CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA CELSO SUCKOW DA FONSECA – CEFET/RJ

Influência do Tratamento Térmico de Solubilização na Transformação Martensítica do Aço Inoxidável Austenítico AISI 304L

Caio Ramos e Valle Matheus Giada Matschinske

Prof. Orientador: Humberto Nogueira Farneze

Rio de Janeiro

Novembro de 2019

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA CELSO SUCKOW DA FONSECA – CEFET/RJ

Influência do Tratamento Térmico de Solubilização na Transformação Martensítica do Aço Inoxidável Austenítico AISI 304

Caio Ramos e Valle Matheus Giada Matschinske

Projeto final apresentado em cumprimento às normas do Departamento de Educação Superior do CEFET/RJ, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Prof. Orientador: Humberto Nogueira Farneze

Rio de Janeiro

Novembro de 2019

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

R175	Ramos e Valle, Caio. Influência do tratamento térmico de solubilização na transformação martensítica do aço inoxidável austenítico AISI 304L / Caio Ramos e Valle [e] Matheus Giada Matschinske – 2019. xi, 47f. : il. color., grafs., tabs. ; enc.
	Projeto Final (Graduação). Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 2019. Bibliografia: f. 44-47. Orientador: Humberto Nogueira Farneze.
	 Engenharia mecânica. 2. Aço inoxidável austenítico. 3. Aço – Tratamento térmico. 4. Aço – Corrosão. 5. Resistência de materiais. I. Matschinske, Matheus Giada. II. Farneze, Humberto Nogueira (Orient.). III. Título.
	CDD 621

Elaborada pelo bibliotecário Leandro Mota de Menezes CRB-7/5281

AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente a Deus e a nossas famílias, especialmente nossos pais, Emma Giada Matschinske, Maura Ramos Valle, Martim Roberto Matschinske e Carlos Alberto Barros do Valle, por todo o apoio e incentivo, desde nossa formação básica, até este momento, no qual estamos a realizar o sonho de nos tornarmos Engenheiros Mecânicos.

Gostaríamos de agradecer também à instituição de ensino CEFET/RJ pelos anos de aprendizado proporcionado e ao corpo docente, em especial ao professor Humberto Farneze pela excepcional orientação neste trabalho aqui realizado.

A todo suporte recebido e pessoal envolvido durante a execução deste trabalho, em todas as dependências utilizadas, seja no LAMAT do CEFET/RJ, ou no LABMETT da UFF.

Aos nossos colegas de faculdade, a denominada "família 12GMEC", pela parceria e eterna amizade, durante as inúmeras horas de estudo e vivência.

E, por fim, à nossa amizade que, há anos, nos proporcionou atingir metas similares e vivenciar grandes momentos juntos. Dentre eles a realização deste trabalho, na mais absoluta sintonia e companheirismo.

RESUMO

Devido à sua vasta gama de composições e aplicações, os aços inoxidáveis austeníticos constituem o maior grupo de aços inoxidáveis. Dentro deste grupo é destacado o aço AISI 304L, que é comumente empregado em componentes de processo que operam em temperaturas elevadas. Em algumas aplicações, se faz necessário o uso de tratamentos de solubilização para evitar efeitos microestruturais deletérios. Por outro lado, os AIA costumam ser conformados, nos processos finais de fabricação, por deformação plástica a frio. Este processo conduz à formação de martensita induzida por deformação. Dentro deste aspecto, este trabalho avaliou os efeitos dos tratamentos de solubilização na transformação martensítica por deformação plástica a frio em amostras do aco AISI 304L. Para este estudo foram efetuados tratamentos de solubilização em temperaturas de 1060°C e 1110°C durante 40 minutos, sendo parte destas amostras submetida à um percentual de 20% de deformação plástica a frio. Nestas condições, foram realizadas caracterizações microestruturais por microscopia ótica (MO) e permeabilidade magnética para quantificar o percentual de martensita formada. As propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios de microdureza. A resistência à corrosão foi avaliada por ensaios de polarização anódica em solução de 3,5% de NaCl. Os resultados obtidos indicaram que a amostra solubilizada à 1060°C formou um maior percentual de martensita após a deformação à frio, ocorrendo proximidade da resistência à corrosão por pites nas condições analisadas.

Palavras-chave: AISI 304L, Solubilização, Transformação martensítica, Corrosão por pites.

ABSTRACT

Due to their wide range of compositions and applications, austenitic stainless steels constitute the largest group of stainless steels. Within this group stands out AISI 304L steel, which is commonly employed in processes that operate at high temperatures. In some applications, the use of annealing solution treatment is necessary to avoid deleterious microstructural effects. On the other hand, austenitic stainless steels are usually conformed in the final manufacturing processes by cold plastic deformation. This process leads to the formation of deformation-induced martensite. In this regard, this work evaluated the effects of annealing solution treatments on martensitic transformation induced by cold plastic deformation in AISI 304L steel samples. For this study annealing solution treatments were performed at temperatures of 1060°C and 1110°C for 40 minutes, being part of these samples subjected to 20% of cold plastic deformation. Under these conditions, microstructural characterization were performed by optical microscopy (OM) and magnetic permeability to quantify the percentage of formed martensite. Mechanical properties were evaluated by microhardness tests. Corrosion resistance was evaluated by anodic polarization test in 3.5% NaCl solution. The results indicated that the sample treated at 1060°C formed a higher percentage of martensite after cold deformation, and pitting corrosion resistance being very similar among samples under the analyzed conditions.

Key-words: AISI 304L, Annealing solution, Martensitic transformation, Pitting corrosion.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1 Aços inoxidáveis austeníticos (AIA)	3
2.2 Elementos de liga e seus efeitos	4
2.2.1 Cromo	5
2.2.2 Níquel	6
2.2.3 Carbono	7
2.2.4 Molibdênio	7
2.2.5 Manganês	8
2.3 Microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos	8
2.3.1 Fases secundárias	11
2.4 Resistência Mecânica	
2.5 Tratamento térmico de solubilização	15
2.6 Transformação Martensítica por Deformação a Frio	16
2.7 Resistência a Corrosão dos Aços Inoxidáveis Austeníticos	
2.7.1 A Passividade de Aços Inoxidáveis Austeníticos	23
2.7.2 Corrosão Intergranular	23
2.7.3 Corrosão por Pites	25
3. Materiais e Métodos	27
3.1 Material	27
3.2 Produção das amostras de trabalho	27

	3.3 Tratamentos térmicos de solubilização	.28
	3.4 Deformação a frio das amostras	.28
	3.5 Microscopia ótica (MO)	.29
	3.6 Permeabilidade Magnética (Ferritoscopia)	.30
	3.7 Ensaio de Microdureza	.31
	3.8 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Cíclica	.31
4. R	esultados e discussão	.34
	4.1 Microscopia Ótica	.34
	4.2 Permeabilidade Magnética	.36
	4.3 Microdureza	.37
	4.4 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Cíclica	.38
5. C	onclusões	.41
6. S	ugestões para trabalhos futuros	.43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de constituição da liga Fe-Cr	6
Figura 2: Efeito do carbono sobre o tempo necessário para formar carbeto de cro	omo7
Figura 3: Diagrama de Schaeffler	9
Figura 4: Estrutura cristalina CFC	
Figura 5: Estrutura cristalina CCC	
Figura 6: (a) Aço AISI 203. (b) Aço AISI 302-HQ	
Figura 7: Representação esquemática da precipitação da fase sigma (σ) em um a	iço
inoxidável austenítico contendo ferrita (δ)	
Figura 8: Microestrutura do aço inoxidável 304 com precipitação de carbetos de	cromo
(Cr ₂₃ C ₆) nos contornos de grão	
Figura 9: Comportamento da resistência ao impacto dos aços inoxidáveis austen	íticos em
baixas temperaturas	
Figura 10: Diagrama esquemático da deformação observada produzida por uma	placa de
martensita. (a) Linhas de contorno em uma superfície originalmente plana e (b) s	eção da
superfície através de AB. Escala vertical muito exagerada	
Figura 11: Esquema mostrando a formação de martensita no interior do grão de	
austenita	
Figura 12: Elementos de liga e sua influência na EFE	
Figura 13: Microestrutura do aço AISI 321 com $\varepsilon_v = -0,17$. Ataque:	
ácido oxálico 10%	
Figura 14: Remoção mecânica da camada passiva e subsequente repassivação do	os aços
inoxidáveis	
Figura 15: Típico ataque intergranular de um aço 304 solubilizado	
Figura 16: Relação entre a precipitação e a corrosão intergranular em uma liga a	ustenítica
304	
Figura 17: Esquema dos diversos eventos ocorrendo durante a formação do pite.	
Figura 18: Ataque por pites nas regiões de contornos de grão	
Figura 19: Preparação da amostra para o corte	
Figura 20: Ferritoscópio	
Figura 21: Eletrodo preparado	

Figura 22: Esquemático do Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Cíclica	33
Figura 23: Microscopia ótica 200x. Ataque oxálico 10%	34
Figura 24: Microscopia ótica 500x. Ataque oxálico 10%	35
Figura 25: Microdureza por amostra	38
Figura 26: Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica de cada condição avaliada,	
levantadas mediante ensaios em solução aquosa 3,5% de NaCl	39
Figura 27: Imagens por MO dos pites formados após os ensaios de polarização	
potenciodinâmica cíclica	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composições de alguns aços inoxidáveis austeníticos	4
Tabela 2: Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis austeníticos à temperatur	a
ambiente, conforme norma ASTM A240	14
Tabela 3: Temperaturas mínimas de solubilização de alguns aços inoxidáveis	16
Tabela 4: Valores de EFE reportados na literatura	22
Tabela 5: Composição química do aço inoxidável 304L (% em peso)	27
Tabela 6: Espessuras e deformação real.	29
Tabela 7: Percentual de martensita nas amostras deformadas	36
Tabela 8: Valores obtidos das curvas de polarização no ensaio de corrosão por pites	40

Capítulo 1

Introdução

Os aços inoxidáveis (AI) são de extrema importância para a sociedade atual. Num contexto global, sua utilização pode ser atrelada às mais diversas aplicações, tornando-o um aço imensamente relevante tanto para a aplicação industrial, quanto para simples aplicações domésticas, englobando utensílios de cozinha. Quaisquer estudos que venham a elucidar a influência dos tratamentos térmicos, bem como o comportamento deste tipo de aço em ambientes corrosivos ou esforços mecânicos, são de considerável interesse para a engenharia.

