonte: Próprio Autor.



Figura 16 - Fluxograma do processo experimental AISI 439.

Fonte: Próprio Autor.

#### **4.1 MATERIAIS**

Os materiais utilizados foram chapas laminadas a quente e recozidas de aço inoxidável austenítico AISI 304 e de aço inoxidável ferrítico AISI 439 com espessura inicial de 3 mm. O material tal qual como recebido foi considerado amostra de referência com 0% de redução de espessura e as demais assumindo deformações na redução da espessura até 50%.

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

#### 4.2.1 Laminação a frio para obtenção de diferentes graus de deformação

Os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 439 foram submetidos a deformações adicionais por laminação a frio unidirecional até atingir os diferentes níveis de deformação. Grupos de corpos de prova foram obtidos para o aço AISI 304 com reduções de espessura de 0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% e o aço AISI 439 de 0% e 50%. Após as reduções, os corpos de prova não foram submetidos à recozimento para alívio de tensão ou outro

tipo de tratamento térmico. Estas reduções foram geradas para simular as deformações bidirecionais nas chapas como poderia ocorrer em operações de conformação mecânica.

- Grupo 1: chapa no estado comercial com espessura de 3 mm;
- Grupo 2: chapa com redução de espessura de 10% (espessura final de 2,7 mm);
- Grupo 3: chapa com redução de espessura de 20% (espessura final de 2,4 mm);
- Grupo 4: chapa com redução de espessura de 30% (espessura final de 2,1 mm);
- Grupo 5: chapa com redução de espessura de 40% (espessura final de 1,8 mm);
- Grupo 6: chapa com redução de espessura de 50% (espessura final de 1,5 mm).

Realizou-se passes de laminação isolada para cada aço inoxidável AISI 304 (Figura 17) e AISI 439 (Figura 18), como apresentado no fluxograma:



Figura 17 - Fluxograma de Laminação a frio AISI 304.

Fonte: Próprio autor

Figura 18 - Fluxograma de Laminação a frio AISI 439.



Fonte: Próprio Autor.

### 4.2.2 Análise química

A análise química foi realizada nas chapas de 3mm de aço inoxidável austenítico AISI 304 e aço inoxidável ferrítico AISI 439. A análise química foi realizada com equipamentos distintos, devido à maior precisão do resultado em função da técnica, do elemento químico e do tipo de material a ser avaliado, como se segue:

- C e S analisados pela técnica de absorção de infravermelho no equipamento do fabricante Leco, modelo CS444Ò;
- N analisado pela técnica de termocondutividade no equipamento do fabricante Leco, modelo TC436Ò;
- Os demais elementos químicos dos aços inoxidáveis analisados pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios-x no equipamento do fabricante ThermoARL, modelo 9900.

#### 4.2.3 Análise Metalográfica

O corte das amostras foi realizado em guilhotina elétrica Newton TN10, com área de face de 1cm<sup>2</sup> (1cm largura x 1cm comprimento). As amostras foram embutidas com resina termofixa de cura a quente (baquelite), com auxílio da embutidora metalográfica PRE 30Mi Arotec. Após o embutimento, as amostras foram lixadas manualmente com lixas de 120mesh, 240mesh, 320mesh, 400mesh e 600mesh e polidas com pasta de diamante de granulometria de 9µm e 3µm.

O ataque químico realizado, para análise da microestrutura da amostra AISI 304, foi com o reativo Água Régia. A composição química do reativo foi de 3 volumes de ácido clorídrico concentrado (HCI 37% Synth) e 1 volume de ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub> 65% Synth), sendo uma proporção de 3:1. O ataque foi realizado em temperatura ambiente variando o tempo de 60s a 120s até revelar a microestrutura, após esse período, essas amostras foram lavadas em água corrente para interrupção da ação do reagente, em seguida foram lavadas com álcool etílico e secas a ar quente.

O ataque químico realizado, para análise da microestrutura da amostra AISI 439, foi com o reativo Vilela. A composição química do reativo Vilella foi de 0,5ml de ácido pícrico (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>), 2,5ml de ácido clorídrico (HCI) e 50ml de álcool etílico (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). O ataque foi realizado em temperatura ambiente variando o tempo de 60s a 120s até revelar a microestrutura, após esse período, as amostras foram lavadas em água corrente para interrupção da ação do reativo, em seguida foram lavadas com álcool etílico e secas a ar quente.

A análise metalográfica foi realizada com diversas ampliações utilizando o microscópico óptico Kontrol modelo LM-713, sendo as imagens feitas com uma câmera digital MDCE-AS UBS 2.0 acoplada no microscópio.

#### 4.2.4 Ensaio de Difração de Raios X

Na difração de raios x, os materiais foram cortados com face de 1cm<sup>2</sup> e submetidos a decapagem com solução de ácido clorídrico concentrado por 10 minutos, para remover a camada passiva oxidada a fim de reduzir a influência de qualquer óxido e da operação

de corte, presente na superfície, na análise de DRX. Após a decapagem, as amostras foram lavadas com água corrente e álcool etílico e secas com jato de ar quente, sendo em seguida identificadas e encaminhadas para análise.

Os ensaios de difração de raios X foram realizados com o aparelho difratômetro, marca Shimadzu modelo XRD-7000. O ângulo de varredura empregado nos testes foi de  $40^{\circ} < 20 < 100^{\circ}$ , a velocidade de 2,0°/min, operando a 40kV e 30mA. A fonte de radiação utilizada foi o CuK<sub>a</sub>.

Para o caso do aço inoxidável AISI 304, os picos de intensidade da fase austenita  $\gamma$  e da fase martensita  $\alpha'$  induzida pela deformação são analisados em termos das estimativas quantitativas volumétricas V<sub> $\gamma$ </sub> e V  $\alpha'$ . Esta abordagem se baseia no princípio de que a estimativa quantitativa da fase é proporcional à intensidade total integrada de todos os picos de difração dessa fase. A fração de volume V<sub> $\gamma$ </sub> e V  $\alpha'$  pode ser derivada para vários picos, conforme indicado na equação (1) e na equação (2):

$$V_{i} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n} \frac{l_{i}^{j}}{R_{i}^{j}}}{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n} \frac{l_{i}^{j}}{R_{j}^{j}} + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n} \frac{l_{\alpha j}^{j}}{R_{\alpha j}^{j}}}$$
(1)

 $V_{\alpha\prime} + V_{\gamma} = 1 \tag{2}$ 

onde *I* = intensidade integrada de pico  $i = \gamma$  ou  $\alpha$ ', n = número de picos examinados e R = a intensidade teórica calculada para o plano (hkl) da fase *i*. As equações 1 e 2 permitem o cálculo simultâneo, a partir da difração de raios X, da fração volumétrica de austenita  $\gamma$  e martensita  $\alpha$ ' presentes no aço inoxidável austenítico, medindo a intensidade integrada de cada pico (DE et al., 2004 ; XU et al.,2012 ; CULLITY, 1978).

#### 4.2.5 Dureza

Este ensaio foi realizado com o auxílio de um microdurômetro Shimadzu modelo HMV-2T. Foram realizadas 10 medições de dureza Vickers em cada amostra e calculada sua média e desvio padrão. Foram realizadas leituras em diferentes pontos das amostras, para maior confiabilidade do resultado. Usou-se uma ampliação de 400 vezes, força de carga igual a 500 gramas e tempo de indentação de 15 segundos. O ensaio foi realizado com os dois tipos de materiais no estado tal como recebido e após os vários passes de laminação com variação de redução de até 50%. As amostras de dureza foram preparadas da mesma forma que foram preparadas para análise metalográfica.

### 4.2.6 Resistência a Corrosão

Foram obtidos corpos de prova para cada grupo de amostra. Os corpos de prova foram embutidos com resina termofixa de cura a frio. O posicionamento do fio de cobre para contato elétrico para análise da área de interesse foi realizado também no processo de embutimento. Observa-se a configuração final dos corpos de prova obtidos para os ensaios eletroquímicos, sendo que a área exposta ao ensaio foi de 1cm<sup>2</sup>.

