

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
POLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**INFLUÊNCIA DA AUSTENITIZAÇÃO, TÊMPERA E REVENIMENTO
NA DUREZA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO NO AÇO INOXIDÁVEL
MARTENSÍTICO EN 1.4116**

ALUNA: KATERYNE HAMBERGER FERREIRA

**ORIENTADOR: PROF. D.SC GLÁUCIO SOARES DA
FONSECA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO PROCESSAMENTO E
CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

LINHA DE PESQUISA: MATERIAIS METÁLICOS

**Volta Redonda
2022**

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

KATERYNE HAMBERGER FERREIRA

**INFLUÊNCIA DA AUSTENITIZAÇÃO, TÊMPERA E REVENIMENTO NA DUREZA E
RESISTÊNCIA À CORROSÃO NO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO EN 1.4116**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica da
Universidade Federal Fluminense,
como requisito parcial para a
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Metalúrgica. Área de
Concentração: Processamento e
Caracterização de Materiais

ORIENTADOR: Prof., Gláucio Soares da Fonseca, D.C

**Volta Redonda
2022**

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

F383i Ferreira, Kateryne Hamberger
Influência da austenitização, têmpera e revenimento na
dureza e resistência à corrosão no aço inoxidável
martensítico EN. 1.4116 / Kateryne Hamberger Ferreira ;
Gláucio Soares da Fonseca, orientador. Volta Redonda, 2022.
105 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Volta Redonda, 2022.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2022.m.12282803710>

1. Aço inoxidável martensítico. 2. Tratamento térmico.
3. Dureza. 4. Resistência à corrosão. 5. Produção
intelectual. I. Fonseca, Gláucio Soares da, orientador. II.
Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia
Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. III. Título.

CDD -



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

KATERYNE HAMBERGER FERREIRA

Dissertação de Mestrado

**“INFLUÊNCIA DA AUSTENITIZAÇÃO, TÊMPERA E REVENIMENTO NA
DUREZA E RESISTÊNCIA À CORROSÃO NO AÇO INOXIDÁVEL
MARTENSÍTICO EN 1.4116”**

Aprovada em 29 de abril de 2022.

COMISSÃO EXAMINADORA

GLAUCIO SOARES DA
FONSECA
glauciofonseca@id.uff.br:3013
7753861

Assinado de forma digital por GLAUCIO
SOARES DA FONSECA
glauciofonseca@id.uff.br:30137753861
Dados: 2022.05.19 12:17:17 -03'00'

Prof. Gláucio Soares da Fonseca, D.Sc.

(UFF/PPGEM)

Prof. Elivelton Alves Ferreira, D.Sc.

(UFF/PPGEM)

Prof.^a. Adriana Evaristo de Carvalho, D.Sc

(Membro Externo – UFGD)

**VOLTA REDONDA
2022**

**Aos meus pais, Sydney e Andréa,
e ao meu irmão Rafael**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Sydney e Andréa e ao meu irmão Rafael, pelo amor incondicional, apoio e incentivo e por serem meu alicerce, principalmente nas dificuldades, sempre me encorajando a persistir na busca deste objetivo.

Ao meu namorado Bruno Myrrha, por estar ao meu lado, desde o início desta trajetória, por compreender minha ausência e sempre me motivar a alcançar meus objetivos.

Aos amigos Diego Baía, Maisa Fernandes, Silvana Carreiro e Priscila Nilo por terem dividido o conhecimento necessário para a realização deste trabalho. Vocês foram fundamentais, muito obrigada por contribuírem na busca desta realização acadêmica.

Ao Prof. Gláucio Soares da Fonseca, pelos conhecimentos compartilhados, por acreditar no meu potencial, pelo comprometimento como meu orientador e pela atenção e paciência.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

À Aperam South America pelo fornecimento do material objeto deste estudo.

Aos membros da banca examinadora, pela disponibilidade em participar e pelas contribuições acerca do trabalho.

RESUMO

Os aços inoxidáveis martensíticos (MSS) representam uma importante classe de aços, amplamente utilizados em diversos setores, como aeroespacial, petroquímico, cutelaria, entre outros, em razão de suas excelentes propriedades, como alta resistência mecânica e a corrosão. Estudos mostram que o efeito do tratamento de austenitização nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos aços MSS apresentam resultados contraditórios. No presente trabalho foi analisada a influência dos parâmetros de austenitização, nos valores de dureza e resistência a corrosão do aço inoxidável martensítico EN 1.4116, empregado principalmente na indústria de cutelaria quando submetido aos tratamentos de têmpera e revenimento. Em um primeiro momento foi realizada a caracterização microestrutural das amostras seguido da análise de dureza além do emprego de ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e polarização cíclica. O resultado ótimo foi encontrado com o valor de dureza de 525 HV e melhor resistência à corrosão foi na condição austenitizada a 1100°C por 120 minutos seguido de têmpera e revenido a 200°C por 60 minutos. Nessa condição foi verificado uma distribuição de cromo mais homogênea na matriz em comparação as outras amostras. Isso permitiu um melhor comportamento da camada passiva no aço.

Palavras-chave: aço inoxidável martensítico EN 1.4116, tratamento térmico, dureza, resistência à corrosão.

ABSTRACT

Martensitic stainless steels (MSS) represent an important class of steels widely used in various industries, such as aerospace, petrochemicals, cutlery and so forth, due to their excellent properties including high mechanical and corrosion resistance. Studies show that austenitizing treatment causes contradictory results on the mechanical properties and corrosion resistance of MSS steels. Thus, this present work aimed to evaluate the influence of the austenitizing parameters on hardness and corrosion resistance of the martensitic stainless steel EN 1.4116 which is mainly utilized in the cutlery industry after quenching and tempering processes. At first, the microstructural characterization was carried out, followed by the hardness analysis and then, electrochemical tests of open circuit potential and cyclic polarization were used to assess the corrosion resistance. The ideal result, in other words, with great hardness values to 525 HV and corrosion resistance, was obtained under the following condition: austenitizing treatment performed at 1100°C for 120 minutes and subsequent quenching and tempering at 200°C for 60 minutes. This was because a more homogeneous chromium distribution in the matrix was verified under such condition. Hence, it allowed a better behavior of the passive layer on this steel.

Keywords: martensitic stainless steel EN 1.4116, heat treatment, hardness, corrosion resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desenho esquemático da regeneração da camada passiva, Alcântara, 2021.	6
Figura 2: Diagrama de Schaeffler, Kown-Yeong Lee et al, 2003 apud Correio et al, 2018.	7
Figura 3: Diagrama de fases, sistema Fe-Cr onde α : ferrita, γ : austenita, σ : Fe Cr, $\alpha+\sigma$: ferrita + Fe Cr, Guimarães et al., 2010.	8
Figura 4: Matriz de aço inoxidável martensítico (Dureza Rockwell C = 41 HRC), ASM Metals Handbook, vol. 9, 2004.	11
Figura 5: Célula CFC antes (esquerda) e após a deformação da rede de austenita para martensita, célula TCC (direita), adaptado de Silva, 2005.	14
Figura 6: Diagrama de transformação isotérmica para processo de têmpera genérico, adaptado de Callister, 2019.	18
Figura 7: Efeito da presença de carbono e nitrogênio na faixa austenítica de ligas Fe-Cr, Kwietniewski, 2014.	20
Figura 8: Representação do fenômeno de sensitização do aço em razão da formação de carboneto, Landolt, 2007.	24
Figura 9: Processo auto catalítico genérico em solução aquosa aerada contendo NaCl, Assumpção, 2013.	26
Figura 10: Esquema básico de pilha eletroquímica, Gentil (1996).	28
Figura 11: Curva de polarização cíclica para um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto, E^* : potencial de corrosão, $E_{prot 1}$ e 2 : potencial de proteção, E_{pite} : potencial de pite, Δ_{rev} : densidade de corrente de reversão, Magnabosco (adaptado), 2001.	31
Figura 12: Representação esquemática das curvas de Tafel, Higes e Lorente (adaptado), 2004.	34
Figura 13: Fluxograma representativo das atividades desenvolvidas na pesquisa, a autora.	36
Figura 14: Célula eletroquímica utilizada no ensaio de corrosão, a autora.	43
Figura 15: Micrografias (MO) do aço EN 1.4116 sem emprego de tratamentos térmicos, (a) aumento de 50 vezes e (b) 100 vezes, a autora.	46
Figura 16: Simulação das principais fases constituintes do aço EN 1.4116 em função da temperatura onde FCC_A1 e FCC_A1#2: austenita, BCC_A2 e BCC_A2#2: ferrita, a autora.	48
Figura 17: Micrografia (MO) das amostras austenitizadas a 1000°C por 30 min (a) e 1100°C por 120 min, onde se observam ripas de martensita (mais escuro) e austenita retida (em branco) (b), a autora.	49
Figura 18: Micrografia (MO) das amostras austenitizadas à 1000°C, (a) 60 min e (b) 120 min, a autora.	50
Figura 19: Micrografias (MO) das amostras austenitizadas à 1050°C, (a) por 30 min e (b) por 60 min, a autora.	50

Figura 20: Micrografia (MO) das amostras austenitizadas a 1050°C por 120 min e temperadas com presença de ripas martensíticas, (a) aumento de 50x e (b) aumento de 100x, a autora.....	51
Figura 21: Micrografia (MO) das amostras austenitizadas à 1100°C, por (a) 30 min e (b) 120 min, a autora.	51
Figura 22: Gráfico da dureza do aço EN 1.4116 após austenitização e têmpera, a autora.	52
Figura 23: Micrografias (MO) das amostras com presença de trincas ocorridas após têmpera em água, (a) 1050°C, 120 min e aumento de 50 vezes e (b) 1100°C, 60 min aumento de 50 vezes, a autora.	53
Figura 24: Gráfico da dureza do aço EN 1.4116 após austenitização, têmpera e revenimento em 200°C por 60 min, a autora.....	54
Figura 25: Micrografias (MO) das amostras austenitizadas à 1000°C e revenidas a 200°C por 1 hora, por (a) 30 min e (b) 60 min, mostrando a presença de carbonetos, a autora.	55
Figura 26: Pontos de medição de EDS na amostra austenitizadas a 1000°C por 120 min e revenida a 200°C por 60 min, a autora.	56
Figura 27: Espectro da microanálise em EDS da composição química do carboneto incluído na amostra austenitizada a 1000°C, temperada e revenida a 200°C por 60 min (a) e em sua vizinhança próxima (b), a autora.	56
Figura 28: Gráfico da dureza do aço EN 1.4116 após austenitização, têmpera e revenimento em 300°C por 60 min, a autora.....	58
Figura 29: Gráfico da dureza do aço EN 1.4116 após austenitização, têmpera e revenimento em 400°C por 60 min, a autora.....	58
Figura 30: Austenita retida em branco e ripas de martensita na matriz da amostra em micrografia (MO) em (a) e carbonetos dispersos em fotomicrografia (MEV) em (b) austenitizada a 1100°C por 120 min, temperada e revenida à 400°C por 60 min, a autora.	59
Figura 31: Potencial em circuito aberto vs. Tempo em NaCl 1 mol/L a 25°C das amostras temperadas e como recebida, a autora.	60
Figura 32: Gráfico OCP das amostras austenitizadas nas três temperaturas por 120 min, temperadas e revenidas a 300°C por 60 min, a autora.	61
Figura 33: Potencial de circuito aberto para o aço EN 1.4116 nas diferentes condições de tratamentos térmicos, a autora.....	62
Figura 34: Curvas de polarização do aço EN 1.4116, em azul sentido anódico e em vermelho sentido catódico (a) para amostra como recebida, (b) austenitizada a 1000°C por 120 min e temperada e (c) austenitizada a 1000°C por 120 min, temperada e revenida a 200°C por 60 min. Formação de oscilações da corrente nas três condições, a autora.	64
Figura 35: Fotomicrografia (MEV) de amostra austenitizada a 1100°C – 120 min temperada e revenida a 200°C por 60 min, com intensa presença de pites, a autora.	65
Figura 36: Pite em sua profundidade em fotomicrografia (MEV) de amostra austenitizada a 1000°C por 120 min e temperada, a autora.	66
Figura 37: Redução da espessura do filme passivo, local de possível formação de pite na amostra austenitizada a 1000°C por 120 min e revenida a 200°C por 60 min, a autora.	67