Dentre os aços inoxidáveis (AI) é possível encontrar grupos específicos em função da adição de determinados elementos de liga e, consequentemente, da microestrutura obtida à temperatura ambiente. Destes grupos, os aços inoxidáveis austeníticos (AIA), formam o maior grupo de aços inoxidáveis em uso, representando cerca de 65 a 70% do total produzido. Dentre as propriedades que se destacam nestes tipos de aços, está a boa resistência mecânica e à corrosão em temperaturas elevadas, o que permite a sua utilização em temperaturas consideravelmente superiores às temperaturas máximas de serviço de aços baixa liga ou de aços inoxidáveis martensíticos e ferríticos.

Dentro do grupo dos aços inoxidáveis austeníticos (AIA) é evidenciado o aço AISI 304L, objeto deste trabalho, que possui teor de carbono limitado à 0,03%, onde sua composição segue a tendência do tipo "18-8", ou seja, 18% de cromo e 8% de níquel. Atualmente, o aço AISI 304L tem uma grande aplicação em componentes de processo que operam em um vasto intervalo de temperaturas. Em geral, durante a fase final do processo de fabricação de tubos, chapas e outras formas geométricas, os AIA costumam ser conformados por deformação plástica a frio. Tal processo pode conduzir à formação de martensita induzida por deformação (MID) dependendo principalmente da energia de falha de empilhamento (EFE) da liga. Por outro lado, determinados componentes de processo construídos em AIA que operam em serviços cíclicos, tais como autoclaves e vasos de pressão, também podem experimentar deformações plásticas locais, impactando nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão nas referidas regiões [1, 2, 3, 4].

Em algumas aplicações do aço AISI 304L a temperatura de serviço pode chegar a 450°C ou ultrapassar essa faixa de temperatura. Nesta condição, este material entra na faixa

de temperaturas de sensitização, que pode acarretar uma diminuição da resistência à corrosão intergranular. Como medida preventiva e corretiva está a utilização do tratamento térmico de solubilização, de forma a minimizar ou impedir a sensitização do AIA AISI 304L quando exposto a elevadas temperaturas de serviço [5]

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo estudar a influência do tratamento térmico de solubilização, anterior à deformação a frio imposta, na cinética do processo de transformação martensítica, pois este conhecimento é de grande interesse no que tange às propriedades obtidas durante o processamento final desta classe de AIA na fabricação de diversos produtos, tais como tubos, vasos de pressão e válvulas.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Aços inoxidáveis austeníticos (AIA)

Os aços inoxidáveis austeníticos (AIA) são caracterizados por serem basicamente ligas de Fe-Cr-Ni e representam as séries 200 e 300 dos aços inoxidáveis, constituindo o maior grupo de aços inoxidáveis em uso, perfazendo 65 a 70% do total [6]. O grupo dos aços inoxidáveis austeníticos da série 300 é formado por ligas à base de ferro, cromo (16-30%) e níquel (8-35%) e apresentam estrutura CFC (cúbica de face centrada) [7]. O aço inoxidável austenítico básico, grau 304, também é conhecido como 18-8, por conter 18% de teor de cromo e 8% de níquel [8].

Além de cromo e níquel, aços inoxidáveis austeníticos podem apresentar carbono, manganês, nitrogênio, molibdênio e silício (ou alumínio) em quantidades apreciáveis tanto para estabilização da austenita, quanto para obtenção de propriedades como maior resistência mecânica e melhor resistência à corrosão [7].

A presença do Ni, em determinadas quantidades, permite transformar a estrutura ferrítica em austenítica, melhorando a resistência à corrosão a elevadas temperaturas, devido ao fato de auxiliar na formação da camada de óxido protetora. Em contrapartida, a adição deste elemento, em específico, torna o custo médio deste aço ligeiramente superior em comparação a outros aços inoxidáveis como os martensíticos e os ferríticos [9].

Com o acréscimo de certos elementos de liga, é possível obter diferentes propriedades para diferentes ambientes corrosivos. Aumento na resistência à corrosão pode ser alcançado aumentando o teor de níquel até 11-12%, ou adicionando molibdênio a valores de 2-3%, por exemplo [10]. Esta variedade da composição dos elementos de liga resulta em diferentes classificações AISI (*American Iron and Steel Institute*), conforme mostrado na Tabela 1 a seguir:

AISI	%C	%Si	%Cr	%Ni	%Mo	%Mn	%Outros
201	0,15	1,00	16,0 - 18,0	3,5 - 5,5	-	5,5-7,5	0,25 N
304	0,08	0,75	18,0 - 20,0	8,0 - 10,5	-	2,00	0,10 N
304L	0,03	0,75	18,0 - 20,0	8,0 - 10,5	-	2,00	0,10 N
310S	0,08	1,50	24,0 - 26,0	19,0 - 22,0	-	2,00	-
316	0,08	0,75	16,0 - 18,0	10,0 - 14,0	2,00 - 3,00	2,00	0,10 N
316L	0,03	0,75	16,0 - 18,0	10,0 - 14,0	2,00 - 3,00	2,00	0,10 N
317L	0,03	0,75	18,0 - 20,0	11,0 - 15,0	3,00 - 4,00	2,00	0,10 N
321	0,08	0,75	17,0 - 19,0	9,0 - 12,0	_	2,00	0,10 N
	<i>`</i>	<i>,</i>	. ,	· · ·		<i>,</i>	0,70 Ti
347	0,08	0,75	17,0 - 19,0	9,0 - 13,0	-	2,00	1,00 Nb

Tabela 1: Composições de alguns aços inoxidáveis austeníticos [11].

Devido à sua estrutura austenítica, esses aços são essencialmente não magnéticos na condição recozida. Além disso, por terem estrutura CFC, apresentam excelentes valores de resistência ao impacto e não sofrem o fenômeno de transição dúctil-frágil sendo, portanto, os mais indicados para serviços criogênicos ou quando a garantia de tenacidade em qualquer situação é fundamental [12].

Segundo Carbó [13], os aços inoxidáveis austeníticos também são utilizados em aplicações em altas temperaturas (até 1150°C), constituindo assim uma série de alternativas que dificilmente são conseguidas com outros materiais. O aço 304 é um material com grandes possibilidades em suas aplicações, a tal ponto que o podemos encontrar tanto em residências (em um garfo ou em uma panela, por exemplo), quanto na indústria, em aplicações de grande responsabilidade para seu funcionamento [12].

2.2 Elementos de liga e seus efeitos

A adição de elementos de ligas nos aços inoxidáveis pode ser considerada como um importante fator para o desenvolvimento dos diferentes grupos do material em estudo. Para os aços inoxidáveis austeníticos, formados principalmente por Fe, Cr e Ni, a microestrutura

basicamente austenítica, é um exemplo dos benefícios causados pela inclusão dos elementos de liga [10].

William Smith [14] ressalta a importância do Ni, Mn, C e N, devido, essencialmente, às suas propriedades de retenção e estabilização da estrutura CFC austenítica, divergindo da propensão de elementos tais quais Cr, Mo e Al de estabilizar a fase ferrítica. Outros elementos como o Cu, Ti, Nb e W são adicionados a fim de se obter propriedades especiais, melhorar a resistência à corrosão e a fabricação ou influenciar a microestrutura. A seguir, são destacadas as influências dos principais elementos de ligas dos aços inoxidáveis austeníticos.

2.2.1 Cromo

A presença de cromo melhora consideravelmente a resistência à corrosão do aço, formando na superfície um filme de óxido rico em cromo, muito fino, estável, regenerativo e passivo. O termo "passivo" significa que a reação do metal com seu entorno, por exemplo, com o oxigênio atmosférico, forma uma camada superficial protetora que é uniforme e inibe a reação adicional [15]. Se essa camada é danificada, o cromo é capaz de reagir novamente e refazer este filme protetor. É importante salientar que esta camada protetora promovida pelo cromo possui uma pressão de solução tão baixa que agrega ao metal características semelhantes a de elementos nobres, porém em contato com meios contendo ácido clorídrico, esta película é removida do material e o mesmo passa a ser menos nobre até mesmo que o próprio ferro [13].

O cromo promove a microestrutura ferrítica, como é exemplificado no diagrama binário de equilíbrio ferro-cromo a seguir na Figura 1. Este gráfico mostra que o cromo restringe a ocorrência do γ -loop, de tal forma que a liga é totalmente ferrítica em toda a faixa de temperatura abaixo da fusão, quando a teor de cromo excede 13% em peso. Dessa maneira, a adição de níquel se faz extremamente necessária para promover a microestrutura austenítica.



Figura 1: Diagrama de constituição da liga Fe-Cr [16].