Para o contato foi utilizado cabo rígido de 1,5mm, este cabo foi posicionado no lado oposto a face exposta de cada amostra, com o objetivo de manter este cabo pressionado durante o embutimento a fim de garantir o contato, foi utilizada uma resina epóxi isolante. Após o embutimento, os corpos de prova foram lixados com lixa de 120mesh, 240mesh, 320mesh, 400mesh, 600mesh e polidas com pasta de diamante de granulometria de 9µm. Após lixamento as amostras foram lavadas com água destilada e deionizada, secas com álcool etílico absoluto e jato de ar quente.

Os ensaios de corrosão foram realizados utilizando equipamento Potenciostato Vertex-100mA-EIS – 1MHz, o eletrodo de referência utilizado foi eletrodo RE-1B prata-cloreto de prata (Ag/AgCI), para meios aquosos, com 80mm de comprimento e 6mm de largura e junção de vidro, o contra eletrodo utilizado foi um eletrodo de platina espiralado com 23mm de comprimento e 0,5mm de espessura cód. 002422. Foi utilizado para meio eletrolítico uma solução de NaCI 3,5% em massa. Efetuou-se a montagem da célula de corrosão conforme demostrado na Figura 19, tendo a cautela de, durante todo o ensaio, deixar a face do eletrodo de trabalho (amostras) de frente para o contra eletrodo de platina e posicionado na vertical para evitar o aprisionamento de bolhas.



Figura 19 - Esquema de montagem da célula eletroquímica.

Fonte: Próprio autor.

As amostras embutidas foram imersas na solução 3,5% do cloreto de sódio, naturalmente aerada, iniciando a polarização após a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP). Para confirmação da estabilização do OCP utilizou os seguintes critérios: o potencial era monitorado durante 3600s após sua visual estabilização, se dentro deste período a sua variação não ultrapassasse a faixa de 10mV a estabilização do OCP era confirmada. O tempo de estabilização varia de ensaio para ensaio, porém o tempo para início da polarização foi definido de no mínimo 3600s, de forma que, mesmo a estabilização ocorresse em um tempo inferior, a polarização só seria iniciada após decorrido esse tempo. O ensaio de polarização potenciodinâmica foi iniciado a 0,250V abaixo do potencial de circuito aberto (ou de corrosão), realizando varredura contínua e ascendente do potencial, com uma velocidade de varredura de 0,16mV/s, até atingir o potencial de 1,2V. Ao final da polarização, as amostras foram lavadas com água corrente, sendo então secas com álcool etílico absoluto e jato de ar quente para posterior observação em microscópico óptico. Foram utilizadas 03 réplicas para cada condição estudada, a temperatura no ambiente do ensaio foi mantida em 25°C  $\pm 2°C$ .

### **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Nas Tabelas 4 e 5 é apresentado as composições químicas obtidas dos materiais. Como pode ser observado, os aços inoxidáveis investigados no presente trabalho exibem composição química compatível com a especificação técnica - Norma ASTM A240.

Composição (%)	С	Mn	Р	S	Si	Cr	Ni	Ν	
Especificação (ASTM A240)	< 0,08	< 2,00	< 0,045	< 0,03	< 0,75	18,0 – 20,0	8,0 - 11,0	< 0,10	
Amostra Investigada	0,02	1,28	0,040	0,001	0,40	18,0	8,0	0,04	
Fonte: Próprio Au	tor								

Tabela 4 - Composição química AISI 304 tal como recebido, em % peso.

Composição (%)	С	Si	Mn	Cr	Ν	Ni	Nb	Ni	Ti
Especificação (ASTM A240)	< 0,030	< 1,00	< 1,00	17,0 - 19,0	<0,03	<0,50	< 0000	<0,23	< 0,15
Amostra Investigada	0,007	0,51	0,105	17,0	0,01	0,15	0,18	0,15	0,14

Tabela 5 - Composição química AISI 439 tal como recebido, em % peso.

Fonte: Próprio Autor

### 5.1 Análise Metalográfica aços AISI 304 e AISI 439

#### 5.1.1 Análise Metalográfica AISI 304

Por meio da análise metalográfica das amostras, foram obtidas imagens da microestrutura do material laminado a frio para os diferentes níveis de redução de espessura de 0% a 50%, com incremento de 10% em cada passe.

Na Figura 20 (a), referente à amostra do aço AISI 304 tal como recebido, foi observado uma microestrutura com presença de grãos poligonais típicos da fase austenita, existência marcante de maclas e contornos de grãos bem definidos, característica específicas desse material. Pode ser notada também a existência de algumas maclas de recozimento provavelmente originadas pelo eventual tratamento térmico do material previamente deformado, uma vez que estas amostras não sofreram laminação (CHIAVERINI,2008; DIETER,1981; REZENDE et al., 2016).



Figura 20 – Micrografia aço AISI 304.

Legenda: AISI 304, reativo água régia, (a) tal como recebido, (b) com 10% de redução de espessura, (c) com 20% de redução de espessura, (d) 30 % de redução de espessura, (e) 40% de redução de espessura, (f) 50% de redução de espessura. As setas indicam a presença de maclas, indicando a formação da fase martensita. Fonte: Próprio autor. Na Figura 20 (b, c, d, e, f), referente às amostras do aço AISI 304 com redução de espessura de 10 % a 50%, foi apresentada uma microestrutura com grãos austeníticos alongados, estendidos na direção de laminação à medida que aumentava a deformação a frio e uma formação gradual de martensita α' foi evidenciada nas amostras. Nas amostras com 10% de redução de espessura, o início do desenvolvimento da martensita induzida pela deformação pode ser identificado através da formação de estrutura acircular, como agulhas dentro dos grãos (indicado por setas na Fig. 20 b). A martensita formada devido à deformação plástica local desenvolve-se como agulhas em sistemas de deslizamentos e na zona plástica de crescimento de trincas curtas. O aumento gradual no percentual de redução de espessura, até 50%, aumenta o teor de martensita e sua morfologia se torna mais difusa e mais dispersa, e os grãos se tornam incertos (DOM et al.,2022; SADEGHI et al.,2021; ELE S.L., LIU Y.,2018; SOLOMON N., SOLOMON I.,2017; DE et al.,2004).

A laminação a frio produz uma deformação no material, como mostrada na Figura 20, favorecendo a formação da fase martensita α', de acordo com REZENDE et al. (2016). Uma consequência seria a origem de uma fase magnética na liga, sendo que esta fase pode comprometer a aplicação destes materiais em alguns processos (DIETER, 1981; CHIAVERINI, 2008; REZENDE et al., 2016, p. 57; PRADHAN S.K., BHUYAN P., 2018, MARQUES, A.V. M.; DO CARMO, K. M., 2020).

Na Figura 20 (d, e, f), com redução de espessura de 30% até 50%, são evidentes a presença da estrutura acicular da martensita localizadas no interior de alguns grãos de austenita (identificado com a seta preta, a martensita α'). A martensita α' tem uma tendência em nuclear heterogeneamente em regiões de alta energia com maclas de deformação, contornos de grãos, subgrãos, bandas de cisalhamento e em falhas de empilhamento. Com a técnica de microscopia empregada, microscopia óptica, não foram encontradas outras estruturas ou precipitados nas amostras estudadas (LICHTENFELD, J. A., VAN TYNE, C. J., 2006; OGAWA, T., KOYAMA, M., 2017; CHANG, L., BURKE, M. G., 2018).

TANHAEI S. et al. (2018) compara a microestrutura do aço austenítico laminado a frio com reduções de espessura até 50%, apresentando microestrutura de grãos

austeníticos e maclas. À medida que aumentam os níveis de deformação a frio, ocorre um alongamento dos grãos, sendo atribuída à formação de linhas superficiais induzidas pela transformação martensita ou linhas de deslizamento. As avaliações magnéticas induzidas na superfície estão relacionadas à transformação martensítica. O aumento do encruamento durante o processo de trabalho a frio acarreta na mudança de morfologia dos grãos e até a perda do seu contorno, não podendo ser estimado este aumento, essa variação morfológica pode estar associada a mudanças cristalográficas na textura.