Figura 38: Curva potencial vs. tempo para o aço EN 1.4116 – eletrólito 0,01 mol/L NaCl, a autora.	73
Figura 39: Curvas do ensaio de polarização em eletrólito 0,01 mol/L de NaCl, a autora.	75
Figura 40: Presença de carbonetos dispersos em toda matriz, fotomicrografia (MEV) em (a) aumento de 1000x e (b) aumento de 2000x, amostra austenitizada a 1100°C por 120 min, temperada e revenida a 400°C por 60 min, a autora. ..	76
Figura 41: Pontos de medição de EDS na amostra austenitizadas a 1100°C por 120 min e revenida a 400°C por 60 minutos, a autora.	77
Figura 42: Corrosão uniforme em fotomicrografia (MEV) de amostra austenitizada a 1100°C por 120 min, temperada e revenida a 200°C por 60 min, a autora.	79
Figura 43: Pontos de medição de EDS na amostra austenitizadas a 1100°C por 120 min e revenida a 200°C por 60 minutos, a autora.	79
Figura 44: Fotomicrografia (MEV) destacando corrosão por pites na amostra austenitizada a 1100°C por 120 min, temperada e revenida a (a) 300°C por 60 min e (b) 400°C por 60 min, a autora.	80
Figura 45: Pontos de medição de EDS na amostra austenitizadas a 1100°C por 120 min e revenida a 300°C por 60 minutos, a autora.	81
Figura 46: Diagrama de fração mássica de cromo dissolvido na austenita retida em função da temperatura, a autora.	82
Figura 47: Corrosão por pites, amostra austenitizada a 1100°C por 120 min, temperada e revenida a 300°C por 60 min, a autora.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais aços inoxidáveis martensíticos: composição básica e aplicações, Callister, 2019; adaptado de Aperam, 2015.	13
Tabela 2- Nomenclatura e composição química do aço inoxidável martensítico (% em peso) EN 1.4116 (P 498 V) produzido pela Aperam South América, Aperam, 2020.....	35
Tabela 3- Condições empregadas para tratamento térmico de têmpera, a autora.	38
Tabela 4 - Condições empregadas para o tratamento térmico de revenimento, a autora.	38
Tabela 5- Condições empregadas nos ensaios eletroquímicos, a autora.	42
Tabela 6- Parâmetros utilizados no ensaio de corrosão eletroquímica, a autora.	44
Tabela 7- Valor médio de dureza Vickers do aço em seu estado inicial, a autora.	46
Tabela 8- Dureza HV das amostras austenitizadas e temperadas, a autora. ..	48
Tabela 9 - Dureza HV das amostras austenitizadas, temperadas e revenidas a 200°C por 60 min, a autora.	54
Tabela 10 - Composição química do carboneto incluso na amostra austenitizadas à 1000°C por 120 min e revenida à 200°C por 60 min, a autora.	55
Tabela 11 - Dureza HV das amostras austenitizadas, temperadas e revenidas a 300°C por 60 min, a autora.	57
Tabela 12 - Dureza HV das amostras austenitizadas, temperadas e revenidas a 400°C por 60 min, a autora.	58
Tabela 13 - Resistência a corrosão por pite, a autora.	69
Tabela 14 - Análise compilada das fotomicrografias obtidas através de MEV após o ensaio de corrosão com concentração 1 mol/L de NaCl, a autora.	70
Tabela 15 - Resultados dos ensaios de potencial em circuito aberto em solução 0,01 mol/L de NaCl, a autora.....	72
Tabela 16 - Resultados dos ensaios eletroquímicos em solução 0,01 mol/L de NaCl, a autora.	74

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivos Gerais	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3. JUSTIFICATIVA	4
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4.1 Aços Inoxidáveis	5
4.1.2 Classificação dos aços inoxidáveis	9
4.1.2.1 Aço Inoxidável Austenítico	9
4.1.2.2 Aço Inoxidável Duplex	10
4.1.2.3 Aço Inoxidável Ferrítico	10
4.1.2.4 Aço Inoxidável Martensítico	11
4.1.2.4.1 Principais microconstituintes dos aços inoxidáveis martensíticos	15
4.2.1 Têmpera	17
4.2.2 Revenimento	20
4.2.2.1 Fragilização do revenido	21
4.3 Corrosão em aços inoxidáveis martensíticos	22
4.3.1 Tipos de corrosão segundo a morfologia	23
4.3.1.1 Corrosão sob tensão	23
4.3.1.2 Corrosão por frestas	23
4.3.1.3 Corrosão intergranular	24
4.3.1.4 Corrosão por pite	25
3.3.2 Tipos de corrosão segundo o meio	27
3.3.2.1 Corrosão química	27
3.3.2.2 Corrosão eletroquímica	28
3.3.3 Ensaio de Corrosão	29
3.3.3.1 Curva de Polarização Cíclica	30
3.3.3.2 Ensaio de potencial de circuito aberto	32

3.3.3.3 Curva de Tafel.....	32
5. MATERIAIS E MÉTODOS	35
5.1 Material.....	35
5.2 Descrição do trabalho desenvolvido	36
5.2.1 Preparação dos Corpos de Prova.....	36
5.2.2 Tratamentos Térmicos	37
5.2.2.1 Têmpera	37
5.2.2.2 Revenimento	38
5.2.3 Preparação metalográfica	39
5.2.4 Caracterização Microestrutural	40
5.2.5 Caracterização Mecânica.....	40
5.2.5.1 Ensaio de dureza	40
5.2.5.2 Ensaio de corrosão	41
5.2.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	44
5.2.5.4 Microanálise EDS.....	45
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
6.1 Caracterização mecânica e microestrutural do aço EN 1.4116 no estado inicial.....	46
6.3 Caracterização mecânica e microestrutural do aço EN 1.4116 após realização de têmpera e revenimentos.....	53
6.3 Ensaios Eletroquímicos.....	59
6.3.1 – Ensaios com eletrólito 1 mol/L de NaCl.....	60
6.3.1.1 - Ensaios de polarização em circuito aberto – eletrólito de alta concentração.....	60
6.3.1.2 – Ensaio de polarização – eletrólito de alta concentração	63
6.3.2.1 Ensaios de polarização em circuito aberto – eletrólito de baixa concentração	72
6.3.2.2 Ensaio de polarização – eletrólito de baixa concentração.....	74
7. CONCLUSÕES	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis representam uma classe importante de ligas, sendo sua aplicabilidade considerada ampla, compreendendo desde utensílios domésticos até componentes de aeronaves espaciais. A partir de sua descoberta, em 1912 aproximadamente, muitas pesquisas acerca de modificações microestruturais, de propriedades mecânicas e físicas vem sendo desenvolvidas com o objetivo de melhorar suas características, tais como: resistência mecânica, à corrosão e ao desgaste, melhora na soldabilidade, entre outros. (MARIANO, MUROLO, 2006).

Em razão da sua composição, os aços inoxidáveis podem ser classificados em: austenítico, ferrítico, duplex e martensítico sendo este último objeto de estudo deste trabalho, o EN 1.4116. Os aços martensíticos apresentam cromo e carbono em porcentagem mais expressiva na composição, normalmente entre 12 e 17% de Cr e 0,1 a 1 % de C, podendo conter outros elementos na composição como o níquel, manganês, silício, enxofre e fósforo. Tal material apresenta alta dureza e resistência mecânica, ao desgaste e a corrosão sendo comumente empregado onde há necessidade de bom desempenho mecânico. (DALMAU, RICHARD, MUNOZ, 2018).

Os tratamentos térmicos exercem uma influência importante, uma vez que através deste é possível modificar a microestrutura e por consequência as propriedades físicas e mecânicas do material. Em destaque a têmpera, que exerce grande interferência na austenita retida em conjunto com a matriz martensítica. Além disto, a influência dos tratamentos térmicos nos parâmetros de corrosão apresenta resultados mais satisfatórios quando comparada a interferência dos elementos químicos que compõem a liga (MAGALHÃES et al, 2014, BABUTZKA, HEYN E ROSEMANN, 2018).

Tem-se observado estudos sobre a influência de tratamentos térmicos no aço EN 1.4116, porém de forma isolada, como em Leite (2015) onde foi realizada uma pesquisa sobre a influência da têmpera e do revenimento no EN 1.4116, demonstrando resultados positivos na propriedade da dureza através da caracterização mecânica acerca da dureza Vickers, bem como foi realizada a

caracterização microestrutural. A amostra que foi austenitizada à 1050°C apresentou aumento na dureza, elevando-a de 254 HV para 653 ± 8 HV após revenimento à 100°C utilizando o ar como meio de resfriamento.

Em Babutzka, Heyn e Rosemann (2018) foi realizado um processo completo de tratamento térmico, consistindo em tratamento de austenitização, têmpera e revenimento, analisando posteriormente a microestrutura, dureza e resistência à corrosão do mesmo aço. Os melhores resultados foram encontrados nos seguintes parâmetros: austenitização entre 1050° e 1100°C com pelo menos 10 minutos de duração, resfriamento em água com taxa elevada de resfriamento ($> 100 \text{ K s}^{-1}$) e revenimento abaixo de 300°C tanto quanto a dureza, aumentando-a, quanto na avaliação de resistência à corrosão.

Propõem-se através deste trabalho realizar a austenitização em diferentes faixas de temperatura e tempo a fim de analisar a forma como os tratamentos de têmpera em água seguido de revenimento, exercem influência sobre a microestrutura do aço EN 1.4116, bem como na dureza e nas propriedades de resistência à corrosão. Foram empregados ensaios de dureza Vickers na avaliação da propriedade de dureza e ensaios eletroquímicos de polarização em circuito aberto e polarização cíclica utilizando eletrólito composto de NaCl para analisar a densidade de corrente de corrosão do material após os tratamentos mencionados, além da técnica EDS na investigação de depleção de cromo na matriz, que afeta diretamente na resistência à corrosão do material.