2.2.2 Níquel

Como mencionado anteriormente, a principal razão para a adição de níquel é promover a estabilização da microestrutura austenítica. O níquel geralmente aumenta a ductilidade e a resistência mecânica e reduz a taxa de corrosão no estado ativo e é, portanto, vantajoso em ambientes ácidos. Em aços que endurecem por precipitação, o níquel também é utilizado para formar os compostos intermetálicos que são usados para aumentar a resistência. Em graus martensíticos, o níquel combinado com um teor reduzido de carbono melhora a soldabilidade [17].

Segundo Bhadeshia e Honeycombe [18], se o níquel for adicionado a uma liga de ferro-18% Cr de baixo teor de carbono, a lupa austenítica é expandida e persiste à temperatura ambiente, levando ao familiar grupo dos chamados aços inoxidáveis austeníticos 18-8 (18Cr-8Ni). Esta composição particular surge porque é necessário um teor mínimo de níquel para reter a fase austenítica à temperatura ambiente.

A adição de níquel tem dois principais efeitos na constituição e microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos:

(i) Aumenta a quantidade de austenita presente na temperatura de solubilização. No entanto, em baixos teores de níquel, esta austenita pode se transformar totalmente ou parcialmente em martensita ao resfriar-se à temperatura ambiente [6].

(ii) Diminui a temperatura de início da transformação martensítica (Ms). Com cerca de 8% de Ni, o Ms é logo abaixo da temperatura ambiente e austenita estável é retida após o resfriamento do tratamento de solubilização [6].

2.2.3 Carbono

Este elemento está diretamente associado ao aumento da resistência mecânica. Em contrapartida, é um dos responsáveis pela redução da resistência à corrosão dos aços pois, segundo Khatak [6], o mesmo é um elemento de liga intersticial e, como resultado, pode difundir-se rapidamente através da estrutura e concentrar-se nos contornos dos grãos. Sendo o principal problema a precipitação de carbeto de cromo que ocorre preferivelmente no contorno de grãos, prejudicando, assim, a resistência à corrosão.

A Figura 2 demonstra que a velocidade da precipitação dos carbetos depende, principalmente, da porcentagem de carbono, temperatura e tempo de aquecimento. A região no gráfico onde ocorre a formação dos carbetos está à direita. O carbono está diretamente ligado também à energia de falha de empilhamento, como explicitado por Reed e Schramm [19], o que será abordado na seção 2.6.



Figura 2: Efeito do carbono sobre o tempo necessário para formar carbeto de cromo [14].

2.2.4 Molibdênio

Em ligas expostas a soluções ricas em cloretos, o molibdênio possui influência positiva na resistência à corrosão, tanto por pites, quanto por frestas. Assim como o cromo, o molibdênio possui efeito na extensão da região de passivação, e reduz a densidade de

corrente de corrosão (i_{max}) na região ativa. Na presença de índices acima de 18% de Cr, a adição de Mo possui uma efetividade aproximadamente três vezes maior do que o Cr em meios corrosivos. Além disso, possui um efeito estabilizador da ferrita similar ao Cr. Em ambientes marinhos, recomenda-se a adição mínima de cerca de 3% de Mo. No entanto, no caso de temperaturas de trabalho a quente (acima de 1000°C), torna-se importante limitar a sua presença em 4%, devido a tendência de aparecimento de fases deletérias, tais como sigma (σ) e chi (χ) [20].

2.2.5 Manganês

O manganês é um elemento estabilizador da austenita nos aços inoxidáveis, além de promover a resistência à abrasão, ao desgaste e o aumento da tenacidade. Contudo, adições elevadas de Mn, diminuem significativamente a temperatura de formação de pites, provavelmente devido ao aumento da probabilidade de inclusões de MnS que podem atuar como regiões de iniciação de pites [20]. A adição de manganês se mostra ainda mais significante por reduzir a atividade do carbono e aumentar sua solubilidade, diminuindo assim, a precipitação de carbetos [6].

É interessante notar também, que o manganês é muito utilizado na substituição do níquel nas ligas mais clássicas dos aços inoxidáveis, como o 301 e o 304, devido seu baixo custo e por manter a níveis satisfatórios suas propriedades mecânicas. Um exemplo é o aço 201, que apresenta propriedades semelhantes ao aço 304 mesmo com baixo teor de níquel [10, 11].

2.3 Microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos

Os aços austeníticos são estruturados de fase simples (γ) ou dupla ($\gamma + \alpha$ ou δ), onde γ se refere à austenita cúbica de face centrada (CFC) e α à ferrita cúbica de corpo centrada (CCC)[6]. O efeito dos mais diversos elementos austenitizantes e ferritizantes nas microestruturas de ferrita e austenita pode ser expresso em termos das equações de valores equivalentes em níquel (Ni_{eq}) e cromo (Cr_{eq}), como apresentado nas Equações 1 e 2 a seguir [6].

$$(\%) Ni \ equivalente = \% Ni + \% Co + 0.5\% Mn + 30\% C + 0.3\% Cu + 25\% N$$
(1)

(%) Cr equivalente = % Ni + 2% Si + 1,5% Mo + 5% V + 5,5% Al + 1,75% Nb + 1,5% Ti + 0,75% W (2)

A constituição dos aços austeníticos à temperatura ambiente após o rápido resfriamento da temperatura de solubilização, pode ser prevista utilizando o diagrama de Schaeffler na Figura 3 que demonstra as fases em termos de níquel e cromo equivalentes [18].



A fase austenítica se constitui por uma estrutura cristalina CFC (Figura 4) que contém 4 átomos no total dentro de cada célula unitária e um fator de empacotamento atômico de 0,74. Esta estrutura cristalina é capaz de conferir certa ductilidade à liga em que se encontra devido à sua grande quantidade de planos de deslizamento, pois quanto mais planos de deslizamentos maior será a deformação plástica do material até sua falha. A ferrita, é uma fase com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) (Figura 5) que contém no total 2 átomos em cada célula unitária e fator de empacotamento atômico de 0,68 [21].

A microestrutura dos AIA depende dos elementos que compõem a liga durante o processo de solidificação [1]. Portanto, os AIA podem apresentar em sua microestrutura pequenas porcentagens de ferrita (δ) conforme evidenciado por setas na Figura 6.



Figura 4: Estrutura cristalina CFC [22].



Figura 5: Estrutura cristalina CCC [22].



Figura 6: (a) Aço AISI 203. (b) Aço AISI 302-HQ. [23].

2.3.1 Fases secundárias

Os aços inoxidáveis austeníticos, em sua microestrutura, podem contar também com a presença de algumas fases indesejadas, conhecidas também como fases secundárias, que costumam aparecer tipicamente na faixa entre 450°C e 900°C [15]. As principais fases secundárias que podem se formar nos aços inoxidáveis austeníticos durante o processamento ou em serviços sob altas temperaturas serão apresentadas a seguir:

• Fase sigma (σ)

Uma das fases secundárias mais prejudiciais é a fase sigma (σ). Seu estudo é um dos mais difundidos entre as fases intermetálicas em função da influência que a mesma possui na dureza, ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão. Por ser repleta de Cr e Mo, e possuir dificuldade de gerar discordâncias móveis com sua estrutura cristalina tetragonal, caracteriza-se por ser uma fase deletéria dura e frágil nos AIA [24, 25].

Seu surgimento depende da composição química do material. Costuma aparecer nos AIA com teores abaixo de 32% de Ni e Cr acima de 16%. Além do alto índice de Cr, elevados teores de Si, Mo e Ti favorecem a precipitação desta fase. Ademais, trabalho a frio e reduzido tamanho de grão podem ser causadores de seu aparecimento [24]. A fase sigma normalmente se precipita na ferrita delta e no contorno de grão ferrita/austenita [2]. A Figura 7 apresenta a representação esquemática da precipitação da fase σ em um aço inoxidável austenítico contendo ferrita (δ).



Figura 7: Representação esquemática da precipitação da fase sigma (σ) em um aço inoxidável austenítico contendo ferrita (δ) [26].

Fase chi (χ)

Outra fase intermetálica prejudicial ao aço inoxidável é a fase chi (χ). Esta fase, assim com a fase sigma, é frágil e diminui significativamente a resistência à corrosão do aço, porque as regiões de contorno dessa fase apresentam baixos teores de cromo [27]. A composição da fase χ , apesar de muito semelhante à composição da fase σ , se diferencia por ser rica em molibdênio e pobre em cromo e é apenas observada em sistemas ternários Fe-Cr-Mo, enquanto a fase σ é encontrada em sistemas binário Fe-Cr [2, 26].

Observa-se que a fase χ precipita preferencialmente nos contornos de grão e discordâncias após a deformação a frio. Devido a capacidade de dissolver carbono e a facilidade de nucleação da mesma, a fase χ precipita-se antes da fase σ na faixa compreendida entre 550°C e 900°C [28].

• Carbetos M₂₃C₆

Da mesma maneira, os carbetos também são fases que, quando de seu aparecimento em uma liga, são consideradas deletérias. É a fase secundária mais comum, e a que se precipita mais rapidamente na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos, sendo recorrente seu aparecimento na faixa entre 500 e 800°C. Possui estrutura cristalina CFC, contendo 116 átomos em cada célula unitária [7, 29].

Este carbeto se precipita preferencialmente nos contornos de grão do material, o que resulta em um empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes dos mesmos. Tal fenômeno é conhecido como sensitização, e sua ocorrência deteriora a resistência à corrosão de um aço, favorecendo o acontecimento da corrosão intergranular [10, 11]. Na Figura 8 é possível observar este fenômeno, com a visível precipitação destes carbetos prejudiciais na região do contorno de grão.