## 5.1.2 Análise Metalográfica AISI 439

Por meio da análise metalográfica das amostras, foram obtidas imagens da microestrutura do material laminado a frio para os diferentes níveis de deformação de 0% e 50%.

Na Figura 21 (a), referente à amostra do aço AISI 439 tal como recebido, foi observada uma microestrutura com presença de contornos de grão de ferrita e a presença de pequenos pontos, diferentes da matriz, espalhados por toda a amostra, que podem ser identificados como possíveis carbonetos (identificado com a seta preta). Este tipo de aço seria composto por duas fases distintas, ou seja, uma matriz ferrítica e carbonetos, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 900°C, estrutura típica do material (DIETER, 1981; CHIAVERINI, 2008; CAIMEI W., YANG Y., 2020).



Figura 21 – Micrografia aço AISI 439.

Legenda: AISI 439, reativo Vilela, (a) tal como recebido, (b) com 10% de redução de espessura. Fonte: Próprio autor. Na Figura 21 (b), referente à amostra do aço AISI 439 com redução de espessura de 50%, foi observado uma microestrutura com presença de grãos alongados poligonais de ferrita e pequenos pontos espalhados pela matriz (identificado com a seta preta), de possíveis carbonetos, estrutura característica do material (DIETER, 1981; CHIAVERINI, 2008; CAIMEI W., YANG Y., 2020).

Turan et al. (2019) comparou a evolução da microestrutura, durante a recristalização dos aços AISI 430 e AISI 439 de amostras laminadas a frio após redução de 85% na espessura, apresentando grãos altamente deformados, característico do estado deformado. A microestrutura dos corpos de prova cujo tratamento de recozimento foi interrompido em diferentes temperaturas permaneceu praticamente inalterada para ambos os aços, não sendo possível identificar alterações na microestrutura analisada por microscopia óptica. Essas características foram apresentadas pela amostra do AISI 439 deformado com redução de 50% de espessura, não sofrendo nenhum tipo de tratamento após deformação a frio.

### 5.2 Difração de Raios X dos aços AISI 304 e AISI 439

### 5.2.1 Difração de Raios X AISI 304

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas no intervalo de 40°<20<100° com velocidade de 2,0°/min e o passo foi de 0,02s<sup>-1</sup>. As medidas foram realizadas em todos os níveis de redução de espessura de 0% a 50 %. Considerando o difratograma, apresentado na Figura 22, foram identificadas as fases (austenita e martensita) nas amostras do aço inoxidável tal como recebido e com redução de espessura, confirmando a ocorrência de transformação de fase como observado na microestrutura óptica.

Na Figura 22 são apresentados os picos que são característicos da fase austenita. A análise comprova a presença dos picos de austenita diminuindo (fração volumétrica de 1,00 para 0,18) à medida que se aumenta os níveis de redução de espessura e consequentemente um aumento da martensita (fração volumétrica de 0,00 para 0,82), demostrando que o seu surgimento foi devido a deformação a frio. Os picos de austenita ( $\gamma$ ) são verificados nos ângulos e planos: 20≈44° e (1 1 1), 20≈52° e (2 0 0), 20≈76° e (2

2 0), 2≈92° (3 1 1), 2≈96° e (2 2 2), sendo mais intenso na amostra tal como recebida. A evidência dos picos de martensita  $\alpha$ ' são associados aos ângulos e planos: 20≈44° e (1 1 0), 20≈64° e (2 0 0), 20≈84° e (2 1 1), observa- se que teve um aumento gradual desta, à medida que foram elevados os níveis de deformação, apresentando uma maior intensidade na amostra com redução de espessura de 50%, que corrobora com a microestrutura observada na microscopia óptica. O aumento da quantidade de martensita pode ocorrer devido ao aumento dos níveis de deformação, pela transformação da austenita ( $\gamma$ ) em martensita  $\alpha$ ' (AMAR K., MURDOCK D., MATAYA M., 2004; SANTOS, T.F.A.; ANDRADE, M.S., 2008; BORGES, F. C. N.; OLIVEIRA, W. R., 2015).

A presença de martensita α' induzida pela deformação plástica causa uma mudança nas propriedades físico-químicas, visto que a martensita e a austenita tem diferentes potenciais de corrosão, espera-se que sua presença forme uma corrosão galvânica na superfície, que depende de vários fatores, como a taxa de deformação, taxa de tensão, modo de deformação, tamanho do grão e orientação dos grãos. Em contrapartida, espera-se que a transformação martensítica leve a um aumento nos valores de dureza e resistência a tração (N. SOLOMON, I. SOLOMON, 2017). Na Tabela 6, é apresentada a estimativa da fração volumétricas das fases austenita e martensítica.

Amostra	304-00	304-10	304-20	304-30	304-40	304-50
Austenita	1,00	0,88	0,62	0,42	0,21	0,18
Martensita	0,00	0,12	0,38	0,58	0,79	0,82

Tabela 6 - Estimativa fração volumétrica das fases do AISI 304 com diferentes deformações.

Fonte: Próprio autor.

DE et al. (2004) avaliou a quantidade de fase martensita no AISI 304 laminado a frio com redução de espessura, e em seguida sendo recozidos. Foi observado os picos de austenita nos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), e (2 2 2). Os picos de martensita  $\alpha$ ' nos planos (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1) e pico de martensita  $\epsilon$ ' no plano (1 0 2). A análise comprova os picos de austenita diminuindo e os de martensita aumentando à medida que se aumenta a redução de espessura. A quantificação de fases apresentada é

parecida com aquela dos aços ASISI 304 laminados com redução de espessura de 10% a 50%, com diferença na presença da martensita  $\varepsilon$ '. Segundo DE et al. (2004), a fração de volume dessa fase é quase independente da espessura do corpo de prova, sendo que a formação da martensita  $\varepsilon$ ' é influenciada por vários fatores, como nível de tensão, a temperatura, a taxa de tensão e tamanho do grão. Normalmente a formação de épsilon ( $\varepsilon$ ') é para níveis de deformação menores que os considerados no presente trabalho.

De acordo com TANHAI et al. (2018), a amostra de AISI 304 laminada a frio com redução de 50% de espessura apresentou a ocorrência de transformação martensítica no processo de laminação a frio. A formação de martensita ( $\alpha$ ') é claramente evidenciada nos planos (1 1 0), (2 2 0) e (2 2 1), correspondente aos ângulos 44,6°, 64,6° e 82,1°, respectivamente, no padrão DRX. E a fase matriz austenita ( $\gamma$ ) cúbica de face centrada (CFC), nos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1), como do material estudado com 50% de redução de espessura. A fase martensita  $\epsilon$ ' pode aparecer, indicada como uma transformação direta  $\gamma \rightarrow \alpha$ ', através da deformação plástica. Essa transformação martensítica ocorre por meio de um rearranjo de C e Fe de uma estrutura CFC para uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), a presença de picos atribuídos de fases magnéticas confirmam a presença.



Figura 22 - Difração de Raio X AISI 304, com diferentes deformações (%).

Fonte: Próprio autor.

De acordo com MANGONON L., THOMAS G. (1970), a martensita  $\alpha$ ' forma-se preferencialmente entre as placas de  $\epsilon$ , em contornos de maclas e em contornos de grãos.

### 5.2.2 Difração de Raios X do aço AISI 439

As medidas de difração de raios X foram realizadas no intervalo de  $40^{\circ} < 20 < 100^{\circ}$  com velocidade de 2,0°/min e o passo foi de 0,02s<sup>-1</sup>. As medidas foram realizadas para os níveis de redução de espessura de 0% e 50 %. O perfil de (DRX) são exibidos na Figura 23 são apresentados os picos que são característicos de ferro ferrítico (Fea). Os picos de ferrita (a) são verificados nos ângulos e planos:  $20 \approx 44^{\circ}$  e (1 1 0),  $20 \approx 64^{\circ}$  e (2 0 0),  $20 \approx 84^{\circ}$  e (2 1 1),  $20 \approx 100^{\circ}$  e (2 2 0) (SANTOS; AWANIKUMAR, 2022; DIETER, 1981; CHIAVERINI, 2008).