Apointa-se como uma das relevâncias para a realização deste trabalho a baixa discussão sobre este aço em relação as alterações provocadas na estrutura pelos tratamentos térmicos, na característica mecânica de dureza e resistência à corrosão.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo geral deste trabalho foi analisar os efeitos de alterações nos parâmetros microestruturais, de dureza e corrosão afetados pela realização de austenitização, têmpera em água seguido pelo revenimento com resfriamento em ar forçado em um aço inoxidável martensítico EN 1.4116.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Analisar a influência dos tratamentos de têmpera em água e revenimento na microestrutura desenvolvida, considerando a presença de martensita, austenita retida, segregação de cromo e carbonetos diversos;
- Medir a composição química em locais específicos da amostra a fim de verificar se houve segregação de cromo;
- Observar os efeitos na propriedade mecânica de dureza e na corrosão devido às diferentes temperaturas empregadas nos tratamentos acima citados;

3. JUSTIFICATIVA

Estudos relacionados à análise da influência de tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão têm sido realizados no aço EN 1.4116, embora pesquisas relacionadas a outros aços inoxidáveis martensíticos, como o 410 e 420 sejam mais expressivas em razão da sua ampla utilização, desde materiais cirúrgicos até componentes da indústria aeroespacial e petroquímica. Há referências na literatura que demonstram a influência positiva, aumentando os parâmetros de dureza e resistência a corrosão nesses aços quando submetidos aos tratamentos citados, e através desta pesquisa, busca-se analisar se o mesmo efeito será encontrado para o aço EN 1.4116, no que diz respeito à propriedade mecânica de dureza e resistência a corrosão.

Poucos estudos exploram as modificações que podem ser promovidas no aço EN 1.4116 através de tratamentos térmicos, como em Babutzka, Heyn e Rosemann (2018) e Leite (2015), porém os resultados são limitados às temperaturas empregadas em tais pesquisas. Este estudo tem como objetivo analisar os efeitos da austenitização, têmpera e revenimento nas propriedades mencionadas, a fim de promover uma discussão se tais podem apresentar melhores parâmetros para o emprego deste aço.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis representam uma importante classe de materiais devido as excelentes propriedades mecânicas e de resistência a corrosão que possuem. Essas propriedades possibilitam o emprego em diversas áreas como utensílios domésticos, indústria petroquímica, componentes de aeronaves espaciais entre outros, sendo indispensáveis para a evolução tecnológica durante o século passado (MARIANO, MUROLO,2006, SHINO,2020).

Os aços inoxidáveis são descritos como ligas de ferro-carbono com no mínimo 12% de cromo, responsável por dar a estes materiais a característica de resistência à corrosão, principal e mais importante propriedade, possibilitando seu emprego em meios onde a maioria dos outros materiais falham. Além dos elementos citados, a adição de outros como o níquel, vanádio, molibdênio, titânio, nióbio, silício e manganês na matriz de composição propiciam a sua classificação em diferentes classes, além de conferir certas propriedades a esse material tais quais resistência à corrosão e mecânica, soldabilidade, tenacidade entre outras (COSTA, 2017).

Em relação as propriedades destes materiais, a presença do cromo em sua composição é responsável pela formação de uma película superficial não porosa que adere ao material, chamada de película passiva, conferindo elevada resistência à corrosão. Esta película pode ser descrita como um filme de óxido/hidróxido rico em cromo justificado pela elevada afinidade deste com o oxigênio presente no ambiente e se forma de maneira natural na superfície destes aços. A camada passiva é extremamente fina, de aproximadamente 1 a 5 nanômetros de espessura, e tem como característica ser autorregenerativa, isto é, uma vez que haja dano a esta camada, o oxigênio presente no meio se combina ao cromo da superfície, restaurando-a, conforme descreve a Figura 1 (MAGALHÃES, 2017, COSTA, 2017).

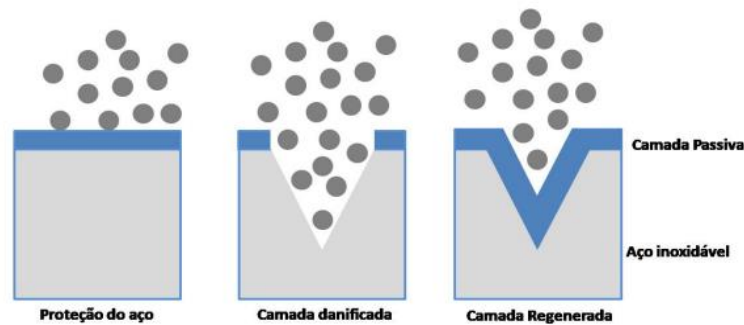


Figura 1: Desenho esquemático da regeneração da camada passiva, Alcântara, 2021.

A resistência do filme passivo de óxido Cr_2O_3 depende da composição do aço e também do meio ao qual este é exposto. Sob a ação de íons agressivos, como o íon cloreto, Cl^- , há quebra local da passividade, em geral em locais onde há heterogeneidade na liga, o que causa a corrosão por pites (PARDO, et al. 2008). Esta agressividade é justificada pelo pequeno tamanho destes íons, pela forte natureza aniônica ácida e por sua alta difusividade, permitindo que este penetre na camada passiva, sob efeito de um campo elétrico. Para manter a neutralidade elétrica e a hidrólise de produtos de corrosão há migração de íons de cloreto, e a hidrólise de produtos de corrosão dentro dos pites causa acidificação, o que impede a repassivação. Uma vez que o nível de acidez acelera a taxa de dissolução dentro do pite este mecanismo é chamado de auto catalítico (MAGDY et.al, 2009).

Alguns elementos que compõem esta liga, como o carbono, são pouco solúveis na fase ferrítica, ou ferro α , originando soluções sólidas com o ferro e como consequência, gerando ligas com boa resistência à ductilidade, tração e tenacidade (SOUSA, 2015).

Analisando sob a óptica da metalurgia, os elementos de liga possuem diferentes influências nos aços inoxidáveis. Basicamente existem dois grupos de elementos de ligas, que são agrupados em razão do potencial de estabilização de fases em termos de cromo e níquel equivalente, conforme descrevem as equações 1 e 2. O primeiro é composto por cromo, silício, molibdênio, titânio e nióbio, responsáveis por estabilizarem a fase ferrita, localizado no eixo das abcissas e o segundo composto por níquel, carbono, nitrogênio e manganês, estabilizadores da fase austenita. Partindo deste agrupamento foi então

construído o diagrama de Schaeffler, relacionando a microestrutura e a composição química de um aço inoxidável (Figura 2) (LUIZ *et.al.*, 2020).

$$\%Cr_{eq} = \%Cr + 2,0\% Si + 1,5\% Mo + 5\% V + 5,5\% Al + 1,75\% Nb + 1,5\% Ti + 0,74\%W \quad (1)$$

$$\%Ni_{eq} = \% Ni + 0,5 \% Mn + 0,3 \% Cu + 25\% N + 30\% C \quad (2)$$

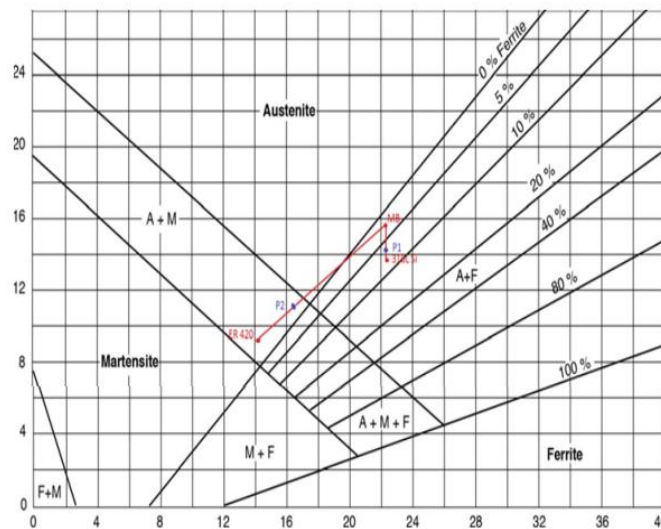


Figura 2: Diagrama de Schaeffler, Kown-Yeong Lee et al, 2003 apud Correio et al, 2018.

Analisando o gráfico, observa-se a presença de três regiões distintas que correspondem as fases austenita, ferrita e martensita, além de regiões com a formação de duas ou três fases, atribuindo aos aços inoxidáveis propriedades específicas que variam de acordo com a composição química de cada um deles bem como das características de cada fase.

Segundo Silva (2010) os diferentes tipos de aços inoxidáveis e suas propriedades são caracterizados pelos diferentes elementos químicos que compõem as ligas. Destaca-se a influência dos seguintes elementos de liga dos aços inoxidáveis:

- Cromo: trata-se de um elemento estabilizador de ferrita de grande importância na liga. Para a formação da película passiva, responsável pela resistência à corrosão, é necessário um teor mínimo de 10,5% de cromo, sendo sua formação proporcional a presença deste elemento. Além dessa característica, outra pode ser atribuída a presença do cromo que é a capacidade de influenciar na formação da ferrita, uma vez que promove a estrutura cúbica

de corpo centrado (CCC) do ferro. Para a formação da estrutura austenítica ou duplex é necessário a presença de níquel na composição (IMOA, 2009). Em diferentes concentrações e temperaturas pode produzir consideráveis variações no diagrama de fases ferro-cromo (Figura 3).

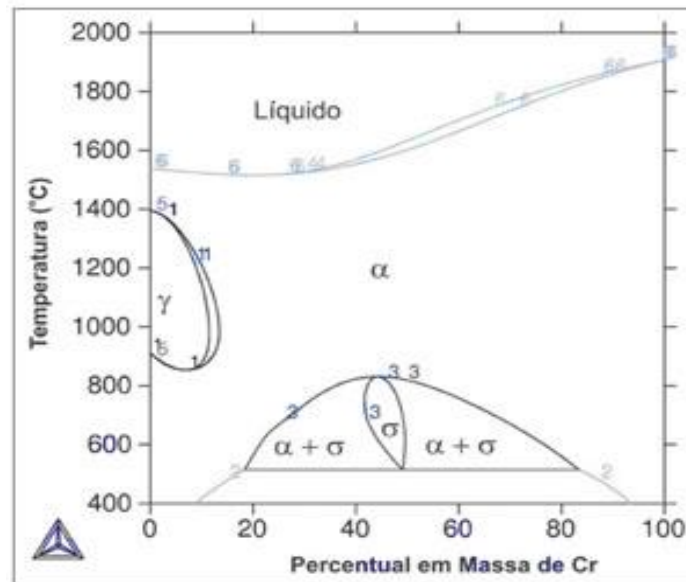


Figura 3: Diagrama de fases, sistema Fe-Cr onde α : ferrita, γ : austenita, σ : Fe Cr, $\alpha + \sigma$: ferrita + Fe Cr, Guimarães et al., 2010.

- Níquel: é responsável por estabilizar a austenita, promovendo a transformação da estrutura cristalina de cúbica de corpo centrado (CCC), fase ferrítica, para cúbica de face centrada (CFC), fase austenítica. Eleva a resistência à corrosão, facilitando a passivação em certos meios ambientes não oxidantes e a resistência ao choque (IMOA, 2009, VILLAMIL et.al, 2002 apud Corrêa, 2015).
- Nitrogênio: assim como o níquel, é um elemento estabilizador de austenita e eleva a temperatura de formação de austenita a partir da ferrita. Tem a propriedade de aumentar a resistência à corrosão e mecânica além da tenacidade dos aços inoxidáveis (TSENG, LIOU E TSAI, 2003).
- Manganês: retarda as transformações e estabiliza a austenita. Quando em concentrações elevadas, aumenta a capacidade de endurecimento, a resistência e a resiliência (SOUZA, 2014).
- Molibdênio: responsável por melhorar as propriedades de resistência a fluência e à corrosão, particularmente em meios ácidos. Não deve ser adicionado

em teores elevados uma vez que aumentam a tendência de formação de fases intermetálicas prejudiciais. Quando associado ao cromo contribui na estabilização da película passiva, sobretudo na presença de cloretos (CAVALI, 2013).