Figura 8: Microestrutura do aço inoxidável 304 com precipitação de carbetos de cromo $(Cr_{23}C_6)$ nos contornos de grão [30].

2.4 Resistência Mecânica

As propriedades mecânicas, tanto de aços carbono, quanto de aços inoxidáveis, em geral, são amplamente afetadas quando estes trabalham em altas temperaturas. Esta é uma característica inerente aos metais e às diversas ligas metálicas. Nos aços comuns a perda nas propriedades mecânicas é mais significativa que nos aços inoxidáveis austeníticos, o que explica a preferência na escolha destes materiais para aplicações em altas temperaturas. Logo, os aços inoxidáveis austeníticos estão entre os aços que apresentam melhores propriedades de resistência à temperatura elevada [11].

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem um limite de escoamento aproximadamente de 200 a 250 MPa, limite de resistência entre 450 e 500 MPa e alongamento na faixa de 35 a 45% em seu estado recozido [21]. A Tabela 2 apresenta as principais propriedades mecânicas dos mais usuais tipos de aços inoxidáveis austeníticos.

Material		Designação UNS	LR (MPa)	LE (MPa)	ε (%) em 50 mm min	HB máx
AISI TP	304	UNS S30400	515	205	40	201
AISI TP	304L	UNS S30403	485	170	40	201
AISI TP	316	UNS S31600	515	205	40	217
AISI TP	316L	UNS S31603	485	170	40	217
AISI TP	316LN	UNS S31653	515	205	40	217
AISI TP	317	UNS S31700	515	205	40	217
AISI TP	317L	UNS S31703	515	205	40	217
AISI TP	317LN	UNS S31753	550	240	40	217
AISI TP	321	UNS S32100	515	205	40	217
AISI TP	347	UNS S34700	515	205	40	201

Tabela 2: Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis austeníticos à temperatura
ambiente, conforme norma ASTM A240 [21].

Os aços inoxidáveis austeníticos geralmente têm um limite de escoamento relativamente baixo quando comparado a outros aços e são caracterizados por um notável encruamento. A resistência dos aços austeníticos aumenta com o acréscimo dos níveis de carbono, nitrogênio e, até certo ponto, também o molibdênio. Deve-se notar, no entanto, que o carbono aumenta o risco de sensitização, como mencionado anteriormente, o que tem um efeito prejudicial na resistência à corrosão. Aços austeníticos exibem ductilidade muito alta, sendo muito resistentes, também a baixas temperaturas [17].

Uma característica mecânica muito interessante desta família de materiais é a alta resistência a fraturas frágeis. Devido à sua matriz cristalina CFC, a curva de resiliência dos aços inoxidáveis austeníticos nunca mostra a transição para o componente frágil, mas permanece estável até temperaturas próximas do zero absoluto, conforme mostrado na Figura 9. Por esses motivos, os aços inoxidáveis austeníticos são amplamente utilizados em aplicações criogênicas [10].



Figura 9: Comportamento da resistência ao impacto dos aços inoxidáveis austeníticos em baixas temperaturas [10].

A alta plasticidade e a capacidade de encruamento dos aços austeníticos, permite que estes sejam trabalhados a frio até atingir-se valores excepcionais de limite de escoamento e ruptura. É importante observar que, como esta resistência é obtida por encruamento a frio, operações que envolvam aquecimento (como soldagem, por exemplo) podem reduzi-la [11].

Os AIA podem ser classificados em dois grupos de acordo com a estabilidade da austenita na microestrutura: austenítica estável e austenítica metaestável. A austenita estável permanece com sua microestrutura austenítica após o trabalho a frio [31]. Já algumas classes de AIA são metaestáveis e podem sofrer transformação por deformação plástica da austenita inicial (γ), CFC, em martensita épsilon (ϵ), HCP, paramagnética ou, em martensita (α '), CCC,

magnética. Esta transformação de fase além de gerar uma mudança de propriedades magnéticas, gera um incremento da resistência mecânica do material [32].

2.5 Tratamento térmico de solubilização

O tratamento térmico de solubilização é utilizado nos AIA com o objetivo de remover efeitos de tensões residuais ou também para homogeneizar a microestrutura de modo a dissolver fases indesejadas [32]. Este tratamento consiste em aquecer-se o aço a uma temperatura suficientemente elevada para remover as modificações estruturais resultantes dos processos de fabricação, dissolver os carbetos presentes sobretudo os de cromo e, após o tempo necessário à temperatura, resfriar rapidamente. O resfriamento deve ser rápido para evitar a precipitação de carbonetos, a qual acontece na faixa 450-850°C [27].

Os AIA são solubilizados a temperaturas acima da linha "solvus" dos carbetos de cromo. Como a dissolução dos carbetos é lenta, a temperatura mais alta capaz de não conduzir a crescimento excessivo de grão é selecionada. Estas temperaturas variam, normalmente, na faixa de 1000-1140°C [11]. A Tabela 3 apresenta a temperatura mínima de solubilização de alguns aços inoxidáveis.

UNS No.	Grade	Temperatura de solubilização (°C)
S20101	AISI 201	1040
S30400/S30403	AISI 304/304L	1040
S30409	AISI 304H	1040
S31600/S31603	AISI 316/316L	1040
S34700	AISI 347	1040
N08904	904L	1095

Tabela 3: Temperaturas mínimas de solubilização de alguns aços inoxidáveis [32].

2.6 Transformação Martensítica por Deformação a Frio

As transformações martensíticas são um tipo de transformação de fase de caráter não difusional que necessitam da assistência de tensões cisalhantes presentes na microestrutura do material para ocorrer. Ela pode ser caracterizada por:

- ser atérmica, ou seja, não necessita de um ativador térmico para se iniciar. O constituinte martensita se forma, normalmente, em temperaturas muito baixas onde a agitação térmica promovida não é capaz de fornecer energia para induzir mecanismos difusionais;
- ter a presença de tensões cisalhantes internas geradas por esforços na estrutura induzidos por agitação térmica ou por um gradiente de temperatura;
- preservar a correspondência da posição atômica por ser assistida por tensões cisalhantes e por maclagem;

- ser conservativa, pois a movimentação dos átomos se dá em blocos e não há mudanças globais na composição química do material;
- ser deslocativa, onde presume-se que os átomos se movem de maneira organizada em relação a seus vizinhos em distâncias inferiores ao parâmetro de rede da estrutura. Também é conhecida como transformação "militar";
- possuir rápida velocidade de crescimento dos núcleos de martensita formados, os quais não continuam a crescer com o decréscimo da temperatura [33].

A composição química tem influência fundamental na estabilidade da austenita, que pode ser descrita com a temperatura inicial de martensita (M_s) para formação de martensita termicamente induzida e com a chamada temperatura M_{d30} para formação de martensita induzida por deformação [34].

O parâmetro M_s é fundamental, pois é um critério de estabilidade da austenita em relação à transformação no resfriamento. O valor de M_s varia de acordo com a composição química do aço e nos aços inoxidáveis austeníticos pode ser obtido por algumas fórmulas empíricas (Equações 3 e 4), cujos elementos de liga devem ser considerados em porcentagem em peso [35].

$$M_{s} = 75(14,6 - Cr) + 110(8,9 - Ni) + 60(1,33 - Mn) + 50(0,047 - Si) + 3000[0,068 - (C+N)]$$
(3)

$$M_s = 1350 - 1665(C+N) - 28(Si) - 33(Mn) - 42(Cr) - 61(Ni)$$
(4)

Acima da temperatura M_d , a austenita se torna mais estável, o que inibe a formação da martensita devido ao aquecimento da peça e ao aumento da temperatura durante a deformação plástica. A transformação de fases está diretamente relacionada à estabilidade da fase austenítica. O grau de estabilidade da austenita é frequentemente avaliado pelo parâmetro M_{d30} que pode ser estimada por várias equações. A seguir são apresentadas duas delas (Equações 5 e 6), onde os elementos de liga também são considerados em porcentagem em peso [35].

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

$$M_{d30}(^{\circ}C) = 497 - 462(C+N) - 9,2Si - 8,1Mn - 13,7Cr - 9,5Ni - 18,5Mo$$
(6)

As regiões da austenita que se transformam em martensita são de forma lenticular e podem ser facilmente reconhecidas pela distorção que produzem na superfície polida da liga. Esses efeitos, mostrados esquematicamente na Figura 10, indicam que as agulhas de martensita não são formadas com o auxílio de difusão atômica, mas sim por um processo de cisalhamento [36]. Também é possível observar no esquema ilustrativo da Figura 11, a formação da martensita em ripas no interior do grão austenítico.



Figura 10: Diagrama esquemático da deformação observada produzida por uma placa de martensita. (a) Linhas de contorno em uma superfície originalmente plana e (b) seção da superfície através de AB. Escala vertical muito exagerada [36].



Figura 11: Esquema mostrando a formação de martensita no interior do grão de austenita [37].

A deformação plástica de aços austeníticos metaestáveis leva a uma transformação de fase da austenita paramagnética em martensita ferromagnética e as consequências desta transformação para a aplicação dos materiais pode ser positivo ou negativo. O lado positivo é que eleva a dureza e a transformação induz os efeitos de plasticidade (TRIP-*Transformation Induced Plasticity*), levando a um aumento na resistência. Porém sabe-se que a deformação plástica destes materiais também acarreta redução relativa da ductilidade e aumentos locais na dureza. Por conta destes importantes efeitos, uma análise mais próxima das consequências da transformação martensítica em aços austeníticos metaestáveis é um requerimento fundamental para uma aplicação econômica, viável e segura em indústrias como a nuclear, química e energética [35].