GUPTA et al. (2022), estudou a soldagem com arco de tungstênio a gás empregado em um AISI 439 estabilizado com titânio em chapas de 3 mm, a análise de DRX, apresentou picos de ferrita ( $\alpha$ ) diminuindo no material nos ângulos e planos: 20~45° e (1 1 0), 20~65° e (2 0 0), 20~82° e (2 1 1), 20~98° e (2 2 0), tal como apresentado do material com 0% de redução de espessura.





Fonte: Próprio autor.

### 5.3 Dureza Vickers

### 5.3.1 Dureza Vickers AISI 304

A microdureza foi realizada nas amostras tal como recebidas e laminadas a frio com redução de espessura de até 50%. Na Tabela 7, é apresentado a média e o desvio padrão da dureza das amostras de 0% a 50 % de redução de espessura.

Como pode ser observado na Tabela 7, os resultados apresentam valores de dureza aumentando (de 212HV para 433HV) à medida que se aumenta os níveis de redução de espessura na laminação a frio, como esperado. O maior valor de dureza 433HV, é apresentado na amostra com 50% de redução de espessura, sendo que o seu aumento à medida que aumenta a porcentagem de redução de espessura, pode ser influenciado pelo aumento gradual do encruamento associado à provável precipitação de martensita α' (LICHTENFELD, J. A., VAN TYNE, C. J., 2006; SANTOS, T.F.A.; ANDRADE, M.S., 2008; TANHAI S., GHEISARI K., 2018; MARQUES, A.V. M.; DO CARMO, K. M., 2020).

Na Figura 24 é apresentado o gráfico das durezas Vickers para os materiais de 0% a 50 % de redução de espessura.

Amostra	304-00	304-10	304-20	304-30	304-40	304-50
Microdureza (HV)	212 ± 6	296 ± 9	359 ± 12	381 ± 11	415 ± 10	433 ± 7

Tabela 7 - Resultado Microdureza AISI 304 com diferentes deformações (%).

Fonte: Próprio autor.

Segundo TANHAI et al. (2018), amostras de aço AISI 304 tal como recebidas e laminadas a frio com redução de espessura de 50% apresentam um aumento da dureza, o maior valor de dureza corresponde à maior redução de trabalho a frio. A tendência dos valores de dureza aumentarem com a elevação da porcentagem de trabalho a frio é influenciada principalmente pelo aumento das densidades de discordâncias.



Figura 24 - Microdureza AISI 304 com diferentes deformações (%).

Fonte: Próprio autor.

#### 5.3.2 Dureza Vickers AISI 439

A microdureza foi realizada nas amostras laminadas a frio tal como recebida e com redução de espessura de 50%. Na Tabela 8 são apresentas média e o desvio padrão das amostras.

Analisando a Tabela 8, os resultados mostram valores de dureza aumentando (205HV para 269HV) no material tal como recebido em relação ao com redução de espessura de 50%. O maior valor de dureza 269HV é apresentado na amostra com 50% de redução de espessura, sendo que o aumento da dureza à medida que aumenta a porcentagem de redução de trabalho a frio, pode ser influenciada pela precipitação de carbonetos. A Figura 25, é apresentado o gráfico das durezas Vickers para os materiais de 0% a 50 % de redução de espessura.

Tabela 8 - Resultado Microdureza Al	I 439 com diferentes	deformações (%).
-------------------------------------	----------------------	------------------

Amostra	439-00	439-50
Microdureza (HV)	205 ± 4	269 ± 13

Fonte: Próprio autor.



Figura 25 - Microdureza AISI 439 com diferentes deformações (%).

Fonte: Próprio autor.

A alteração na dureza do aço AISI 439 em relação ao aço AISI 304, foi mais suave. Isso acontece pois o aço AISI 304 tende a exibir um encruamento mais acentuado, pois apresenta estrutura CFC com baixa energia de falha de empilhamento, o que leva a uma maior dificuldade das discordâncias em realizar deslizamento cruzado, em adição a esse fato, há a formação da martensita. Dessa forma, nota-se que com 50% de redução de área, a dureza do aço AISI 304 mais que duplicou. Já a dureza do aço AISI 439, com estrutura CCC e suscetibilidade à ocorrência de deslizamento cruzado, a dureza aumentou cerca de 30%.

Turan et al. (2019), analisa a microdureza de amostras laminadas a frio após redução de 85% na espessura do AISI 439 estabilizado com Nb durante o tratamento térmico de recozimento e observa o aumento da dureza Vickers, nas condições analisadas.

### 5.4 Ensaio de Corrosão

### 5.4.1 Ensaio de Corrosão AISI 304

O ensaio de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável austenítico foi realizado para o material tal como recebido e com a redução de espessura de 10%, 20%, 30%, 40% e 50%. Foram realizadas um total de 3 réplicas para cada condição estudada. Na

Tabela 9, podem ser verificados os resultados encontrados nos ensaios de polarização potenciodinâmica estatisticamente tratados, para cada uma das condições estudadas.

Amostra	304-00	304-10	304-20	304-30	304-40	304-50
$E_{corr}$ (V vs Ag/AgCl)	-0,14 ± 0,03	-0,15 ± 0,02	-0,14 ± 0,01	-0,13 ± 0,02	-016 ± 0,01	-0,15 ± 0,03
i <sub>corr</sub> (µA,cm <sup>-2</sup> )	0,05 ± 0,01	0,01 ± 0,02	0,03 ± 0,01	$0,02 \pm 0,02$	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01
Epit (V vs Ag/AgCl)	0,32 ± 0,03	0,35 ± 0,01	$0,27 \pm 0,05$	$0,27 \pm 0,08$	$0,29 \pm 0,03$	$0,36 \pm 0,06$
βa (V,dec <sup>-1</sup> )	0,17 ± 0,06	0,12 ± 0,01	0,15 ± 0,05	0,14 ± 0,05	0,17 ± 0,05	$0,25 \pm 0,09$
βc (V,dec <sup>-1</sup> )	0,10 ± 0,09	0,09 ± 0,01	0,10 ± 0,01	$0,09 \pm 0,02$	0,09 ± 0,01	$0,09 \pm 0,02$
Taxa de corrosão (µm/ano)	0,55 ± 0,09	0,35 ± 0,01	$0,40 \pm 0,08$	0,32 ± 0,01	$0,50 \pm 0,09$	$0,50 \pm 0,09$

Tabela 9 - Resultado da Polarização Potenciodinâmica do AISI 304 com diferentes deformações (%).

Fonte: Próprio autor.

As curvas de Polarização Potenciodinâmica de todas as amostras são representadas na Figura 26, estas curvas representam o comportamento de polarização convencional do aço inoxidável austenítico laminado a frio. Os ramos catódicos indicam o processo de decomposição catódica da água formando grupos hidroxilas e hidrogênio e os ramos anódicos indicam a dissolução anódica da amostra do aço inoxidável. O comportamento ativo-passivo foi observado em todos os ramos anódicos. As curvas não apresentaram claramente a região específica de início do potencial passivo, no entanto, verifica-se que o ramo anódico inicia sua formação com inclinação maior que o ramo catódico, indicando a passivação após o potencial de pite (MA, G., et al., 2020; VASUDEVAN, S., 2008).

De acordo com PRADHAN et al. (2019), pode-se observar que certos transientes de correntes (marcados com a seta amarela, na Figura 26) se desenvolveram na zona passiva, das curvas de polarização potenciodinâmica. Os picos de correntes gerados na zona passiva apresentam a iniciação assim como a repassivação dos pites na superfície do material, conhecido como pite metaestável. Analisando a Figura 26, identifica-se um aumento na densidade de corrente pós fenômeno de pite metaestável

na zona passiva, que particularmente sugere a formação de pites estáveis em todas as formas.