- Nióbio: aumenta resistência ao desgaste e corrosão.
- Silício (entre 0,5 e 5%): é um elemento estabilizador de ferrita, por solução sólida é o que mais influência na resistência mecânica desses aços.
- Tungstênio (até 1,2%): melhora a resistência à corrosão.

4.1.2 Classificação dos aços inoxidáveis

São classificados em razão de sua microestrutura como ferrítico, austenítico, duplex ou martensítico (GUPTA e BIRBILIS, 2015).

4.1.2.1 Aço Inoxidável Austenítico

É considerada a maior família entre os aços inoxidáveis e sua produção representa dois terços da produção deste tipo de aços. Sua microestrutura característica é austenítica baseada no sistema ternário Fe-Ni-Cr. Seus principais constituintes são o ferro, o carbono com concentração entre 0,03 – 0,15% e o cromo com cerca de 13% em peso na composição. Este último garante a formação de óxido de cromo em sua superfície, proporcionando a ausência de manchas, ferrugem e resistência à corrosão em ambientes químicos aquosos ou corrosivos. Apresentam estrutura cristalina do tipo cúbico de face centrada (CFC) até mesmo em temperatura ambiente, onde a presença de níquel, nitrogênio, carbono e manganês contribui para a estabilização de austenita. (ALOMARI, 2021).

Por apresentarem altas taxas de encruamento possuem consideráveis taxas de resistência mecânica, alta tenacidade, boas condições de soldabilidade e conformação a frio conferindo facilidade em serem cortados, dobrados e estampados. Entre os aços inoxidáveis estes são os mais resistentes a corrosão (SIMÕES, CASTRO, ANDRADE, 2010).

4.1.2.2 Aço Inoxidável Duplex

São aços compostos pelas fases austenítica e ferrítica e apresentam como características elevada capacidade de resistência mecânica e à corrosão. Esta liga é baseada no sistema Fe-Cr-Ni onde a composição química aliada ao processamento termomecânico confere uma microestrutura bifásica de ferrita e austenita em proporções aproximadas resultantes de solubilização entre 1020°C e 1100°C e posteriormente submetida a resfriamento brusco, assegurando que o aço permaneça inteiramente duplex, sem apresentar fases secundárias precipitadas (ASTM A790,2008).

De acordo com Solomon *et al.* (1983) esses aços apresentam em sua composição de 20 a 30% de cromo, 5 a 10% de níquel, teores de carbono abaixo de 0,03%, e também podem apresentar em sua composição outros elementos como nitrogênio, molibdênio, tungstênio e cobre.

Os aços inoxidáveis duplex apresentam como características alta resistência mecânica, aproximadamente o dobro dos aços inoxidáveis austeníticos, possuem propriedades magnéticas em razão da ferrita, alta resistência ao trincamento por corrosão sob tensão e solubilidade maior a dos aços inoxidáveis ferríticos (GIRALDO,2001; CHARLES, 1994).

4.1.2.3 Aço Inoxidável Ferrítico

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam fase ferrítica, uma solução sólida de carbono em ferro α e se cristalizam em um sistema cúbico de corpo centrado (CCC). Esses aços podem conter em sua liga elementos como cromo em concentração entre 12 e 30%, alumínio, nióbio, molibdênio e titânio. Apresentam baixa ductilidade e soldabilidade e por isso são menos empregados quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos (CAETANO, 2016).

Este tipo de aço não é endurecível através de tratamentos térmicos, sendo utilizado em seu estado recozido, e apresenta estrutura formada por matriz ferrítica com carbonetos globulares de cromo. Apresentam melhor usinabilidade e resistência à corrosão quando comparados aos aços martensíticos, boas propriedades físicas, mecânicas e magnéticas (CAVALLI,2013).

4.1.2.4 Aço Inoxidável Martensítico

Os aços inoxidáveis martensíticos apresentam de 12 a 15% de cromo em sua composição além de outros elementos como molibdênio, entre 0,2 e 1%, níquel, carbono entre 0,1 e 1%, entre outros. Apresentam propriedades como resistência ao desgaste, à corrosão, à fluência além de boa tenacidade. A presença do cromo é responsável pela formação de um fino filme de óxido de cromo na superfície, o que dá características de resistência à corrosão neste tipo de aço inoxidável (DUTTA, 2018).

Devido à concentração de ferro em sua composição, esses aços podem, através do tratamento térmico de têmpera, utilizando como meio de resfriamento o óleo ou ar, serem endurecidos em temperaturas a partir de 1000°C, devendo ser submetidos ao recozimento na faixa de 300° a 750°C. De acordo com Oliveira (2016) subsequente a um resfriamento rápido após a manutenção em alta temperatura, este material apresenta uma estrutura caracterizada por alta dureza e fragilidade, chamada então de martensita mostrada na Figura 4.



Figura 4: Matriz de aço inoxidável martensítico (Dureza Rockwell C = 41 HRC), ASM Metals Handbook, vol. 9, 2004.

Em razão do alto teor de carbono e baixo teor de cromo a resistência a corrosão é reduzida quando comparada as outras classes de aços inoxidáveis, além disso, tais concentrações também tornam seu custo mais baixo. Desde o desenvolvimento de sua classe básica, a classe 410, em 1913, são aplicados em

instrumentos cirúrgicos, molas, equipamentos de turbinas e de indústria petroquímica entre outras aplicações (BHADESHIA E HONEYCOMBE, 2017).

De acordo com Garrison (2001) existem 3 tipos de aços martensíticos. O primeiro abrange os aços que contêm carbono e são reforçados pela precipitação de carbonetos de ferro quando revenidos em baixa temperatura ou pela precipitação de carbonetos de liga quando sujeitos ao revenimento em temperaturas maiores, pelo chamado endurecimento secundário. O segundo grupo compreende os aços com menor quantidade de carbono na matriz, fortalecidos através da precipitação de partículas de cobre ou intermetálicas no processo de revenimento, e por fim o terceiro tipo são os fortalecidos por precipitação de carbonetos ou intermetálicos. Os três tipos apresentam teores elevados de cromo e elementos de liga que possibilitam a austenitização em temperatura elevada que permite a formação da martensita em quase todo o volume do aço após a têmpera com pequenas quantidades de austenita retida.

Conforme citado anteriormente, os aços inoxidáveis martensíticos apresentam além da adição de cromo e níquel em sua composição, outros elementos químicos. Esta adição tem como finalidade aprimorar propriedades específicas como por exemplo, a adição de molibdênio e níquel aumenta a resistência por corrosão por pites, enquanto incluir cobre influencia de forma positiva na usinabilidade e na resistência à corrosão de alguns reagentes, como o ácido sulfúrico. Cabe ressaltar que a adição mais significativa desta composição é a do elemento cromo pois quando esse entra em contato com o oxigênio, presente na atmosfera, há então a formação do conhecido filme passivo. Trata-se de uma película de óxido de cromo formada na superfície deste aço. Em geral, outros elementos como os relacionados acima, também podem propiciar esta passividade. Outra influência do cromo neste sistema é a redução do campo de estabilidade da austenita, o que resulta na formação de carbonetos ligados ao elemento citado. (DALMAU, RICHARD, MUNOZ, 2018; LAROSA, 2005).

Em geral a aplicação típica do aço martensítico se dá pela necessidade da combinação de dureza com resistência a corrosão. A Tabela 1 apresenta os principais aços inoxidáveis martensíticos e suas aplicações.

Tabela 1- Principais aços inoxidáveis martensíticos: composição básica e aplicações, Callister, 2019; adaptado de Aperam, 2015.

Tipo de Aço	Composição Básica (em %)			Aplicação
	C	Cr	Demais	
420	≥ 0,15	12/14	-	Instrumentos cirúrgicos e cutelaria em geral, macais de esferas, parafusos e peças para motores a jato
410	≤ 0,15	11,5/ 13,5	-	Lâminas de turbinas forjadas ou usinadas em tesouras, instrumentos de medida e componentes da indústria petroquímica
420 F	≥ 0,15	12/ 14	S ≥ 0,15	Facas de mesa e cutelaria em geral.
440 A	0,60/ 0,75	16/ 18	Mo ≤ 0,75	Instrumentos odontológicos, cirúrgicos, esferas, bocais e válvulas.
440 B	0,75/ 0,95	16/ 18	Mo ≤ 0,75	Instrumentos odontológicos, cirúrgicos, esferas, bocais e válvulas.
440 C	0,95/ 1,2	16/ 18	Mo ≤ 0,75	Instrumentos odontológicos, cirúrgicos, esferas, bocais e válvulas.
EN 1.4116	0,45/ 0,55	14,4/ 15	V 0,10/ 0,20	Cutelaria profissional

Em relação à estrutura cristalina, Laughlin e Hono (2015) consideram a martensita como uma solução sólida supersaturada de carbono em ferro, onde em ligas que apresentam baixa temperatura de formação de martensita ou uma concentração elevada de carbono, os átomos deste tendem a se ordenar de forma que sua estrutura cristalina evolua de cúbica de corpo centrado, na forma

de ferrita, para cúbica de face centrada quando atinge a temperatura de austenitização e posteriormente através de resfriamento rápido se transforma em tetragonal de corpo centrado como martensita. Cabe observar na Figura 5, a tetragonalidade, que pode ser mensurada em relação aos eixos aumenta proporcionalmente com o teor de carbono da liga, o que permite concluir que, quando este teor é zero, a estrutura formada é a cúbica de corpo centrado, não apresentando distorção na malha.

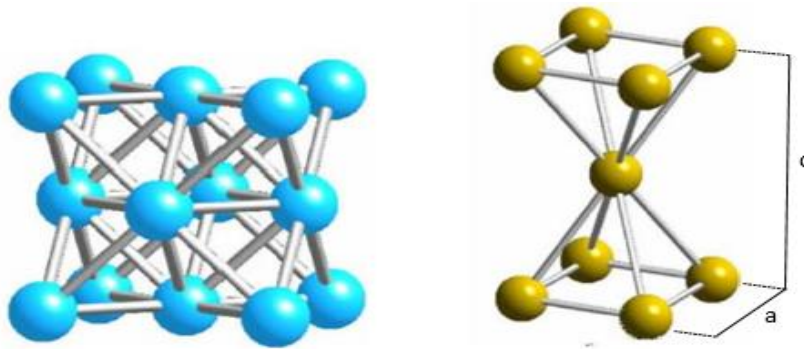


Figura 5: Célula CFC antes (esquerda) e após a deformação da rede de austenita para martensita, célula TCC (direita), adaptado de Silva, 2005.

Conforme mencionado, esta microestrutura é obtida através do resfriamento rápido da austenita, resultado de uma transformação adifusional, e é considerada uma fase metaestável, ou seja, apresenta uma taxa de equilíbrio extremamente lenta, em que o mesmo não pode ser alcançado e onde o material permanece em pequenas e constantes modificações, porém tidas como imperceptíveis. Sua formação está ligada ao tratamento térmico de têmpera, que visa transformar austenita em martensita, onde ocorre a movimentação dos átomos até a transformação da estrutura cristalina, no caso da martensita, a formação da estrutura tetragonal de corpo centrado, solução sólida supersaturada em carbono, que ocupam os interstícios octaédricos da rede cristalina juntamente com o Fe α (Callister, 2019).