Como já mencionado, a transformação martensítica induzida por deformação a frio está diretamente relacionada a características inerentes ao material em questão. Estas características estão ligadas à microestrutura de uma liga, como por exemplo os elementos de liga presentes, que afetam diretamente na energia de falha de empilhamento (EFE). A energia de falha de empilhamento está, basicamente, associada à uma interrupção na sequência de empilhamento dos planos compactos dos cristais, como por exemplo, a sequência ABCABC das estruturas CFC [38].

Nos materiais que possuem essa estrutura, como os aços inoxidáveis austeníticos, as falhas de empilhamento são uma das imperfeições mais significativas, tendo um papel fundamental na sequência do processo de deformação plástica, influenciando a propensão ao encruamento, a corrosão sob tensão, e o tipo e quantidade de martensita a ser formada [35].

Em determinadas situações, torna-se energeticamente conveniente que as discordâncias se dissociem e deslizem em duas etapas, formando assim uma falha de empilhamento onde, localmente, na estrutura CFC de empilhamento de planos ABCABC será encontrado um empilhamento característico da estrutura Hexagonal Compacta (HC), ABAB. Estas falhas de empilhamento possuem uma determinada energia relacionada a elas, a chamada Energia de Falha ou Defeito de Empilhamento (EFE). Essa energia é inversamente proporcional à amplitude da falha de empilhamento ou à distância entre as discordâncias parciais de Shockley [39]. Os AIA, como dito anteriormente, possuem estrutura CFC e baixa EFE, apresentando esta característica em sua deformação plástica.

A EFE é uma propriedade que está extremamente ligada à composição química dos materiais e à temperatura, sendo consideravelmente relevante na estabilidade da austenita,

nos mecanismos de deformação dominantes e, por consequência, nas propriedades dos metais CFC [40]. Elementos tais como níquel e, principalmente, o carbono aumentam valor da EFE. Por outro lado, o molibdênio e cromo diminuem a EFE [41]. A Figura 12 abaixo mostra a comparação dos efeitos que diferentes elementos de liga possuem na taxa de EFE:



x(Al, Cr, Cu, Si) (%Peso) Figura 12: Elementos de liga e sua influência na EFE [23].

Estes valores de EFE supracitados podem ser obtidos por meio de equações que utilizam do percentual dos elementos de liga presentes no material. No entanto, estas equações não são universais para os AIA, sendo restritas a alguns sistemas de liga. Uma das equações que permite um cálculo da EFE foi descrita por Brofman em 1979 [41], conforme a Equação 7, onde é possível evidenciar o papel fundamental do carbono na energiade falha de empilhamento.

EFE
$$(mJ/m^2) = 16,7 + 2,1\%$$
Ni $-0,9\%$ Cr $+ 26$ C (7)

Nos aços inoxidáveis austeníticos diz-se que a susceptibilidade à formação de martensita induzida por deformação está associada com a diminuição da energia de falha de empilhamento [2]. É possível atribuir diferentes valores da EFE a determinados mecanismos de deformação dominantes, seguindo um padrão como demonstrado a seguir [40]:

- EFE < 18 mJ/m²: Transformação martensítica;
- EFE 18 45 mJ/m²: Maclagem;
- EFE > 45 mJ/m²: Deslizamento de discordâncias.

No caso dos AIA, como abordado, observa-se a nucleação de dois tipos de martensita, martensita ε de estrutura HC e martensita α ' de estrutura CCC. É amplamente entendido que a martensita ε é uma fase intermediária à formação da martensita α '. Em tal caso, a intercessão da martensita ε age como pontos de nucleação de α '. É possível comprovar isto, devido ao fato de que durante a deformação plástica, ε forma-se primeiro. Além disso, com a deformação, sua quantidade aumenta e a partir de determinado momento, decresce. A proporção de martensita α ', por outro lado, aumenta ininterruptamente com o aumento da deformação, sempre em maior quantidade do que martensita ε [42]. A Figura 13 mostra a microestrutura do aço AISI 321 com -0,17 de deformação verdadeira (ε_v). Além da EFE e a metaestabilidade da austenita, a transformação martensítica também é influenciada pelo tamanho de grão, taxa e temperatura de deformação [43]. A Tabela 4 apresenta valores de EFE para alguns AIA.



Figura 13: Microestrutura do aço AISI 321 com ε_v = -0,17. Ataque: ácido oxálico 10% [44].

Ligas	EFE (mJ/m^2)
301LN	7,4
304	17,8
304L	18,0
305	34,0
310S	94,0
316	78,0
316L	50,8
310S-N	42,9

Tabela 4: Valores de EFE reportados na literatura [23].

2.7 Resistência a Corrosão dos Aços Inoxidáveis Austeníticos

A vida em serviço de peças produzidas em aço inoxidável é frequentemente dependente de sua taxa de corrosão. Assim, um conhecimento básico dos mecanismos e taxas de corrosão que podem afetar a durabilidade dos itens em serviço é fundamental na seleção do material mais econômico [11].

Todos os tipos de corrosão que afetam o aço inoxidável estão relacionados a danos permanentes do filme passivo, seja de ruptura completa ou local. Fatores como ambiente químico, pH, temperatura, acabamento superficial, projeto do produto, método de fabricação, contaminação e procedimentos de manutenção afetarão o comportamento de corrosão do aço inoxidável e o tipo de corrosão que pode ocorrer [17]. Os aços inoxidáveis austeníticos são considerados, dentre os aços inoxidáveis, os com melhor resistência à corrosão e os mais resistentes a atmosferas industriais e meios ácidos [10].

Um dos principais motivos para empregar os aços inoxidáveis austeníticos nas mais diversas aplicações é a sua notável resistência à corrosão [17]. Em geral, a resistência à corrosão e oxidação dos aços inoxidáveis está atrelada à presença de Cr. [23]. Este elemento possibilita a formação de filmes que protegem essas ligas de ataques subsequentes. Este fenômeno, pelo qual o metal ou a liga deixa de ser corroído, quando termodinamicamente deveríamos esperar o contrário, é conhecido como passividade [12].

2.7.1 A Passividade de Aços Inoxidáveis Austeníticos

Passividade em aços inoxidáveis austeníticos define-se como a capacidade que o material tem de formar, em contato com o ar, uma camada fina, altamente aderente e rica em cromo, que protege o material contra corrosão [17]. A camada passiva formada nos aços inoxidáveis austeníticos é frequentemente considerado como duplex, consistindo de uma camada interna de filme de óxido e uma camada externa com depósito de hidróxidos [45].

Estes filmes são extraordinariamente finos (nos aços inoxidáveis são filmes de uma espessura aproximada de 30 a 50 angström e isso cria grandes dificuldades para uma interpretação definitiva sobre a forma e a natureza dos mesmos [12]. Como o filme passivo adere fortemente ao substrato de metal e o protege do contato com o ambiente circundante, as reações eletroquímicas que causam a corrosão são efetivamente interrompidas. Além disso, se destruído localmente, por ex. arranhando, o filme passivo tem a capacidade de "curar", espontaneamente repassivando em ambiente oxidante [17], conforme demonstrado na Figura 14, a seguir:



Figura 14: Remoção mecânica da camada passiva e subsequente repassivação dos aços inoxidáveis [10].

2.7.2 Corrosão Intergranular

A corrosão intergranular ocorre quando a taxa de corrosão das áreas de contorno de grão de uma liga excede a taxa do interior dos grãos. Esta diferença na taxa de corrosão é geralmente o resultado de diferenças na composição entre o contorno do grão e o interior [46]. Quando o aço inoxidável austenítico sensitizado é exposto a ambientes corrosivos, as zonas desprovidas de cromo são suscetíveis à corrosão intergranular (CIG), tal processo é evidenciado na Figura 15 abaixo.



Figura 15: Típico ataque intergranular de um aço 304 solubilizado [31].

Como o cromo tem alta afinidade ao carbono, há sempre uma forte tendência para a formação de carbetos [6]. Uma grande desvantagem de alguns aços inoxidáveis austeníticos, como a popular liga do tipo 304, é que eles são suscetíveis à corrosão intergranular se forem aquecidos na faixa de sensitização, 400 a 850°C. O grau de suscetibilidade à corrosão intergranular depende da composição da liga e da temperatura no intervalo de sensitização [31]. A Figura 16 representa a relação entre a precipitação e a corrosão intergranular em uma liga austenítica 304.



Figura 16: Relação entre a precipitação e a corrosão intergranular em uma liga austenítica 304 [31].

Como o mecanismo do fenômeno da sensitização é bem compreendido, vários métodos foram desenvolvidos no passado recente para controlar e minimizar a sensitização. Empregando uma solubilização em alta temperatura e resfriamento rápido a sensitização pode ser evitada. No entanto, tal tratamento nem sempre é viável, porque grandes tensões térmicas podem ser produzidas nos componentes [6]. Nesses casos, outras técnicas devem ser empregadas para se prevenir a CIG, como a utilização de aços com baixo teor de carbono (*low carbon alloys*) tais como o 304L, que será discutido neste trabalho.

2.7.3 Corrosão por Pites

A corrosão por pites provoca um dano localizado em vez de se espalhar uniformemente sobre a superfície do metal exposto. Isso torna essa forma de ataque mais difícil de lidar do que aquelas que produzem um ataque generalizado. O ataque também pode ser mais difícil de detectar porque grande parte do dano pode ser subsuperficial, com apenas uma pequena abertura visível na superfície do metal. Além disso, essas formas de ataque são economicamente importantes e perigosas porque podem levar a falha prematura de uma estrutura por penetração rápida com pouca perda de peso total [46].