O potencial de pite (E<sub>pit</sub>), é apontado na Figura 26 (indicado com a seta preta), identificase a partir de 0,10V (vs Ag/Agcl) e torna-se mais frequente e com maiores oscilações à medida que a deformação a frio aumenta. Desse modo, o aumento da deformação a frio gera maiores irregularidades onde os pites metaestáveis são nucleados. A taxa de pite metaestável está intimamente relacionada com os potenciais, condições ambientais e microestrutura. A ocorrência de corrosão por pite metaestável ou estável é dominada pela capacidade de formação da película de proteção passiva durante a polarização (PRADHAN, S.K., 2019; CARVALHO, R., et al., 2022; HA, H.-Y., et al., 2021; GUAN, L., et al., 2015).





Fonte: Próprio autor.

Para o material tal como recebido os resultados obtidos foram próximos aos encontrados com redução de espessura na laminação de 10%, 20%, 30%, 40% e 50%. Na Tabela 9 podem ser comparados os valores obtidos de todas as amostras e na Figura 26, onde há uma sobreposição dos resultados pode-se observar que existem pequenas diferenças entre elas.

Em relação a parâmetros da polarização potenciodinâmica, de acordo com a Tabela 9 e a Figura 26, foram apresentados o potencial de corrosão (E<sub>corr</sub>), densidade de corrente de corrosão (I<sub>corr</sub>), potencial pite (E<sub>pit</sub>), constantes de Tafel ( $\beta$ a e  $\beta$ c) e taxa de corrosão. Os valores médios de E<sub>corr</sub> encontrados foram de - 0,16V (vs Ag/Agcl) a -0,13V (vs Ag/Agcl). Os valores médios de I<sub>corr</sub> encontrados foram de 0,01µA.cm<sup>-2</sup> a 0,05 µA.cm<sup>-2</sup>. Os valores médios de E<sub>pit</sub> encontrados foram de 0,27V<sub>vs Ag/AgCl</sub> a 0,32 V<sub>vs Ag/AgCl</sub>, semelhantes aos encontrados em outros estudos do AISI 304 (PRADHAN, S.K., 2019). Os valores médios de taxa de corrosão encontrados foram 0,32µm.y<sup>-1</sup> a 0,55µm.y<sup>-1</sup>. Também foram encontrados valores mais elevados de  $\beta$ a (Constante de Tafel anódica) e  $\beta$ c (Constante de Tafel catódica), que podem estar relacionados à aceleração do processo de passivação (KASHANI, F. R.; REZAEI, M., 2021).

Inicialmente os dados apresentados para E<sub>corr</sub>, I<sub>corr</sub> e E<sub>pit</sub> não sugerem uma variação em seu valor com o aumento da deformação a frio, mas importante pontuar que a amostra sem deformação foi recozida, enquanto as laminadas a frio não foram submetidas a nenhum tipo de tratamento térmico após a etapa de redução de espessura. Portanto, uma comparação direta pode levar a interpretações equivocadas. De acordo com XIN et al. (2021) a resistência a corrosão em função da deformação a frio é resultado específico para cada processo de deformação empregado.

Os comportamentos a corrosão das amostras em relação a solução 3,5% NaCl possui boa resistência do filme passivo para as diferentes deformações, permanecendo estável até o potencial de pite (E<sub>pit</sub>), com valores próximos para todas as deformações.

De acordo com os resultados encontrados, não foi observada uma influência clara ou tendência de comportamento, como esperado, em função da redução de espessura para os 6 grupos estudados. Estas evidências indicam que o material tal como recebido e com uma redução de espessura de até 50% de laminação a frio apresentam comportamento semelhantes frente a corrosão. Por outro lado, para as amostras com menor deformação foi requerida uma menor densidade de corrente para formação da camada passiva, sugerindo uma maior resistência a corrosão.

PRADHAN et al. (2019) estudou a influência das características microestruturais na corrosão por pites no aço inoxidável austenítico. A corrosão por pite é altamente afetada pela composição e microestrutura da liga, assim como a temperatura de operação. Nas

amostras foram adotados processamento tanto térmico como termomecânico, sendo que estas amostras sofreram laminação a quente seguida de recozimento, laminação a frio seguida de recozimento e somente sensibilização. Observa-se que a amostra que obteve o maior potencial de pite foi a amostra laminada a frio com redução de até 15% de área, que ficou entorno de 0,47 mV. Esta também apresentou o maior potencial de pite proteção (E<sub>prot</sub>), que representa o potencial crítico acima do qual poços de pite metaestáveis podem se formar ou poços existentes podem se propagar.

TANHAI et al. (2018) analisou a resistência a corrosão das amostras recozidas de AISI 316 e laminadas a frio com redução de espessura de até 50%. Observou-se que a taxa de corrosão uniforme aumenta e a resistência a corrosão diminui com o aumento de redução de espessura do material laminado a frio. No entanto, devido à alta concentração de defeitos microestruturais no material laminado a frio, ocorre uma tendência inversa para as propriedades de camada passiva, onde a menor densidade de corrente passiva no potencial passivo amplo, a faixa com maior potencial de ruptura é observado no material laminado a frio com redução de 50% de área. Embora a resistência à nucleação do pite no filme passivo seja melhorada no material trabalhado a frio com redução de 50%, seus pites nucleados tornam-se mais difíceis de serem repassivados devido ao seu *loop* de histerese anódico.

SOLOMON e SOLOMON (2017) verificam o efeito da transformação da fase induzida por deformação a frio na resistência a corrosão do aço inoxidável AISI 316. Durante a deformação a frio das placas de trocador de calor, a formação de martensita pode ocorrer, sua formação pode ser considerada em função da temperatura, tensão e deformação. A análise de corrosão mostrou que a transformação martensítica que ocorre devido ao processo de conformação a frio e sob condições de carga cíclica influenciou substancialmente na resistência à corrosão dos trocadores de calor de placas fabricados com aço inoxidável austenítico AISI 316. A transformação martensítica causa ruptura do filme passivo devido a maior densidade de falhas e gera tensão residual ou um efeito galvânico causado pela presença de duas fases distintas, austenita e martensita, que apresentam corrosão em diferentes potencias. A resistência sob tensão das amostras depende da magnitude do trabalho a frio nas camadas superficiais, o alto nível de deformação do trabalho a frio diminui a resistência a corrosão.

#### 5.4.2 Ensaio de Corrosão AISI 439

O ensaio de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável ferrítico foi realizado para o material tal como recebido e com a redução de espessura de 50%. Foram realizadas um total de 3 réplicas para cada condição estudada. Na Tabela 10 podem ser verificados os resultados encontrados nos ensaios de polarização potenciodinâmica para cada uma das condições estudadas.

Para o material tal como recebido os resultados obtidos foram próximos aos encontrados com redução 50%. Na Tabela 10 podem ser comparados os valores obtidos dos dois grupos de amostras e na Figura 27 pode ser verificada uma sobreposição das curvas dos dois grupos, pode-se observar que existem diferenças entre elas.

Amostra	439-00	439-50
Ecorr (V vs Ag/AgCl)	-0,13 ± 0,01	-0,13 ± 0,01
i <sub>corr</sub> (μA,cm <sup>-2</sup> )	0,03 ± 0,01	$0,05 \pm 0,02$
Epit (V vs Ag/AgCl)	0,25 ± 0,01	0,23 ± 0,01
βa (V,dec <sup>-1</sup> )	0,15 ± 0,01	$0,19 \pm 0,06$
βc (V,dec <sup>-1</sup> )	0,09 ± 0,01	0,13 ± 0,02
Taxa de Corrosão (µm/ano)	0,38 ± 0,01	$0,63 \pm 0,22$

Tabela 10 - Resultado da Polarização Potenciodinâmica do AISI 439 com diferentes deformações (%).