A tetragonalidade da martensita pode ser medida através do quociente c/a entre os eixos, onde a e c correspondem às dimensões do reticulado conforme pode ser observado na Figura 5:

$$\frac{c}{a} = 1 + 0,045 \% p \quad (3)$$

A tetragonalidade aumenta em razão do aumento do teor de carbono contido no reticulado, e %p representa a porcentagem em peso deste elemento. Através da equação 3 subentende-se que para quotas de porcentagem de carbono iguais a zero, a estrutura percebida será a cúbica de corpo centrado (CCC), sem qualquer interferência de distorção no reticulado.

4.1.2.4.1 Principais microconstituintes dos aços inoxidáveis martensíticos

De acordo com Rodrigues et al. (2004), os aços inoxidáveis martensíticos apresentam em sua microestrutura martensita com precipitados, austenita retida e/ou ferrita delta.

A martensita é a principal fase deste tipo de aço, pois é resultado da maioria dos tratamentos térmicos. A martensita é formada a partir de ligas ferro-carbono e aços inoxidáveis são submetidos a austenitização e logo em seguida resfriados, completando o processo de têmpera. Trata-se de uma estrutura monofásica, porém quando o resfriamento não é realizado de forma correta a estrutura martensítica formada apresenta também a austenita retida, o que interfere na dureza. A principal característica mecânica quando há presença de martensita é a alta dureza e é classificada como uma fase metaestável e adifusional, pois não ocorre em equilíbrio (SOUSA, 2015).

Para Carrouge (2002), a austenita retida, presente nos aços inoxidáveis martensíticos, pode ser proveniente de dois processos distintos. O primeiro deles diz respeito a adição de elementos substitucionais que tem como consequência reduzir a temperatura de início da transformação martensítica, M_s , e quando se resfriam no campo austenítico podem ocasionar em uma incompleta transformação martensítica. O segundo processo é aquele em que a austenita é retida na microestrutura como resultado de um recozimento intercrítico, quando realizado a temperaturas superiores à do início de formação da austenita, e seu volume é dependente das condições empregadas no tratamento térmico.

Em relação ao carboneto $M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$), trata-se do carboneto mais frequente em aços inoxidáveis, apresenta estrutura CFC podendo ser formado em temperaturas que variam na faixa de 500°C a 950°C. A cinética da transformação para a formação deste carboneto se baseia na composição

química da matriz, e também depende da condição inicial e de sítios de precipitação. Além do cromo, outros elementos podem formar este carboneto, como o ferro, formando o $(Cr, Fe)_{23}C_6$ e a presença do molibdênio, no $(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$. A precipitação ocorre geralmente em torno dos contornos de grãos e nas discordâncias no interior destes, o que interfere na sensitização ou na corrosão intergranular, além de interferir na ductilidade e tenacidade dos aços inoxidáveis martensíticos, diminuindo tais propriedades (PECKNER; BERNSTEIN, 1977 apud HERNÁNDEZ, 2016).

Precipitados diversos também são formados durante o processo de têmpera, caracterizados como partículas duras e de alta resistência ao desgaste. Classificam-se em carbonetos primários, com aproximadamente 40 micrômetros de diâmetro, podendo migrar ou mudar de forma em razão do tratamento térmico, influenciando nas propriedades do aço. O outro tipo de carboneto gerado é o chamado secundário com diâmetro de aproximadamente 0,5 micrômetro, porém estes são formados durante o processo de laminação neste tipo de aço. Sua importância se dá uma vez que em quantidades moderadas, proporcionam ao aço resistência ao desgaste e à abrasão (SOUSA, 2015).

Os carbonetos do tipo η (Eta) merecem destaque pois estão relacionados ao aumento da resistência ao desgaste. Meng *et. al.* (1994) cita o Fe_2C como principal responsável por esta propriedade e possuem estrutura ortorrômbica. O mesmo autor ainda cita que a formação deste carboneto ocorre com a expansão e contração de átomos de ferro ou substitucionais, gerando deslocamento dos átomos de carbono em razão da deformação da rede cristalina resultante da têmpera e do tratamento criogênico.

Xu *et al.* (2007) discorrem que a presença dos elementos molibdênio e cromo na matriz dos aços inoxidáveis podem contribuir para a formação da fase χ (chi - $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$), com estrutura CCC, apresentando-se após o tratamento térmico e presente próxima aos contornos de grãos e discordâncias dentro da matriz. A precipitação dessa fase em tais locais induz na diminuição da quantidade de cromo que pode ocasionar na corrosão intergranular. A formação desta fase também está ligada a diminuição de propriedades como o limite de elasticidade, tenacidade e ductilidade do material.

4.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

4.2.1 Têmpera

O tratamento térmico de têmpera pode ser definido, de acordo com Da Maia, Futami e De Oliveira (2019), como um resfriamento rápido ao qual um aço é submetido quando o mesmo está acima da temperatura crítica, ou seja, acima da temperatura de austenitização.

Os meios utilizados para o resfriamento podem ser água pura, óleo (com ou sem aditivo), água com sais, gases diversos (como o hélio, argônio, nitrogênio, etc.) ou ainda em solução aquosa de polímero. A forma como o aço é resfriado determina a taxa de resfriamento desse e as transformações na estrutura cristalina final. Obtém-se uma estrutura de elevada dureza e resistência mecânica, uma vez que durante o processo ocorre a transformação da austenita em martensita, sendo considerada a essência deste processo de tratamento térmico (POLLETO,2014).

Conforme mencionado, a modificação mais considerável obtida pelo processo de têmpera é a alta dureza proveniente da estrutura da martensita. A dureza obtida no final desse processo de tratamento térmico se dá em razão da dissolução quase que instantânea do carbono em ferro gama, onde tais átomos são dispostos entre os átomos de ferro, ocupando os espaços internos das redes cristalinas de face centrada. Os átomos de carbono não têm capacidade de ocupar esses espaços sem que por consequência não produzam uma distorção em tais estruturas, o que por fim ocasiona em uma notável deformação no reticulado.

O processo de têmpera pode ser explicado através da Figura 6 que ilustra esse tratamento térmico de uma forma genérica, mas para cada aço e sua composição específica haverá um gráfico característico para descrever a taxa de resfriamento específica. A reta em vermelho exemplifica qual deve ser a taxa de resfriamento necessária para a formação de martensita sem que ocorra a precipitação de outras fases durante o processo. A quantidade de austenita retida está relacionada com a capacidade de se atingir a temperatura final de transformação martensítica, M_f , se a taxa de resfriamento for muito lenta,

necessariamente outras fases irão se formar, com a difusão do carbono, e as propriedades desejadas não serão alcançadas (POLETTI, 2014).

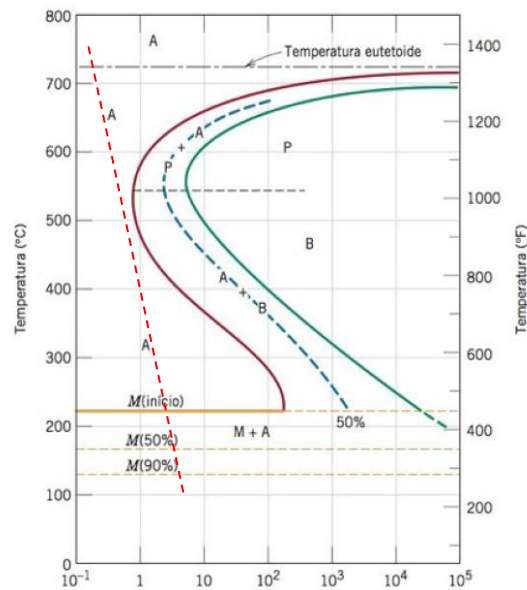


Figura 6: Diagrama de transformação isotérmica para processo de têmpera genérico, adaptado de Callister, 2019.

A austenita, ao ser resfriada em uma temperatura onde já não se apresenta estável faz com que o ferro gama se transforme em alfa, e então o carbono é expulso da solução sólida. O carbono, agora não pertencente à solução sólida, se harmoniza aos átomos de ferro, formando Fe_3C que apresenta reticulado complexo com características de dureza alta em razão dos escassos planos de escorregamento.

Outro fato a se observar durante o processo de resfriamento da têmpera consiste no aumento da taxa de velocidade de resfriamento, onde em níveis elevados impede a expulsão dos átomos de carbono da solução sólida. Forma-se então uma solução sólida supersaturada de carbono em ferro alfa, obtendo-se então a martensita, que apresenta distorção do reticulado cúbico centrado em razão da supersaturação mencionada, conferindo um alto valor de dureza a este constituinte. Sua estrutura é do tipo tetragonal de corpo centrado, apresentando supersaturação de átomos de carbono bem como partículas de carboneto dispersas, ocasionando em elevado grau de micro tensões internas (Chiaverini, 2008).

Por fim, pode-se condensar o processo de têmpera em uma transformação de austenita em solução sólida para martensita em solução em uma nova fase, ocorrendo uma deformação na rede cristalina da austenita. Esta deformação gera expansão de volume dessa rede, além de cisalhamento, o que faz a transformação martensítica ser conhecida por na verdade uma transformação de cisalhamento sem difusão sendo de caráter cristalográfico, pois ocorre uma deformação na rede da austenita. A amplitude da transformação da austenita em martensita está diretamente ligada à temperatura de resfriamento.

Outro ponto importante a ser levado em consideração em relação a têmpera em aços é sobre a taxa de resfriamento da austenita aquecida, uma vez que essa deve ser suficientemente rápida a fim de evitar outras transformações no estado sólido como a formação de ferrita e perlita, devendo essa taxa de resfriamento ser consideravelmente elevada para os aços carbono simples, porém, para aços que contém em sua matriz de composição grandes concentrações de solutos estabilizadores de austenita, a taxa deve ser lenta. (BHADESHIA E HONEYCOMBE, 2017).

Quando empregado nos aços inoxidáveis martensíticos, esses devem ser austenitizados em temperaturas elevadas, na faixa de 925°C a 1070°C a fim de que haja completa dissolução dos carbonetos e seja obtida ao final do processo de austenitização uma austenita uniforme (COLPAERT, 2008).

Conforme Kwietniewski (2014), deve-se observar o balanço de teor de cromo na matriz dos aços inoxidáveis martensíticos a fim de garantir a viabilidade deste tratamento térmico bem como a característica de resistência à corrosão e a austenitização completa durante o aquecimento, na faixa austenítica, observada no diagrama de fases onde a microestrutura se apresenta austenítica. Tal faixa no sistema Fe-Cr pode ser expandida pela presença de carbono e nitrogênio na composição, ambos responsáveis pela estabilização da austenita. Quanto maiores forem os teores destes elementos na matriz, maiores serão as concentrações de cromo na matriz final dos aços inoxidáveis martensíticos, observado na Figura 7.