A deterioração por corrosão por pites é um dos tipos mais perigosos e mais comuns de corrosão localizada em ambientes aquosos. Nas indústrias de processamento químico, a corrosão localizada é uma das principais causas de falhas de serviço e estima-se que sejam responsáveis por pelo menos 90% dos danos de metal por corrosão [46]. A Figura 17 mostra as reações que ocorrem na formação dos pites.



Figura 17: Esquema dos diversos eventos ocorrendo durante a formação do pite [6].

Muitas teorias e modelos estão disponíveis para explicar a quebra da camada passiva. Ao considerar o início do ataque por pite subsequente à quebra do filme passivo, os seguintes pontos são importantes para consideração: (1) presença de íons agressivos, (2) superação de um potencial crítico, (3) tempo de indução para a quebra ocorrer e (4) presença de locais suscetíveis na superfície do metal. Três mecanismos principais são discutidos na literatura para a depleção da camada passiva: Mecanismo de penetração, mecanismo de adsorção e mecanismo de quebra da camada [6]. A Figura 18 mostra característicos ataques por pites nas regiões de contorno de grão.



Figura 18: Ataque por pites nas regiões de contornos de grão [6].

Abordagens típicas para aliviar ou minimizar a corrosão por pite encontram suas raízes nos seguintes princípios principais [6]:

 (i) Reduzir a agressividade do meio ambiente - por exemplo, concentração de íons cloreto, temperatura, acidez e agentes oxidantes;

 (ii) Atualizar os materiais de construção - por exemplo, adição de molibdênio/ tungstênio, soldas e revestimento com alta liga;

(iii) Modificar o design do sistema - por exemplo evitar fendas;

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Este capítulo é destinado à descrição dos materiais utilizados neste trabalho, tais como os métodos de análise microestrutural, ensaios mecânicos e eletroquímicos para uma posterior obtenção dos resultados. Os resultados serão discutidos no próximo capítulo, que é relativo aos resultados e discussão.

3.1 Material

Neste estudo foi utilizada uma placa laminada de aço inoxidável austenítico AISI 304L, com dimensões 160 mm x 80 mm x 15 mm, cedida pela Nuclebrás Equipamentos Pesados S.A. (NUCLEP). A Tabela 5 apresenta os requisitos de composição química conforme a Norma ASTM A 240 [47], e bem como a confirmação da composição química do material de estudo, através da análise química por espectrometria de emissão ótica.

 Tabela 5: Composição química do aço inoxidável 304L (% em peso)

Indicador	С	Mn	Si	S	Р	Cr	Ni
ASTM	0,30 (max)	2,00 (max)	0,75 (max)	0,030 (max)	0,045 (max)	17,5 - 19,5	8,0 - 12,0
Análise química	0,0164	1,29	0,53	0,004	0,036	18,4	9,45

3.2 Produção das amostras de trabalho

A chapa recebida sofreu inicialmente uma fresagem da sua superfície até atingir uma espessura de 10,0 mm, de modo a comportar o emprego no laminador. Na sequência, foram cortadas 8 (oito) amostras com dimensões 20 mm x 15 mm x 10 mm. As amostras foram posteriormente solubilizadas e laminadas a frio. A Figura 19 mostra a placa após a fresagem de ajuste da espessura.



Figura 19: Preparação da amostra para o corte.

3.3 Tratamentos térmicos de solubilização

Do conjunto de 8 (oito) amostras de trabalho, 4 (quatro) foram submetidas a um tratamento térmico de solubilização à temperatura de 1060°C, enquanto as 4 (quatro) remanescentes foram solubilizadas à temperatura de 1110°C. Através de uma parceria com o Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) da Universidade Federal Fluminense (UFF), foi viabilizada a execução do processo. Ambos os tratamentos térmicos foram executados em forno de resistência convencional com tempo de duração de 40 minutos, seguidos de resfriamento em água à temperatura ambiente. As peças já solubilizadas foram agrupadas e nomeadas de acordo com a temperatura de Solubilização (S) sendo estes S1060 e S1110.

3.4 Deformação a frio das amostras

Duas amostras de cada condição de solubilização foram submetidas a uma laminação a frio em suas direções longitudinais, obtendo-se o valor da deformação verdadeira mediante o uso da Equação 5. Este processo, por sua vez, foi realizado no LABUS (Laboratório de Usinagem) do CEFET/RJ, por meio do laminador elétrico LE 200, da CM Indústria de Máquinas Operatrizes Ltda.

O cálculo da deformação verdadeira foi feito através das medidas das espessuras finais médias (t_f) obtidas em cada amostra, por meio do uso do paquímetro Mitutoyo. Após a deformação, as amostras foram identificadas com a seguinte nomenclatura: SD1060 e SD1110, representando as amostras solubilizadas nas duas diferentes temperaturas citadas anteriormente, e que passaram pelo processo de deformação a frio. Essa nomenclatura foi utilizada para diferenciar as amostras que foram laminadas das amostras que permaneceram apenas sob efeito da solubilização. A Tabela 6 exibe os valores de espessura inicial (t_i), espessura final (t_f) e da deformação verdadeira obtida em cada condição estudada.

$$\mathcal{E} = \ln \frac{t^i}{t_f} \tag{5}$$

Sendo:

 ε_v : Deformação verdadeira (adimensional);

t_i: Espessura inicial (mm);

t_f: Espessura final (mm).

Tabela 6: Espessuras e deformação real.

Amostra	t_0	t _f	ε _v
SD 1060	10,00	8,20	-0,20
SD 1110	10,00	8,20	-0,20

3.5 Microscopia ótica (MO)

As análises metalográficas foram realizadas em um microscópio ótico marca Olympus, modelo BX60M, pertencente ao Laboratório de Materiais (LAMAT) do CEFET/RJ, nas amostras solubilizadas e deformadas. Depois de efetuado o lixamento e polimento das amostras mediante procedimento metalográfico convencional, as amostras de estudo foram avaliadas metalograficamente mediante a utilização de um ataque eletroquímico, através da aplicação de 9V durante 30 segundos com a amostra fixada no anodo (+), fazendo uso de uma solução aquosa contendo 10% de ácido oxálico, evidenciando as fases austenita (γ), ferrita (δ) e martensita (α ').

Paralelamente, os eletrodos sujeitos ao ensaio de corrosão por pite também foram levados ao mesmo microscópio, e as faces das amostras expostas foram observadas, para que os pites, invisíveis a olho nu, pudessem ser visualizados com mais nitidez, e as dimensões precisamente comparadas.

3.6 Permeabilidade Magnética (Ferritoscopia)

O percentual de ferrita presente nas amostras foi obtido através de um ferritoscópio da marca *Helmut Fischer*® pertencente ao Laboratório de Materiais (LAMAT) do CEFET/RJ. O aparelho mede o teor de fases ferromagnéticas em aços austeníticos e duplex, de acordo com o método de indução magnética [48]. Seu funcionamento, demonstrado no esquemático da Figura 20, ocorre através do campo magnético gerado por uma bobina que interage com a(s) fase(s) ferromagnética(s) da amostra, esta(s) fase(s) gera um novo campo magnético. Este campo, denominado de campo induzido, é detectado por outra bobina que determina o percentual da fase ferromagnética. O método segue o padrão Basler e DIN EN ISO 17655 [49].



Figura 20: Ferritoscópio [50].

No entanto, para uma medição do percentual de martensita, foram utilizadas apenas as amostras que sofreram deformação, devido ao fato das amostras apenas solubilizadas não possuírem esta fase em sua microestrutura, permanecendo com sua morfologia majoritariamente austenítica.

3.7 Ensaio de Microdureza

A medição de microdureza Vickers foi realizada no LAMAT do CEFET/RJ utilizando-se um microdurômetro Vickers/Knoop da marca Wilson Instruments em 4 (quatro) amostras de diferentes condições (S1060, SD1060, S1110 e SD1110). Os corpos de prova foram sujeitos a uma carga de 0,5 kgf durante 15 (quinze) segundos em 4 (quatro) pontos distintos de sua superfície, dispostos aleatoriamente, sem precisão de seu posicionamento, para que os resultados de dureza e a influência da formação de martensita pudessem ser posteriormente comparados em função da temperatura de solubilização e da ocorrência ou não de deformação nas amostras.

3.8 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Cíclica

Para a realização desse ensaio, foram preparados eletrodos contendo cada amostra destinada para este procedimento. Os corpos de prova sofreram usinagem no sentido longitudinal em seu centro para acomodar um fio de cobre de diâmetro de 2,5mm, com o intuito de exercer contato com a amostra. Com a amostra e o fio de cobre unidos, ambos foram inseridos em um tubo de PVC com um orifício que permitisse a passagem do fio de cobre.

O espaço remanescente entre a amostra e o tubo foi preenchido com resina acrílica de modo a sustentar a mesma, tornando exposta sua face de prova às ações do meio corrosivo para que o ensaio pudesse se suceder. Para concluir a preparação, foi aplicado um esmalte a fim de se evitar o fenômeno de corrosão por frestas ("*crevice corrosion*"), onde apenas uma área total de 0,7cm² da face permaneceu exposta.

O eletrodo de trabalho já preparado está demonstrado na Figura 21 abaixo:



Figura 21: Eletrodo preparado.