Fonte: Próprio autor.

As curvas de Polarização Potenciodinâmica dos dois grupos são representadas na Figura 27, estas curvas representam o comportamento de polarização convencional do aço inoxidável ferrítico laminado a frio. As curvas não apresentaram claramente a região específica de início do potencial passivo, no entanto, verifica-se que o ramo anódico inicia sua formação com inclinação maior que o ramo catódico, indicando a passivação após o potencial de pite (MA, G. et al., 2020; VASUDEVAN, S., 2008). De

acordo com PRADHAN et al. (2019), o pite metaestável (apresentado no gráfico com as setas amarela) e o potencial de pite (apontado no gráfico com as setas preta). O potencial de pite (E<sub>pit</sub>), é identificado a partir de 0,23V (vs Ag/Agcl). A taxa de pite metaestável está intimamente relacionada com os potenciais, condições ambientais e microestrutura. A ocorrência de corrosão de pite metaestável ou estável é dominada pela capacidade de formação da película de proteção passiva durante a polarização (PRADHAN, S.K., 2019; CARVALHO et al., 2022; HÁ et al., 2021; GUAN et al., 2015).

Figura 27 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de AISI 439 com diferentes deformações (%).



Fonte: Próprio autor.

Em relação aos parâmetros da polarização potenciodinâmica de acordo com a Tabela 10 e a Figura 27, foram apresentado o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ), potencial pite ( $E_{pit}$ ), constantes de Tafel ( $\beta$ a e  $\beta$ c) e taxa de corrosão. Os valores médios de  $E_{corr}$  encontrado foi de -0,13V (vs Ag/Agcl). Os valores médios de  $I_{corr}$  encontrados foram de 0,03µA.cm<sup>-2</sup> a 0,05 µA.cm<sup>-2</sup>. Os valores médios de  $E_{pit}$  encontrados foram de 0,23Vvs Ag/AgCl a 0,25 Vvs Ag/AgCl. Os valores médios da taxa de corrosão encontrados foram 0,38µm.y<sup>-1</sup> a 0,63µm.y<sup>-1</sup>. Também foram encontrados valores mais elevados de  $\beta$ a e  $\beta$ c, que podem estar relacionados a aceleração do processo de passivação (KASHANI, F. R.; REZAEI, M., 2021). Inicialmente os dados apresentados para E<sub>corr</sub>, I<sub>corr</sub> e E<sub>pit</sub> sugerem uma variação discreta no valor com o aumento da deformação a frio, mas importante pontuar que a amostra sem deformação foi recozida, enquanto as laminadas a frio não foram submetidas a nenhum tipo de tratamento térmico após a etapa de redução de espessura. De acordo com XIN et al. (2021), a resistência a corrosão em função da deformação a frio é resultado específico para cada processo de deformação empregado.

O comportamento a corrosão das amostras em relação a solução 3,5% NaCI mostra boa resistência do filme passivo para as duas deformações, permanecendo estável até o potencial de pite (E<sub>pit</sub>), sendo que o valor do AISI 439 com 0% deformação é um pouco maior, mas apresentando valores bem próximos.

De acordo com os resultados encontrados, foi observada uma influência a resistência a corrosão em função da deformação, entre os 2 grupos estudados. Estas evidências indicam que o material tal como recebido apresenta uma resistência maior frente a corrosão em relação ao com uma redução de espessura de até 50% de laminação a frio.

### 5.4.3 Comparativo da corrosão entre AISI 304 e AISI 439

No comparativo das amostras dos aços AISI 304 e AISI 439 tal como recebidos os resultados obtidos apresentam o aço AISI 304 com valores superiores e com uma maior presença de pite metaestável na zona passiva.

Na Tabela 11, pode comparar os valores obtidos dos dois grupos de amostras e na Figura 28, fez uma sobreposição das curvas dos dois grupos, pode-se observar a existência de uma diferença entre elas. O comportamento a corrosão das amostras em relação a solução 3,5% NaCl, possui boa resistência do filme passivo para os dois materiais, permanecendo estável até o potencial de pite (E<sub>pit</sub>), sendo que o valor do AISI 304 é superior ao AISI 439.

Amostra	304-00	439-00	304-50	439-50
Ecorr (V vs Ag/AgCl)	-0,14 ± 0,03	-0,13 ± 0,01	-0,15 ± 0,03	-0,13 ± 0,01
i <sub>corr</sub> (µA,cm <sup>-2</sup> )	0,05 ± 0,01	$0,03 \pm 0,01$	0,04 ± 0,01	$0,05 \pm 0,02$
Epit (V vs Ag/AgCl)	$0,32 \pm 0,03$	0,25 ± 0,01	0,36 ± 0,06	0,23 ± 0,01
βa (V,dec <sup>-1</sup> )	0,17 ± 0,06	0,15 ± 0,01	0,25 ± 0,09	0,19 ± 0,06
βc (V,dec <sup>-1</sup> )	0,10 ± 0,09	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,02	0,13 ± 0,02
Taxa de Corrosão (µm/ano)	$0,55 \pm 0,09$	0,38 ± 0,01	$0,50 \pm 0,09$	0,63 ± 0,22

Tabela 11 - Resultado da Polarização Potenciodinâmica do AISI 304 e AISI 439 tal como recebido e<br/>com 50% de deformação.

Fonte: Próprio autor.

Figura 28 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras AISI 304 e AISI 439 tal como recebidas.



Fonte: Próprio autor.

Em relação aos parâmetros da polarização potenciodinâmica de acordo com a Tabela 11 e a Figura 28 para o AISI 304 e AISI 439, apresentou as seguintes variações respectivamente: E<sub>corr</sub> (-0,14 e -0,13 V<sub>vs Ag/AgCl</sub>), i<sub>corr</sub> (0,05 e 0,03 µA.cm<sup>-2</sup>) e E<sub>pit</sub> (0,32 e

0,25 V<sub>vs Ag/AgCI</sub>), verifica-se uma diferença em relação a resistência a corrosão entre os 2 grupos estudados, sendo que amostra AISI 304 apresentou uma resistência maior como apresentado na Figura 28. Estas evidências indicam que o aço AISI 304 tal como recebido apresenta um comportamento de resistência a corrosão superior em relação ao AISI 439.

Para as amostras de aço AISI 304 e AISI 439 com 50% de redução de espessura, os resultados obtidos apresentam o AISI 304 com valores superiores e com uma maior presença de pite metaestável na zona passiva. Não sendo esperado para este tipo de deformação, uma vez que o AISI 304 é mais susceptível a corrosão por tensão. Na Tabela 11, podem ser comparados os valores obtidos dos dois grupos de amostras e na Figura 29, uma sobreposição das curvas dos dois grupos, pode-se observar a existência de uma diferença entre elas. O comportamento à corrosão das amostras em relação a solução 3,5% NaCl possui boa resistência do filme passivo para os dois materiais, permanecendo estável até o potencial de pite (E<sub>pit</sub>), sendo que o valor do AISI 304 é superior ao AISI 439.



Figura 29 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras AISI 304 e AISI 439 com 50% de redução.

Em relação a parâmetros da polarização potenciodinâmica de acordo com a Tabela 11 e a Figura 29, para o AISI 304 e AISI 439, apresentou as seguintes variações

Fonte: Próprio autor.

respectivamente: E<sub>corr</sub> (-0,15 e -0,13 V<sub>vs Ag/AgCl</sub>), i<sub>corr</sub> (0,04 e 0,05 μA.cm<sup>-2</sup>) e E<sub>pit</sub> (0,36 e 0,23 V<sub>vs Ag/AgCl</sub>), verificando uma diferença em relação a resistência a corrosão entre os 2 grupos estudados, sendo que amostra AISI 304 apresentou uma resistência maior. Estas evidências indicam que o material AISI 304 com 50% de redução de espessura apresenta um comportamento de resistência a corrosão superior em relação ao AISI 439.