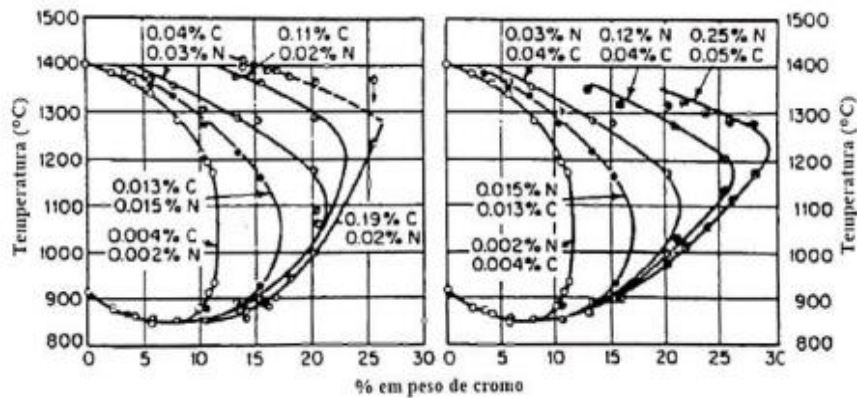


Figura 7: Efeito da presença de carbono e nitrogênio na faixa austenítica de ligas Fe-Cr, Kwietniewski, 2014.

4.2.2 Revenimento

O tratamento térmico de revenimento, empregado após a têmpera, tem por finalidade aliviar as microtensões internas provocadas durante este processo. Além disso, é capaz de produzir um fenômeno conhecido como endurecimento secundário, responsável por dar as características de elevada dureza aos aços por transformar a martensita oriunda da têmpera em martensita revenida, transformação da austenita retida em martensita durante o processo de resfriamento deste tratamento térmico e da intensa precipitação de carbonetos finamente dispersos na estrutura (Corrêa et al, 2017).

No tratamento de revenimento o aço é aquecido de forma uniforme até uma temperatura inferior à eutetóide devendo-se manter nessa temperatura até se obter a equalização de temperatura em todo o material, e em seguida, ocorre o resfriamento até a temperatura ambiente (Bertini e Fontanari, 1999).

Lima (2006) afirma que o revenimento reduz a fragilidade do aço o que provoca o aumento da tenacidade. A fragilidade em microestruturas martensíticas ocorre em razão de diferentes fatores, entre eles pode-se citar a distorção da rede cristalina ocasionada pelo aprisionamento de átomos de carbono nos sítios octaédricos da estrutura martensítica, a formação de carbonetos no tratamento térmico de têmpera, realizado anteriormente ao revenimento, as tensões residuais provenientes deste tratamento, e a segregação de átomos de impurezas nos contornos dos grãos da austenita.

Os objetivos da realização do tratamento térmico de revenimento são: obtenção de propriedades mecânicas específicas tais qual o aumento da ductilidade, tenacidade e resistência ao choque, a correção da dureza e da fragilidade do material e o alívio das tensões internas. Para um aço temperado emprega-se usualmente a faixa de temperatura entre 175°C e 705°C, abaixo da temperatura crítica, e após atingida a temperatura escolhida, o material é então mantido durante um intervalo de tempo para que ocorram as transformações necessárias na microestrutura que atendam aos objetivos desejados através do emprego deste tratamento (CHIAVERINI,2008; WISTI et al., 1991).

Os principais processos que ocorrem no revenimento de aços inoxidáveis martensíticos é a recristalização e a precipitação, amplamente estudados. Entre a faixa de 100-250°C a formação de um carboneto de transição ocorre enquanto o teor de carbono diminui na estrutura martensítica, entre 200-300°C a austenita retida se transforma em ferrita e cementita e no carboneto M_3C . Entre 250 e 700°C ocorre a precipitação do carboneto, geralmente o Fe_3C . A precipitação deste carboneto leva a diminuição da resistência à corrosão. Muitos outros processos são ativados termicamente nesta etapa como a recuperação, a recristalização e o crescimento de grãos. Outro estágio de transformações ocorre quando há presença de cromo, molibdênio e tungstênio na matriz na faixa de 500-700°C, a cementita se dissolve e são substituídas por carbonetos de liga mais estáveis e mais finos, que pode levar ao aumento da dureza através do chamado endurecimento secundário (SPEICH E LESLIE, 1972; WINSTON, 2011).

4.2.2.1 Fragilização do revenido

Os aços revenidos podem apresentar diferentes tipos de fragilização. Trata-se de um problema associado aos aços de ligas temperadas que são aquecidas ou resfriadas de forma lenta por uma faixa crítica de temperatura, provocando a diminuição da tenacidade, geralmente em temperaturas entre 300°C e 600°C (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1990, p. 1629).

Este fenômeno é observado pelo aumento na temperatura de transição frágil – dúctil e pode ser detectado por ensaios de impacto. Sua ocorrência está

associada à falha intercrystalina ao longo do contorno de grão austenítico prévio. (Hertzberg, 1996).

Chiaverini (2008) discorre que um aço quando é revenido entre 260° e 315° C este apresentará baixa resistência ao choque, em que nesta faixa ocorre a fragilização do revenido. Além da faixa mencionada, entre 450 e 600° C também há ocorrência de fragilização para as ligas que apresentam níquel e cromo em sua composição. Quando se há necessidade de têmpera na faixa de 230° e 350°C a adição de elementos como molibdênio e silício tende a evitar a fragilização. Para revenimentos acima de 500°C é aconselhado o resfriamento em água, a fim de se evitar a ocorrência deste fenômeno.

Dieter (1981) menciona que a ocorrência da fragilização pode ser determinada através da mensuração da temperatura de transição, utilizando-se um ensaio de impacto para tal. Observando a fratura gerada neste ensaio, quando o aço é fragilizado ao revenido, essa se apresenta de forma intergranular e ocorre propagação da fratura ao longo dos contornos de grãos da austenita. A fragilização ao revenido está ligada a diminuição da tenacidade em aços quando estes são submetidos ao aquecimento ou resfriamento lento na faixa de 430° e 590°C. Outros autores mencionam faixas diferentes para tal situação, como Krauss, entre 375° e 575°, enquanto para Leslie está compreendida entre 350° e 600° C.

4.3 Corrosão em aços inoxidáveis martensíticos

A corrosão pode ser definida de uma forma genérica como um ataque e consequente deterioração de um material metálico por ação do meio ao qual está inserido. Em geral, ocorre em razão de uma ação que pode ser tanto química como eletroquímica do ambiente, aquoso e agressivo ou líquidos ionicamente condutores, ao qual o material está inserido, podendo ainda ser associada a esforços mecânicos (SOUZA E PEREIRA,2020).

Em geral a corrosão é uma reação na qual há transferência de elétrons de um material para outro, e os metais têm tendência a ceder elétrons na região anódica. De uma forma genérica, o processo corrosivo em materiais metálicos

pode ser descrito através da equação 4, que mostra uma reação anódica (ASM, 1996):



Assumpção (2013) descreve que a corrosão pode ser classificada de duas formas, em razão de como se manifesta, como: uniforme e localizada. A corrosão uniforme ou generalizada gera perda uniforme de material pois atinge a superfície do material como um todo. De outro lado, a corrosão localizada ocorre em um ponto do material, em locais preferenciais, não ocorrendo grande perda de massa pelo material.

O processo de corrosão pode ser classificado de acordo com a morfologia e de acordo com o meio.

4.3.1 Tipos de corrosão segundo a morfologia

Os principais tipos de corrosão que ocorrem nos aços inoxidáveis são: corrosão por pite, por frestas, intergranular e sob tensão. Neste trabalho a corrosão por pite será mais discutida, uma vez que está relacionada ao ensaio de corrosão realizado nesta pesquisa.

4.3.1.1 Corrosão sob tensão

Ballesteros, Ponciano e De Souza (2010) descrevem que esta corrosão ocorre quando um material em um ambiente corrosivo é submetido a esforços de tração, podendo estes serem aplicados ou residuais. Em geral, formam-se trincas transgranulares ou intergranulares, e sua propagação é lenta, porém podem ocasionar na ruptura do material quando atingem níveis críticos.

4.3.1.2 Corrosão por frestas

A corrosão por frestas é um tipo de corrosão localizada que ocorre de forma mais usual em regiões espaçadas, dando origem a frestas que expõem áreas metálicas ao meio corrosivo. A área exposta varia de acordo com a

geometria e estrutura, como por exemplo flanges, conexões e placas unidas por rebites ou parafusos. Há nesses espaços entre as peças uma grande concentração de oxigênio o que possibilita que as regiões externas as frestas passem a atuar como cátodos, enquanto as regiões internas agem como ânodos (PINHEIRO,2020).

4.3.1.3 Corrosão intergranular

Silva e Ribas (2020) descrevem a corrosão intergranular como um processo entre os grãos da rede cristalina do material metálico, cujo resultado é a perda de propriedades mecânicas e a tendência em fraturar quando o material é solicitado por esforços mecânicos, tendo-se então a corrosão sob tensão fraturante.

Nos aços inoxidáveis martensíticos está associada a sensibilização decorrente de diferentes processos que ocorrem na faixa de temperatura entre 500°C e 650°C, em que ocorre a precipitação de carbonetos, como o $Cr_{23}C_6$, com elevado teor de cromo nas ripas de martensita. O carbono é difundido para o interior dos grãos à medida que a difusão dos átomos de cromo se faz na direção dos contornos. Na faixa de temperatura mencionada acima, o $Cr_{23}C_6$ se torna insolúvel, se precipitando na solução sólida, diminuindo sua concentração. As áreas em torno dos contornos (Figura 8) se tornam empobrecidas de cromo e passível de ataque corrosivo, de propagação de fissuras e perda de massa, uma vez que ocorre o destacamento do grão (CHUDZICKI; HORN; TSAI, 1994).

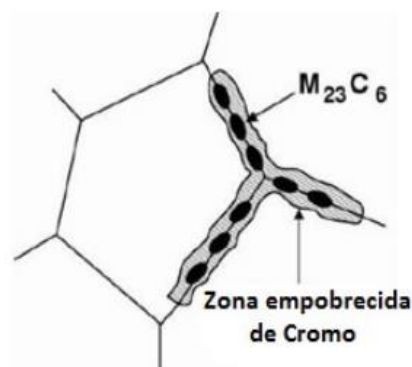


Figura 8: Representação do fenômeno de sensibilização do aço em razão da formação de carboneto, Landolt, 2007.

4.3.1.4 Corrosão por pite

Trata-se do processo de corrosão localizada mais comum. Os pites podem ser descritos como cavidades com fundo angular, e de forma generalizada, as dimensões de profundidade são mais elevadas do que o diâmetro pois o meio agressivo rompe a camada passiva, formando essas cavidades de direção perpendicular a superfície, características deste tipo de corrosão. É de difícil detecção por ser pontual uma vez que é um ataque corrosivo altamente localizado na superfície do material. Ocorre em pontos em que há maior quantidade de defeitos como interfaces, contornos de grão, inclusões, discordâncias, arranhões e variações na composição (PICON et al., 2010).

A corrosão por pite se inicia a partir do rompimento da camada passiva e da formação de uma célula eletrolítica no mesmo local. Um ciclo de degradação e regeneração da camada passiva é gerado, onde o metal atua como cátodo e a superfície do material como ânodo, em um processo auto catalítico (Figura 9) e respeitando as seguintes condições: presença de íons agressivos, presença de defeitos na superfície do metal e a capacidade de sobrelevar o potencial de corrosão (ASSUMPSÃO, 2013). O mecanismo desta corrosão está associado a oxidação que ocorre no interior da cavidade em concomitância com as reações de redução que intercorrem na superfície do material. Com a propagação da cavidade, a solução presente em seu interior se torna cada vez mais ácida, concentrada e densa. O íon de cloreto, Cl^- é tratado com o principal agente formador de pites, porém outros íons halogenetos tais como o Br^- , I^- , F^- , além do tiosulfato $S_2O_3^{2-}$. Outro fator relacionado a formação de pites é a presença de inclusões do tipo MnS (SILVA, 2009).