Da forma representada na imagem acima, os eletrodos de trabalho foram levados ao ensaio. O objetivo do mesmo é determinar o potencial de pite, E_p , representando uma avaliação da resistência do aço à corrosão por pites. Este procedimento também permite uma análise do potencial de repassivação, E_{rp} .

Através da utilização de um potenciostato galvanostato, é possível, além de um controle adequado do potencial de eletrodo, impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência. Também é possível medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial por meio de um registrador [51].

O registrador, neste experimento, tratou-se do software NOVA 2.1.2 pertencente ao Laboratório de Materiais (LAMAT) do CEFET/RJ. Seguindo a norma ASTM G 61 [52], a célula eletroquímica utilizada constituiu-se do eletrodo de trabalho, de um contra eletrodo de platina para gerar circuito, e de um eletrodo de referência de calomelano saturado que serviu de tara (potencial zero), sendo estes 3 constituintes submergidos numa solução de 200mL de água destilada com a adição de 3,5% de NaCl, mantidos à temperatura ambiente. A célula eletroquímica com todos os seus componentes está esquematizada na Figura 22 abaixo:



Figura 22: Esquemático do Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Cíclica.

Capítulo 4

Resultados e discussão

A seguir serão apresentados os resultados dos ensaios exemplificados no capítulo 3, contemplados com uma análise embasada na bibliografia anteriormente discutida.

4.1 Microscopia Ótica

As Figuras 23 e 24 mostram as microestruturas observadas por microscopia ótica (MO). Com o efeito do ataque, é possível diferenciar as fases do aço que surgem em função dos processos aos quais as amostras foram submetidas e os diferentes aspectos microestruturais, com ampliações de 200x e 500x, respectivamente.:



Solubilizado a 1060°C

α

Solubilizado a 1110°C





Solubilizado a 1060°C e Deformado Solubilizado a 1110°C e Deformado Figura 23: Microscopia ótica 200x. Ataque oxálico 10%.



Solubilizado a 1060°C







Solubilizado a 1060°C e Deformado Solubilizado a 1110°C e Deformado Figura 24: Microscopia ótica 500x. Ataque oxálico 10%.

Em uma análise conclusiva das imagens, independente da temperatura de solubilização, é notório o surgimento de uma estrutura martensítica predominante nas amostras que sofreram deformação plástica, diferentemente das que permaneceram apenas sob efeito da solubilização, que, por sua vez, possuem predominância de austenita em sua microestrutura. A martensita se caracteriza, nas imagens, pela estrutura α ' destacada e sua aparência assemelha-se a uma série de agulhas, ou "ripas" martensíticas, o que é confirmado pelos autores Surkialiabad e Abedi [53, 54].

Este comportamento já era previamente esperado pelo fato de o aço em questão ser suscetível à nucleação de martensita induzida por deformação. O 304L, devido ao seu baixo teor de carbono, é um aço inoxidável austenítico com baixa energia de falha de empilhamento, ou seja, as discordâncias presentes em sua microestrutura possuem espaçamento considerável entre si. Ao sofrer deformação plástica, a submissão do aço a um

esforço de tensão favorece o deslizamento destas discordâncias, aumentando a densidade das mesmas. Isto resulta em um rearranjo cristalográfico, formando a martensita [35].

No entanto, ao comparar o efeito da temperatura de solubilização na formação de martensita, torna-se inviável fazer uma comparação apenas por meio da utilização de microscopia ótica. Faz-se necessário o uso de medição magnética, que possibilita uma análise mais precisa da incidência de ferrita e martensita nas amostras. Desta maneira, uma abordagem comparativa da influência da temperatura de solubilização será evidenciada na seção seguinte.

4.2 Permeabilidade Magnética

Na Tabela 7 é apresentado o percentual de martensita medido nas amostras SD1060 e SD1110. O maior percentual médio de martensita na SD1060 evidencia a influência que a temperatura de solubilização possui a nível microestrutural na transformação martensítica das amostras. A temperatura utilizada no tratamento térmico afeta na cinética da transformação martensítica, possivelmente em razão do efeito do maior refino de grão [55]. Além disso, as amostras solubilizadas a 1110°C podem possuir uma maior quantidade de carbono solubilizada em solução sólida na matriz, quando comparadas às amostras submetidas ao tratamento térmico de 1060°C.

Os resultados obtidos no exame de permeabilidade magnética corroboram com a hipótese de Teixeira [44], ao explicitar a relação entre o menor tamanho do grão austenítico e a menor solubilidade de carbono em solução sólida com um aumento na aceleração da cinética da transformação martensítica.

Amostra	% de Martensita	
SD 1060	13,8 ± 0,3	
SD 1110	$10,1 \pm 0,1$	

Tabela 7: Percentual de martensita nas amostras deformadas.

4.3 Microdureza

Na Figura 25 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de microdureza. É possível observar um acréscimo nos valores de microdureza Vickers da amostra S1060 para a amostra SD1060, assim como da amostra S1110 para a amostra SD1110. Isto não apenas reforça a teoria, como também se mostra de acordo com os resultados dos outros ensaios, que mostram o surgimento de martensita nas amostras deformadas. A presença de martensita, como explicado anteriormente, possui como característica fundamental uma elevada densidade de discordâncias em sua microestrutura, limitando a movimentação das mesmas. Em consequência, isto é um dos fatores que afeta a dureza da amostra.

Por outro lado, é possível observar que nas amostras que não sofreram deformação (S1110 e S1060), a influência da temperatura de solubilização nos valores de microdureza vai ao encontro da relevância que o tamanho de grão possui para este parâmetro. Pelo fato de não possuírem martensita em sua morfologia, é possível atribuir a maior dureza de S1060 ao maior refino de grão [21].

Já as amostras SD1060 e SD1110 apresentaram um resultado similar de microdureza levando em consideração o erro calculado. Era esperada uma evidente maior dureza na amostra SD1060 muito em função do maior percentual de martensita obtido do ensaio de permeabilidade magnética. No entanto, esta expectativa não se concretizou, estando ambas as medidas dentro da mesma faixa de erro.



Figura 25: Microdureza por amostra.

4.4 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Cíclica

Os gráficos gerados durante o ensaio e respectivas imagens de pites gerados em cada amostra são apresentados nas Figuras 26 e 27 abaixo, respectivamente. A Tabela 8 mostra os potenciais de pite (E_p) extraídos das curvas da Figura 26. É possível observar similaridade nas curvas dos gráficos, considerando-se a disposição das curvas de polarização tanto no sentido anódico, quanto no sentido catódico, diferenciados com a indicação das setas representadas nos gráficos. No entanto, notam-se histereses mais significativas nas amostras que foram solubilizadas à temperatura de 1110°C em comparação às amostras solubilizadas a 1060°C. Isto sugere o aparecimento de pites mais estáveis nas amostras com histerese mais acentuada, conforme exposto por Khatak [6], evidenciado pelas imagens dos pites nas amostras solubilizadas à temperatura de 1110°C..

Nota-se que há pouca divergência nos valores de potencial de pite, sugerindo que o comportamento da camada passiva não é diretamente afetado pelas diferentes condições impostas às amostras. Desta maneira, não é possível afirmar que há uma influência significativa da faixa de temperatura de solubilização utilizada, e nem do percentual de laminação aplicado, na resistência à corrosão por pites do aço AISI 304L.



Solubilizado a 1060°C e Deformado

Solubilizado a 1110°C e Deformado

Figura 26: Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica de cada condição avaliada, levantadas mediante ensaios em solução aquosa 3,5% de NaCl.



Figura 27: Imagens por MO dos pites formados após os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica.

Amostras	S1060	SD1060	S1110	SD1110
E pite	0,201	0,246	0,259	0,247

Capítulo 5

Conclusões

Com o objetivo de estudar os principais efeitos da temperatura de solubilização e da deformação plástica nos parâmetros de resistência à corrosão e resistência mecânica do aço inoxidável austenítico 304L, permite-se, por meio dos resultados e discussão evidenciados no capítulo anterior, obter as seguintes conclusões para o presente trabalho:

- A análise microestrutural por meio dos diferentes ensaios realizados evidenciou a formação de martensita nas amostras que sofreram deformação plástica, diferentemente das amostras que permaneceram apenas sob efeito do tratamento térmico de solubilização, que conservaram sua microestrutura majoritariamente austenítica. Isto torna explícito o já esperado e difundido conceito de transformação martensítica induzida por deformação a frio.
- A influência da temperatura de solubilização no percentual de martensita obtido por meio de permeabilidade magnética indicou que as amostras solubilizadas à temperatura de 1060°C tiveram um maior percentual de nucleação desta fase em comparação com as amostras solubilizadas à 1110°C. Isto é explicado possivelmente pela relação direta do aumento da temperatura e da solubilidade de carbono na matriz austenítica, o que tende a aumentar a energia de falha de empilhamento (EFE), dificultando assim a transformação martensítica induzida por deformação.
- Somente sob o efeito do tratamento de solubilização, a maior dureza foi encontrada na amostra S1060, possivelmente pelo maior refino de grão. As amostras SD1060 e SD1110 apresentaram um resultado similar de microdureza levando em consideração o erro calculado.

 Em virtude da pouca variação entre os resultados de potencial de pite encontrados neste trabalho, não é possível afirmar que há uma influência significativa da faixa de temperatura de solubilização utilizada, e nem do percentual de laminação aplicado, na resistência à corrosão por pites do aço AISI 304L.