WANG et al. (2020) estudou a microestrutura e o comportamento a corrosão de juntas soldadas dissimilares de aço inoxidável 304/430, as curvas de polarização potenciodinâmica mostra que a resistência à corrosão da junta soldada diminui com o aumento da fusão do AISI 304, e então aumenta com o aumento da razão de fusão. A diminuição inicial da resistência à corrosão pode ser atribuída ao aumento dos teores de martensita e frações dos limites de fase.

### 6 CONCLUSÃO

Por meio dos resultados obtidos pelas amostras do AISI 304 tal como recebido e submetidos a processo de laminação a frio com redução de até 50% e para o AISI 439 tal como recebido e com deformação de 50%, sem tratamento térmico foi possível verificar as alterações que esse processo causou nestas amostras analisando as propriedades corrosivas e alterações microestruturais do material.

A deformação a frio alterou a microestrutura do aço AISI 304. Esta promoveu a formação de uma nova fase, a martensita  $\alpha'$ . Com o aumento da deformação do trabalho a frio ocorreu uma diminuição da fase austenita e consequentemente um aumento da martensita. Para o AISI 439 houve a alteração no formato dos grãos da microestrutura e possível formação de carbonetos.

A deformação a frio para o aço AISI 304 foi capaz de alterar as propriedades de resistência a corrosão do material, mesmo apresentando valores próximos para todas as deformações. A formação da martensita, portanto, não gerou variação nos parâmetros eletroquímicos estudados. No entanto, uma menor densidade de corrente foi requerida para formação da camada passiva, podendo sugerir uma maior resistência a corrosão nas amostras com menor nível de deformação. No caso do aço AISI 439, uma pequena alteração nas propriedades corrosivas foi observada, sendo que o material sem deformação apresentou uma resistência um pouco maior, exibindo comportamento semelhante frente à corrosão.

Na análise comparativa dos aços AISI 304 e AISI 439 tal como recebidos e estes com redução de espessura de 50%, o aço AISI 304 nos dois estados apresentou um comportamento de resistência a corrosão superior ao aço AISI 439, que não fosse esperado, pelo fato do AISI 304 ser mais susceptível a corrosão sob tensão

# 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL. Alumínio: processos de produção. Disponível em: <a href="http://abal.org.br/aluminio/processos-de-producao/laminacao/>">http://abal.org.br/aluminio/processos-de-producao/laminacao/></a>. Acessado em: 19 de janeiro de 2022.

AMAR K., MURDOCK D., MATAYA M., SPEER J., MATLOCK D., Quantitative measurement of deformation-induced martensitein 304 stainless steel by X-ray diffraction, Scripta Materialia, v.50, pp. 1445–1449, 2004.

APERAM. Aço inoxidável: a solução perfeita para o desenvolvimento sustentável. Disponível em: <a href="http://guides.com.br/home/wp-content/uploads/2015/05/Aco-Inoxidavel-Asolucao-perfeita-para-o-desenvolvimento-sustentavel.pdf">http://guides.com.br/home/wp-content/uploads/2015/05/Aco-Inoxidavel-Asolucao-perfeita-para-o-desenvolvimento-sustentavel.pdf</a> >. Acesso em: 10 março 2021.

ASM – American Society for Metals - Metals Handbook – In: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, 2003, V.13A.

ASTM A240 (2004), Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications1, PA, 2004.

ASTM G46-94 (2005), Guia padrão para exame e avaliação de corrosão por pite, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005.

BORGES, F. C. N.; OLIVEIRA, W. R.; KUBLITSKI, J. Mechanical, structural and tribological properties of superaustenitic stainless steel submitted at solution heat treatment revista Matéria, v.20, n.1, pp. 160 – 168, 2015.

BRANT, C. S. G. et al. Influência do aporte térmico sobre a microestrutura em juntas soldadas de aço inoxidável AISI 304. Engevista. v. 19, n. 1, p. 1-8, 2017.
CAIMEI W., YANG Y., JIANXING Y., YU Z., YAN Z., QIWEI Y. Microstructure evolution and corrosion behavior of dissimilar 304/430 stainless steel welded joints. Journal of Manufacturing Processes, v.50, p. 183-191, 2020.

CARBO, H.M. Aços Inoxidáveis- Aplicações e Especificação. São Paulo: Núcleo Inox, 2001.

CARVALHO, R., BRENDY, C., TROCONIS, R., PIOSZAK, G., YNCIARTE, V., SCULLY, J. Effect of Microstructure on the Pitting Susceptibility of a Martensitic-Ferritic Stainless Steel: A Corrosion-Metallurgical Study, Corrosion Science, v.202, 2022.

CHIAVERINI, V. Aços e ferros fundidos. 7. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), 2008. 599 p.

CHANG, L., BURKE, M. G., SCENINI, F., "Stress corrosion crack initiation in machined type 316L austenitic stainless steel in simulated pressurized water reactor primary water", Corrosion Science, v. 138, pp. 54-65, 2018.

CORASSINI, E. Influência do grau de encruamento e tratamentos térmicos de recozimento nas propriedades mecânicas do aço ABNT 1006. 2012. 75f. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Industrial, São Bernardo do Campo, 2012.

CORRÊA, E. C. S. Aspectos do encruamento de metais previamente deformados a frio. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

CULLITY, B. D. Elements of x-ray diffraction. 2<sup>a</sup> ed. Phillipines: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978. 555 p.

DIETER, G.E. Metalurgia Mecânica. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. 653p.

DOM, G., et al. Efeito da Temperatura De Rolamento em Características Microestruturais e Mecanismos de Deformação de um Aço Inoxidável Austenítico Metastável. Steel Research International, 2022. ELE, S.L., LIU, Y. e JIANG, D.M. Efeito da transformação martensita na composição química, propriedade semicondutor e resistência à corrosão de filme passivo em aço SAE 304stainless. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. Vol. 49, pp. 1455-1467, 2018.

FERREIRA FILHO, A. et. al. Evolução da textura cristalográfica de chapas de aço inoxidável ferrítico do tipo AISI 430 durante laminação a frio, recozimento e estampagem. Revista Escola de Minas, Ouro Preto, v. 61, n. 2, p. 151-158, abr. 2008.

GENTIL, V. Corrosão. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GUAN, L., et al. Effects of cyclic stress on the metastable pitting characteristic for 304 stainless steel under potentiostatic polarization. Corrosion Science, v. 93, pp. 80-89, 2015.

HA, H.-Y., et al. Enhancement of the resistance to localized corrosion of type 304 borated stainless steels through hot rolling. Corrosion Science, v. 192, 2021.

HAITAO,Y, Hongyun B, Xin L e Zhou X. Effect of two-step cold rolling and annealing on texture, grain boundary character distribution and r-value of Nb + Ti stabilized ferritic stainless steel. Materials Characterization. 2009;60(1):65-68.

KASHANI, F. R.; REZAEI, M. Electrochemical studies and molecular simulations on the use of molybdic acid for stabilization of AISI 304 stainless steel passive film in sulfuric acid medium. Journal of Molecular Liquids, v.344, 2021.

KRAUSS, G. Steels: Processing, Structure, and Performance. Ohio: Asm International, 2005. 613 p.

LI, J., DU, C.W., LIU, Z.Y., LI, X.G., LIU, M. Effect of microstructure on the corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel. Part 1: Microstructure evolution during isothermal aging at 850 °C and evaluation of anticorrosion properties by methods of cyclic potentiodynamic polarization and electrochemical impedance tests. Construction and Building Materials, v.189, p. 1286–1293, 2018.

LICHTENFELD, J. A., VAN TYNE, C. J., MATAYA, M. C., "Effect of strain rate on stressstrain be-havior of alloy 309 and 304L austenitic stainless steel", Metallurgical and Materials Transactions A, v. 37, n. 1, pp. 147-161, 2006.

LONGYI L., JING Y., JIE X., LAN S., HONGYUAN F., JUN W. A comparative study of corrosion behavior of S-phase with AISI 304 austenitic stainless steel in H2S/CO2/CI-media. Corrosion Science, v.187,2021.