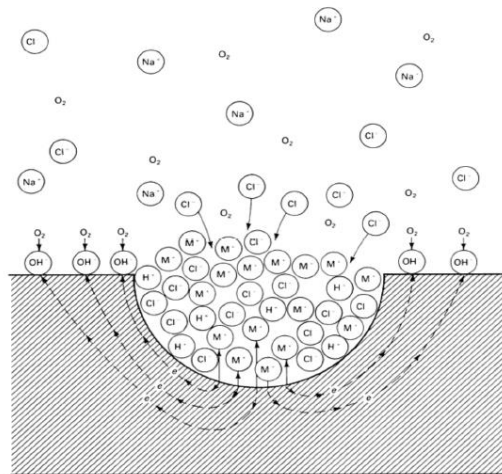


Figura 9: Processo auto catalítico genérico em solução aquosa aerada contendo NaCl, Assumpção,2013.

A diferença do potencial hidrogeniônico (pH) entre a região adjacente e o interior do pite está diretamente ligada à sua propagação. A equação 4 descreve o que ocorre no interior do pite torna o meio ácido, com pH em torno de 2, e a reação catódica que ocorre na região adjacente ao pite, descrita pela equação 5, o pH é considerado neutro. Para contrabalancear e tornar a solução em eletroneutralidade há migração do íon Cl^- , compensando então a alta concentração de M^{n+} . Quando ocorre em presença de água, a espécie é hidrolisada conforme descrito pela equação 6, o que faz com que o pH no interior do pite seja reduzido. Uma vez que o oxigênio dissolvido é consumido através desta reação, ocasiona a redução do potencial local, o que favorece a propagação da cavidade do pite para o interior do material (ASM, 2004).



Burstein et al. (2004) descreve a corrosão por pites em 4 etapas:

1ª etapa: ocorre a nucleação do pite, relaciona-se com a migração do íon cloreto da solução para a interface da camada passiva, sua observação através de microscopia é difícil.

2ª etapa: há nucleação do pite embrionário quando o íon cloreto rompe a camada passiva. Pode ocorrer repassivação do metal de forma instantânea ou então a propagação do pite com a solução sólida presente em seu interior.

3ª etapa: formação de um pite metaestável, caso a célula oclusa se forme ou haja corrente suficiente. Da mesma forma, pode ocorrer repassivação do pite metaestável se não houver controle de difusão no interior da cavidade a fim de possibilitar sua autossustentação, em razão da geometria ou em função das características do eletrólito. Caso o pite metaestável cresça de forma a sustentar um processo auto catalítico, resulta na formação então de um pite estável. O potencial de pites, E_p , mensura o potencial de formação deste pite estável.

4ª etapa: crescimento do pite estável em função de sua cinética.

3.3.2 Tipos de corrosão segundo o meio

Segundo o meio, a corrosão pode ser classificada entre química e eletroquímica. No presente trabalho será abordada especificamente a corrosão eletroquímica, empregada nos ensaios de avaliação a resistência à corrosão do aço EN 1.4116.

3.3.2.1 Corrosão química

Trata-se de um processo que ocorre sem presença de água, em temperaturas altas onde há interação direta entre o metal e o meio. A temperatura elevada é necessária para a ocorrência deste tipo de corrosão, uma vez que ela fornece a energia para a reação. Ocorrem geralmente em equipamentos que trabalham em altas temperaturas, como em fornos e caldeiras por exemplo. Os produtos deste tipo de corrosão são oriundos da difusão no estado sólido, através do deslocamento dos ânions no meio corrosivo, como o O^{2-} e cátions do metal como o Fe^{2+} formados pela ação da temperatura. Este deslocamento pode ser tanto dos ânions no sentido do metal, tanto dos cátions no sentido do meio, ou ainda, de forma simultânea. A difusão catiônica, com deslocamento dos cátions para o meio, é mais frequente, uma vez que os íons

metálicos geralmente são menores que os ânions, o que torna a passagem destes pela rede cristalina do óxido mais provável, uma vez que é mais fácil de ocorrer (NUNES, 2007; GENTIL, 2006)

3.3.2.2 Corrosão eletroquímica

Grande parte dos processos de corrosão tem origem eletroquímica, e apresentam como principal característica a necessidade da presença de um eletrólito para ocorrer. Uma vez atendida esta condição, nota-se a intercorrência de duas ou mais reações químicas que se iniciam de forma espontânea, uma com natureza anódica enquanto a outra apresenta natureza catódica. A primeira delas é observada no componente onde há reação de oxidação, enquanto a segunda é verificada no componente onde há reação de redução (RÉGIS JUNIOR, 2011).

De acordo com Gemelli (2001) o processo de corrosão eletroquímico pode ser representado por uma pilha eletroquímica, composta de dois eletrodos que são ligados por um circuito metálico externo com presença do eletrólito. A Figura 10 representa o esquema básico de uma pilha eletroquímica.

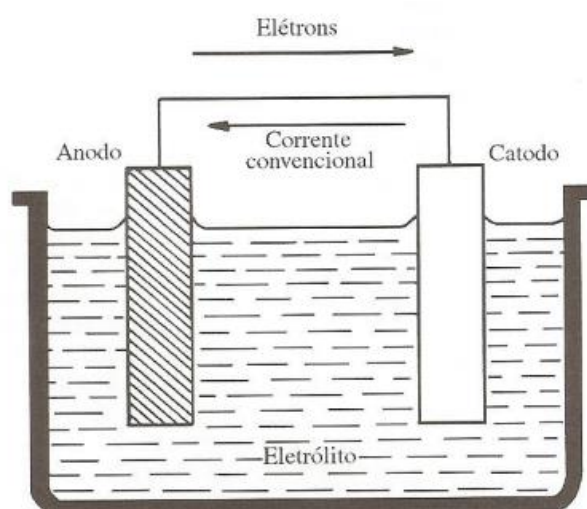


Figura 10: Esquema básico de pilha eletroquímica, Gentil (1996).

Os seguintes componentes podem ser descritos, segundo Gentil (1996):

- Ânodo: eletrodo onde ocorre a reação de oxidação e fornece os íons metálicos positivos que são doados ao eletrólito. Observa-se a reação de dissolução do metal, representada pela reação: $M_{(s)} \rightarrow M^{n+} + n e^{-}$;
- Cátodo: eletrodo onde ocorre a reação de redução, capta a corrente elétrica transportada através do eletrólito. As reações catódicas são classificadas de acordo com a natureza do meio corrosivo, podendo ser:
 - Meio ácido aerado: $2H^{+} + \frac{1}{2}O + 2e^{-} \rightarrow H_2O$
 - Meio básico aerado: $H_2O + \frac{1}{2}O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}$
 - Meio ácido não aerado: $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$
 - Meio básico não aerado (neutro): $2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2OH^{-}$
- Eletrólito: solução que contém íons livres responsáveis pelo transporte da corrente elétrica do ânodo para o cátodo;
- Circuito metálico: conexões elétricas que permitem a transferência de elétrons entre ânodo e cátodo.

Ressalta-se o significado dos termos aerados onde há introdução de teores de oxigênio no eletrólito geralmente por ar comprimido sendo borbulhado no meio e não aerado para os ensaios em que se considera o oxigênio dissolvido naturalmente no eletrólito, ou seja, considera-se o teor de oxigênio presente na água de forma natural.

3.3.3 Ensaio de Corrosão

A eletroquímica é considerada a ciência que busca estudar as principais interferências geradas pela transferência de cargas elétricas de uma fase para outra, com foco na observação da superfície do material, em particular naquelas resultantes das propriedades elétricas da interfase. As técnicas eletroquímicas são muito utilizadas em estudos fundamentais de corrosão pois oferecem uma gama de ferramentas utilizadas em pesquisas relacionadas aos mecanismos de corrosão bem como fornecem dados relacionados a cinética das reações de corrosão de forma rápida quando comparadas as técnicas tradicionais,

fornecendo apoio na obtenção de dados como taxas de corrosão de metais em meios pré-determinados, avaliação de eficiência de meios inibidores de corrosão, entre outras informações (GONÇALVES, 2019).

3.3.3.1 Curva de Polarização Cíclica

Essas curvas são utilizadas na avaliação da tendência que um material pode vir a apresentar quando sofre ataques localizados através da formação de pites. Para a realização do ensaio de polarização eletroquímica é necessário um potenciostato. O princípio do ensaio é baseado no levantamento de uma curva de polarização do metal imerso em uma solução, denominada eletrólito, na direção anódica partindo de um potencial pré-determinado de corrosão (E_{corr}), também chamado de potencial de circuito aberto ou em potencial menor, situado na região onde há predominância das reações catódicas, e de uma velocidade de varredura padronizada para o ensaio (WOLYNEC, 2013).

A Figura 11 mostra de forma genérica alguns parâmetros eletroquímicos que podem ser extraídos através da curva de polarização obtida através do ensaio de polarização cíclica bem como indicar as regiões onde pode haver incidência ou não de pites.

A curva de polarização obtida através do potenciostato é representada pelo diagrama de potencial de eletrodo (E) em função da densidade da corrente (i) através da imposição ao eletrodo de um potencial inicial em relação ao eletrodo de referência e também mensura a corrente de polarização. A densidade da corrente pode ser determinada através da divisão da corrente gerada pela área da amostra que é exposta a solução e as reações.

O ensaio é considerado cíclico quando o potencial é aumentado de maneira contínua até um valor específico de densidade da corrente, onde então ocorre a inversão no sentido de varredura, até retornar ao potencial inicial. A Figura 11 representa uma curva de polarização típica para o aço inoxidável em solução contendo íons cloreto (ASTM, 1998).

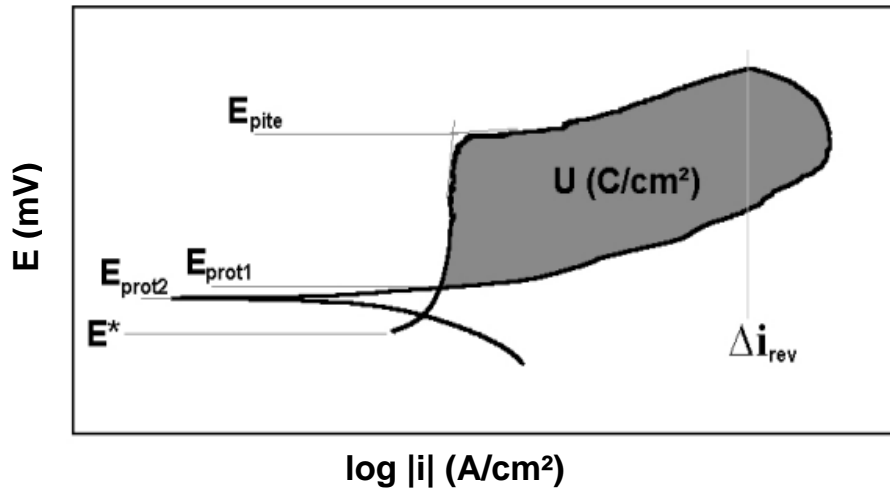


Figura 11: Curva de polarização cíclica para um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto, E^* : potencial de corrosão, $E_{\text{prot 1 e 2}}$: potencial de proteção, E_{pite} : potencial de pite, Δi_{rev} : densidade de corrente de reversão, Magnabosco (adaptado), 2001.