Capítulo 6

Sugestões para trabalhos futuros

Este trabalho permite a sugestão para seguintes trabalhos posteriores:

- Efetuar um aumento no percentual de laminação na amostra para buscar uma maior evidência do efeito da deformação plástica na resistência à corrosão por pites no aço AISI 304L.
- Analisar a influência de tratamentos de envelhecimentos térmicos na cinética de transformação martensítica do aço AISI 304L, quando submetido a diferentes níveis de deformação plástica por laminação a frio.
- Realizar estudos mais abrangentes quanto à influência dos elementos de liga na energia de falha de empilhamento.
- Realizar uma maior variação de temperatura de solubilização para elucidar a real influência da mesma nas propriedades mecânicas do aço AISI 304L.
- Produzir uma modelagem da cinética da precipitação da transformação martensítica.

Referências Bibliográficas

[1] MODENESI, P. J. Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis. São Paulo: Associação Brasileira de Soldagem, 2001.

[2] PADILHA, A.F.; GUEDES, L. C. Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades. São Paulo: Hemus, 1994.

[3] JHA, A.K.; SIVAKUMAR, D.; SREEKUMAR, K.; MITTAL, M.C. Role of transformed martensite in the cracking of stainless steel plumbing lines. Engineering Failure Analysis, 2008.

[4] TAVARES, S.S.M.; PARDAL, J.M.; GOMES DA SILVA, M.J.; ABREU, H.G.F.;

SILVA, M.R. Deformation induced martensitic transformation in a 201modified austenitic stainless steel. Materials Characterization, 2009.

[5] CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos, 7^a ed., Publicação da Associação Brasileira de metais, 2005.

[6] KHATAK, H.S.; RAJ, B. Corrosion of Austenitic Stainless Steels. UK: Woodhead Publishing Limited, 2002.

[7] LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, DAMIAN J. "Welding metallurgy and Weldability of Stainless Steels". 1a ed. New Jersey: Willey-Interscience. 2005.

[8] ATLAS STEELS TECHNICAL DEPARTMENT - (Australia). "*The Atlas Steels Technical Handbook of Stainless Steels*." Atlas Steels, 2013. 49 p. Disponível em: http://www.atlassteels.com.au/documents/Atlas%20Technical%20Handbook%20rev%20A ug%202013.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2019.

[9] FARRAR. A. The Alloy Tree - A Guide to low-alloy Steels, Stainless Steels and Nickelbase Alloys, 2004.

[10] BONIARDI, M.; CASAROLI, A. Stainless Steels - Dipartimento di Meccanica: Politecnico di Milano. Gruppo Lucefin - Research & Development.

[11] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A 240/A 240M – *Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications*. 12 P., *Philadelphia*, 2004.

[12] COSTA E SILVA, A.L.V.; MEI, P. R. Aços e ligas especiais, 3 ed., Villares Metals, 2010.

[13] CARBÓ, H. M. Aço Inoxidável: Aplicações e Especificação. Acesita, NúcleoInox, 2001.

[14] SMITH, W. F. *Structure and Properties of Engineering Alloys*. 2a ed. McGraw-Hill,1993.

[15] DULIEU, D. Stay Bright – A History of Stainless Steels in Britain, 2013.

[16] CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos. 7. ed. ABM, 1996.

[17] HANDBOOK OF STAINLESS STEEL. Suécia: Outokumpu, 2013.

[18] BHADESHIA, H.; HONEYCOMBE, R. Stainless Steel. Steels: Microstructure and Properties, 2017.

[19] SCHRAMM, R.E.; REED, R.P.; *Stacking fault energies of austenitic stainless steels. Metallurgical Transactions*, 1975.

[20] GUNN, R. N., Duplex Stainless Steels. Microstructures, Properties and Applications, Cambridge – England: Abington Publishing, 2003.

[21] CALLISTER Jr., W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 7. ed. LTC, 2008.

[22] GENTIL, V. Corrosão, 3 ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996.

[23] GILAPA, L.C.M. Efeito do teor de cobre e dos caminhos de deformação na conformabilidade e na martensita induzida por deformação no aço inoxidável austenítico AISI 304. Joinville, 2011. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina.

[24] PARREN, R. A.; SUTER, T.; SOLENTHALER, C.; GULLO, G.; UGGOWITZER, P.J.; BOHNI,H.; SPEIDEL, M.O. Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new micro electrochemical method IIInfluence of precipitates, 2001.

[25] RAMÍREZ LONDOÑO, A.J. Estudo da Precipitação de Nitreto de Cromo e Fase Sigma por Simulação Térmica da Zona afetada pelo Calor na Soldagem Multipasse de aços Inoxidáveis Duplex. São Paulo, 1997, 155p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

[26] ESCRIBA, D.M; PADILHA, A.F.; MATERNA-MORRIS, E.;RIETH, M.;KLIMENKOV, M. Precipitation in AISI 316L(N) during creep tests at 550 and 600°C up to 10 years. Journal of Nuclear Materials. n. 362, 2007.

[27] INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION – IMOA. *Practical guidelines for the Fabrication of High Performance Austenitic Stainless Steels*. 2010. 72p. Disponível em: http://www.imoa.info/download_files/stainless-steel/Austenitics.pdf). Acesso em 14 Jun. 2019.

[28] SONG, Y.; McPHERRSON, N. A.; BAKER, T. N. The effect of welding process on the chi phase precipitation in As-Welded 317L Weld Metals. ISIJ International, Glasgow, 1996.

[29] PADILHA, A.F.; RIOS, P.R. *Decomposition of austenite in austenitic stainless steels, ISIJ International*, Vol. 4, 2002.

[30] SCHNEIDER, H. Foundry Trade F, 1962.

[31] KRAUSS, G. Steels: Processing, Structure, and Performance. 1a ed. Ohio: ASM International. 2005.

[32] FERREIRA, R.C. Estudo da Formação da Fase Sigma em Aços Inoxidáveis Austeníticos: - Foco nas ligas 317, 317L e 317LN. 2009. 57 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

[33] SILVA, C. S. Formação e Reversão da Martensita Induzida por Deformação nos Aços Inoxidáveis Austeníticos 304L e 201LN. Rio de Janeiro, 2017. Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia.]

[34] SMALLMAN, R.E.; NGAN, A.H.W. Modern Physical Metallurgy, 2014.

[35] SMAGA, M.; WALTHER, F.; EIFLER, D. Deformation-induced martensitic transformation in metastable austenitic steels. Materials Science and Engineering, 2008.

[36] AHLERS, M. *The Martensitic Transformation*. Revista Matéria, v. 9, n. 3, pp. 169 – 183, 2004. Disponível em: http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10308. Acesso em: 22 jun. 2019.

[37] MORITO, S.; TANAKA, H.; KONISHI, R.; FURUHARA, T.; MAKI, T. *The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys*, 2002.

[38] SANTOS ANDRADE, T. F. A. Avaliação dilatométrica da reversão das martensitas

induzidas por deformação em um aço inoxidável austenítico do tipo ABNT 304, Rev.

Matéria, Vol. 13, no. 4, 2008.

[39] DIETER, G. Mechanical Metallurgy [Livro], McGraw-Hill Book Co, 2a ed., 1988.

[40] SHEN, Y.F.; LI, X.X.; SUN, X.; WANG, Y.D.; ZUO, L. Twinning and martensite in a 304 austenitic stainless steel, Materials Science and Engineering, 2012.

[41] BEHJATI, P.; KERMANPUR, A.; NAJAFIZADEH, A. Application of Martensitic Transformation Fundamentals to Select Appropriate Alloys for Grain Refining Through Martensite Thermomechanical Treatment, Metallurgical and Materials Transactions A.: The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, 2013.

[42] DE LIMA, N.B; et al. *Deformation and recrystallization textures in duplex stainless steel*, 2002.

[43] KISKO, A; et al. *The Influence of grain size on the strain-induced martensite formation in tensile straining of an austenitic 15Cr-9Mn-Ni-Cu stainless steel. Materials Science and Engineering*, 2013.

[44] TEIXEIRA TAVARES, M. Avaliação da Transformação Martensítica por Deformação a Frio no Aço Inoxidável AISI 321. Niterói, 2014. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal Fluminense.

[45] LLEWELLYN, D.T.; HUDD, R.C. Steels - Metallurgy and Applications (Third Edition), 1998.

[46] METALS HANDBOOK. Em: ASM International Handbook Committee., ASM International, Materials Park, OH, 1990.

[47] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A240/A240M: *Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessel and for General Applications. Philadelphia*, 2003.

[48] HELMUT FISCHER, FERITSCOPE® FMP30. Measurement of Ferrite Content in Austenitic and Duplex Steel, 2009.

[49] HELMUT FISCHER. Disponível em: https://www.helmut-fischer.com.br/pt/brasil/conhecimento/metodos/teste-material/. Acesso em: 19 de out. de 2019.

[50] HELMUT FISCHER. Catálogo do Ferritoscopio modelo MP 30E, 2006.

[51] WOLYNEC, Stephan. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo. EDUSP, 2003.

[52] ASTM INTERNATIONAL, G 61. Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys, 2009.

[53] SURKIALIABAD, R.; HEDAYATI, A.; ALAM, A.S. Monitoring of Martensitic Transformation in Cold-Rolled 304L Austenitic Stainless Steel by Eddy Current Method, 2009;

[54] ABEDI, F.; SERAJZADEH, S. Mechanical Properties and Strain-Induced Martensite Transformation in Cold Rolling of 304L Stainless Steel Plate. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018.

[55] TIAMIYU, A.A.; ESKANDARI, M.; NEZAKAT, M. Acomparative study of the compressive behavior of AISI 321 austenitic stailess steel under quasi-static and dynamic shock loading, 2016.