MA, G., et al. Effect of cold rolling on the corrosion behavior of Ta-4W alloy in sulphuric acid. Corrosion Science. v.176, 2020.

MANGONON, L., THOMAS, G., "The martensite phases in 304 stainless steel", Metallurgical Transactions, v.1, pp.1577-1586, 1970.

MATHEUS, Cap. José Ricardo Gomes. Evolução microestrutural dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 409 e AISI 430E durante o processamento em um laminador steckel. 2006. 247 folhas. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro – RJ, 2006.

MARQUES, A.V. M.; DO CARMO, K. M.; LAGE, W. C., et al. Avaliação do efeito de deformação plástica na dureza, microestrutura e propriedades magnéticas de um aço inoxidável AISI 316L. Revista Matéria, v.25, n.2, 2020.

MARTINS, C. O. D. et al. Comparação entre as técnicas de análise de tensões residuais em anéis de rolamento do aço ABNT 52100. Matéria, v. 9, n. 1, p. 20-28, 2004.

MESQUITA, E. L. A.; RUGANI, L. L. Estampagem dos aços inoxidáveis. São Paulo: 1997. 51 p

MIURA H., KOBAYASHI M., KOGA N., WATANABE C., Effects of rolling-pass reduction on microstructural evolution and mechanical properties of SUS316LN stainless steel, Procedia Manufacturing, v. 50, pp. 765-770, 2021. NETO, F. R., ESTUDO DA RECRISTALIZAÇÃO DO AÇO IXODIDÁVEL LEAN DUPLEX LDX 2101 SUBMETIDO A DIFERENTES GRAUS DE REDUÇÃO POR LAMINAÇÃO A FRIO, 2016,111p, Dissertação (Mestrado), Programa de Pósgraduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal,2016.

OGAWA, T., KOYAMA, M., TASAN et al., "Effects of martensitic transformability and dynamic strain age hardenability on plasticity in metastable austenitic steels containing carbon", Journal of Materials Science, v. 52, n. 13, pp. 7868-7882, 2017.

OLIVEIRA, J. D. C. P. T. D. Evolução da microestrutura e da textura durante a laminação a frio e a recristalização de alumínio com diferentes níveis de pureza. Universidade de São Paulo 260 p. 2009.

PADILHA, AF e SICILIANO JRF. Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura. 3. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais; 2005.

PECKNER, D; BERNSTEIN, I.M. Handbook of Stainless Steels. United States os Americam: McGraw - Hill Book Company, 1977.

PLAUT, R.L. Laminação dos Aços - Tópicos Avançados. São Paulo: ABM, 1984.

PRADHAN, R. High Strength\High Yield-Ratio Cold-Rolled Steels Produced by Continous Annealing. Scandinavian journal Metallurgy, v.13, n.5, p.298-307,1984. PRADHAN S.K., BHUYAN P., MANDAL S. Influence of the individual microstructural features on pitting corrosion in type 304 austenitic stainless steel. Corrosion Science, v.158, 2019.

REZENDE, A. C. L. et al. Identificação das condições de sensitização em um aço inoxidável austenítico aisi 304 através da análise microestrutural. Revista Brasileira de Iniciação Científica. v. 3, n. 3, 2015, p. 156-162, 2016.

RIBEIRO, R. F. Avaliação da resistência a corrosão de uma junta de aço inoxidável duplex UNS S31803 soldada por processo a fricção com pino consumível. 2014. 91f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

ROSA, A. P. F. Jóias em aço inoxidável: proposta para produção artesanal. 2006. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2006.

SADEGHI, F., et al. Papel da fronteira gêmea de ressarcimento na formação athermal α"-martensite em um estee inoxidável 304 austenítico. Materialia. v. 20, 2021.

SALASHI S., KAZEMIPOUR M., NASIRI A. Effects of microstructural evolution on the corrosion properties of AISI 420 martensitic stainless steel during cold rolling process. Materials Chemistry and Physics, v.258, n.123916, 2021.

SANTOS, T.F.A.; ANDRADE, M.S., Dilatometric evaluation of strain-induced martensite reversion in type AISI 304 austenitic stainless steel . Revista Matéria, v.13, n. 4, pp. 587-596, 2008.

SANTOS H K. G., AWANIKUMAR P. P., RAMESH C. R., VIPIN T., SACHIN A. Effect of gas tungsten arc welding on the microstructural, mechanical and corrosion properties of Ti-stabilized 439 ferritic stainless steel. Materials Today: Proceedings, v.50, p.p 1574-1574, 2022.

SEDRIKS, A.J. Corrosion of Stainless Steels. New York, John Wiley & Sons Inc., 1996, 282p.

SESHWENI M.H.E., MOLOTO A., ARIBO S., OKE S.R., IGE O.O., OLUBAMBI P.A., Influence of cold and hot rolling on the corrosion behaviour of duplex stainless steels in mine water environment, Materials Today: Proceedings, v. 28, p.2, pp. 912-915,2020.

SINCLAIR C.W, MITHIEUX J.D, SCHMITT J.H, BRÉCHET Y. Recrystallization of Stabilized Ferritic Stainless Steel Sheet. Metallurgical and Materials Transactions A. 2005;36(11):3205-3215. SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. Aços e ligas especiais. 3. ed. rev. São Paulo: Blucher, 2010. 646 p.

SIQUEIRA, R.P, SANDIM H.R.Z, OLIVEIRA T.R, RAABE D. Composition and orientation effects on the final recrystallization texture of coarse-grained Nb-containing AISI 430 ferritic stainless steels. Materials Science and Engineering, v.528, p.3513-3519, 2011.

SOLOMON N., SOLOMON I. Effect of deformation-induced phase transformation on AISI 316 stainless steel corrosion resistance. Engineering Failure Analysis, v.79, p.865-875, 2017.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z. Pitting Corrosion of Metals. Nace International. Houston; 1986.

TANHAI S., GHEISARI K., ZAREE SR., Effect of cold rolling on the microstructural, magnetic, mechanical, and corrosion properties of AISI 316L austenitic stainless steel. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. v.25, 2018.

TAO H., ZHOU T., ZHENG Y., HONG Y., ZHENG J., ZHANG L. Anomalous evolution of corrosion behaviour of warm-rolled type 304 austenitic stainless steel, Corrosion Science, v.154, pp. 268-276, 2019.

TURAN, M.E, Residual stress measurement by strain gauge and X-ray diffraction method in different shaped rails. Engineering Failure Analysis, v. 96, p. 525-529,2019.

VARGEL, C. Corrosion of aluminium: Elsevier Amsterdam, 2004.

VASUDEVAN, S. Studies Relating To Cathodic Reactions In Neutral Chloride Solutions Used In Chlorate Processes. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 47, pp. 5742-5745, 2008. WENYAO, L., TAO, G., LINING, X., Lin C., BAOLONG, J., XUEHAN, W., HUANCHUN, W., LIJIE, Q. Promotion of pitting corrosion at hydrogen-enriched  $\alpha/\gamma$  phase boundaries in austenitic stainless steel weld joints. Acta Materialia, v.227, 2022.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em corrosão: EDUSP, 2013.

XIN, S. S., et al. Effect of Temperature and Grain Size on the Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel in Seawater. Advanced Materials Research, v.299-300, pp. 175-178, 2011.

XU, Y., et al. In situ X-ray diffraction study of martensitic transformation in austenitic stainless steel during cyclic tensile loading and unloading. Scripta Materialia. 2012, Vol. 67, pp. 771-774, 2012.

YANG, Y. Processing maps for hot deformation of the extruded 7075 aluminum alloy bar: Anisotropy of hot workability. Materials Science and Engineering A, v. 615, p. 183-190, 2014.

ZHA MIN, LI. Microstructurehardness evolution and thermal stability of binary AI–7Mg alloy processed by ECAP withintermediate annealing. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 24, n. 7, p. 2301–2306, 2014.