O potencial de pite, E_{pite} , representa a resistência do material ao início da formação de pites, acima deste ponto há quebra do filme passivo que protege o material. Trata-se do limite de potencial e acima deste valor ocorre o início da formação do pite. Quanto maior for o valor deste potencial, maior será a resistência do material a formação de pites. No momento em que este potencial é superado, significa que pites foram formados no material e estão crescendo, indicado pelo aumento crescente da densidade da corrente. Quando a densidade de corrente de reversão Δi_{rev} é alcançada, que indica a maior penetração em profundidade ou alargamento do pite, ou ainda a maior formação de pites no material ocorre a inversão da varredura de potencial para o então sentido catódico. No momento em que há o cruzamento descendente com a curva original tem-se $E_{\text{prot 1}}$, potencial de proteção, e abaixo deste ponto não há possibilidade de quebra da película passiva ou ainda de não ocorrer sua regeneração, então abaixo deste ponto o material encontra-se protegido para a corrosão por pites. Alguns autores como KELLY (IN: BABOIAN,1995) citam como potencial de proteção o potencial abaixo de $E_{\text{prot 1}}$, ocorrendo a reversão de correntes para então valores catódicos, representado por $E_{\text{prot 2}}$, que apresenta as mesmas características de impossibilidade de quebra da película passiva e a de não regeneração, impedindo a corrosão por pites. Entre a reversão da varredura de potencial e $E_{\text{prot 1}}$ ocorre a repassivação dos pites que foram formados, então a área em destaque do gráfico representa o trabalho

elétrico (U) necessário para que haja a repassivação, impedindo o crescimento do pite. Quando maior for a área do trabalho elétrico menor é a resistência à propagação dos pites que foram formados (MAGNABOSCO, 2001).

3.3.3.2 Ensaio de potencial de circuito aberto

O potencial de corrosão de um material pode ser definido através da corrosão que este sofre quando em contato com um eletrólito de baixa resistividade elétrica. Quando este potencial é mensurado em relação a um eletrodo de referência denominam-se medidas de potencial de circuito aberto. No geral essas medições são realizadas a partir do potencial ao longo do tempo, principalmente nas fases iniciais dos ensaios de corrosão. No início dos registros observa-se que há uma elevação do potencial de corrosão. Com o decorrer do tempo do ensaio, nota-se uma queda dos valores registrados, podendo ser justificada pelas condições da superfície do material, além da ocorrência da dissolução da película de óxido que protege o material contra a corrosão. O comportamento contrário, ou seja um aumento dos valores de potencial com o decorrer do tempo, pode-se supor que há formação de película de óxido através de precipitação, protegendo o material da corrosão (WOLYNEC, 2013).

3.3.3.3 Curva de Tafel

O método de extrapolação de Tafel é usado para determinar a taxa de corrosão e seu princípio está baseado no fato de que para todos os casos para a região em torno do potencial de corrosão a curva experimental sobrepõe a curva de polarização real. A densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , é determinada pela interseção da reta do potencial de corrosão com a linha extrapolada que representam a região de Tafel, regiões lineares das curvas anódica e catódica como pode ser observado no esquema da Figura 12 (ASTM G 3, 1999; ASTM G 5; ASTM G 15, 2004; TAIT, 1994).

O ponto sinalizado por E_{corr} é chamado de potencial de corrosão, quanto mais este ponto é representado na região anódica, menor será a suscetibilidade do material corroer, ou seja, apresentará maior resistência. A densidade da

corrente i_{corr} e a taxa de corrosão são diretamente proporcionais, ou seja, quanto menor o valor de i_{corr} menor será a taxa de corrosão através da qual o material pode se deteriorar (MAGNABOSCO, 2001).

A curva de Tafel utiliza os dados obtidos através das curvas de polarização das reações anódicas e catódicas, plotadas em potencial (E) x log |corrente|. O valor do potencial de corrosão E_{corr} pode ser mensurado experimentalmente e pra um valor de E diferente de E_{corr} , o valor da corrente Δi , que é a diferença entre a densidade de corrente anódica i_a e a densidade de corrente catódica i_c . Partindo da condição de que a velocidade do processo é controlada pela cinética das reações é possível empregar a equação de Tafel a fim de se estabelecer a correlação entre corrente e potencial para um par de eletrodos (MORONA,2007).

- Reação catódica

$$\eta_c = E_c - E_c^e = -\left(\frac{RT}{\alpha_c n F}\right) \cdot \ln\left(\frac{i_c}{i_c^0}\right) \quad (7)$$

- Reação anódica

$$\eta_a = E_a - E_a^e = -\left(\frac{RT}{\alpha_a n F}\right) \cdot \ln\left(\frac{i_a}{i_a^0}\right) \quad (8)$$

Em que:

α_a, α_c : coeficiente de transferência de carga anódico, catódico, respectivamente;

E_a^e, E_c^e : potencial de equilíbrio dos processos anódico, catódico, respectivamente;

i_a, i_c : densidade de corrente do processo anódico, catódico, respectivamente;

i_a^0, i_c^0 : densidade de corrente de troca do processo anódico, catódico, respectivamente;

R: constante universal dos gases;

T: temperatura (K);

η_a, η_c : sobrepotencial anódico, catódico.

De acordo com Brett (1996) a partir do potencial de corrosão são realizadas duas varreduras, sendo uma em sentido anódico e outra em sentido catódico, porém as relações de Tafel são aplicáveis apenas em estudos de

corrosão uniforme e é uma ferramenta importante para a avaliação de parâmetros cinéticos de corrosão.

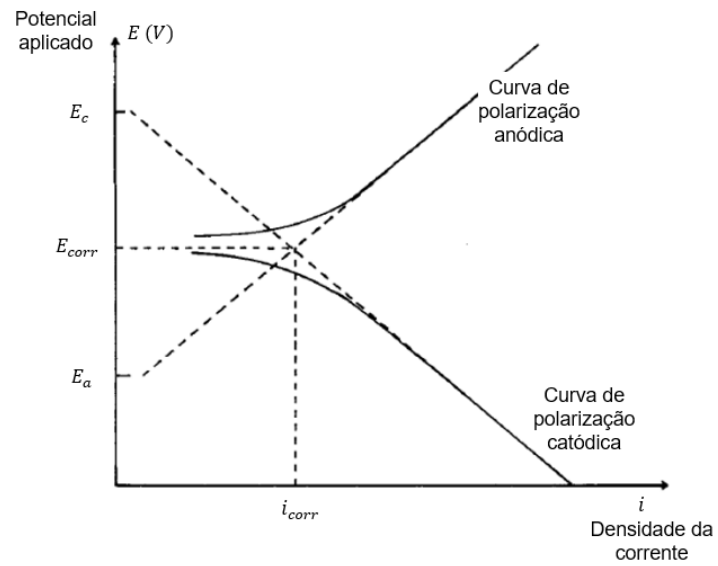


Figura 12: Representação esquemática das curvas de Tafel, Híjes e Lorente (adaptado), 2004.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Material

O material utilizado no desenvolvimento desta pesquisa foi o aço inoxidável EN 1.4116 doado pela Aperam South American, localizada na cidade de Timóteo, Minas Gerais. As amostras em chapas laminadas apresentavam inicialmente dimensões de 290 mm de comprimento por 210 mm de largura e espessura de 4 mm. A Tabela 2 apresenta a composição química deste aço, disponibilizada pelo fabricante.

Tabela 2- Nomenclatura e composição química do aço inoxidável martensítico (% em peso) EN 1.4116 (P 498 V) produzido pela Aperam South América, Aperam, 2020.

Elemento	Teor em %
C	0,421
Mn	0,3411
Si	0,4259
P	0,0172
S	0,0004
Cr	14,3698
Ni	0,1248
Mo	0,5217
Al	0,0017
Cu	0,0242
Co	0,0156
V	0,1047
Nb	0,0046
Ti	0,0138
Sn	0,0032
W	0,0194

O aço EN 1.4116 (P 498 V designação utilizada pela Aperam South América) é classificado como martensítico, apresentando aproximadamente 0,47% de teor de carbono em sua composição além de elementos químicos

como cromo, molibdênio, o que aumenta a resistência à corrosão e vanádio que influencia na tenacidade. De acordo com a produtora Aperam South América este tipo de aço geralmente é empregado em cutelaria profissional, como frigoríficos, abatedouros e açougues (APERAM, 2016).

5.2 Descrição do trabalho desenvolvido

A Figura 13 apresenta o fluxograma que descreve a parcela experimental desenvolvida. Esta consiste na preparação dos corpos de provas, do emprego de tratamentos térmicos e caracterização tanto da parte microestrutural bem como das propriedades mecânicas e de corrosão propostas para a realização desta pesquisa. Em seguida cada etapa é descrita de forma detalhada.

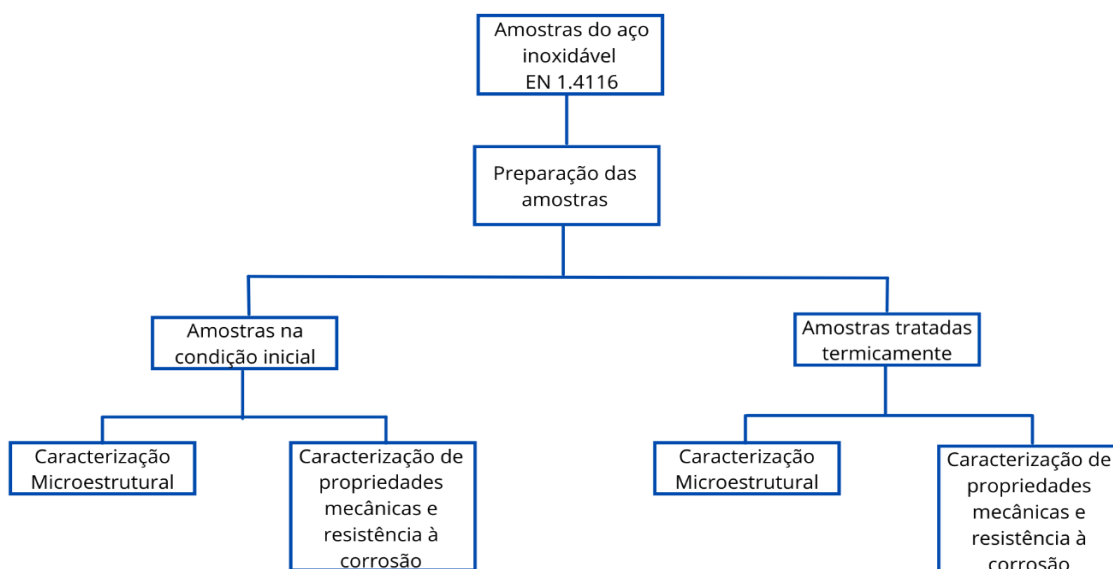


Figura 13: Fluxograma representativo das atividades desenvolvidas na pesquisa, a autora.

5.2.1 Preparação dos Corpos de Prova

A chapa, inicialmente com 290 mm x 210 mm x 4 mm de dimensão foi cortada em amostras menores em formato de linguetas com 60 mm x 13 mm x 4 mm utilizando a cortadora metalográfica da marca Buehler - modelo 112180 alocada no Laboratório de Caracterização Microestrutura da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda – EEIMVR – UFF. A partir das linguetas, foram produzidos os corpos de prova em sua dimensão final sendo

37 corpos com 13 x 5 x 4 mm e 37 corpos com 20mm x 20 mm x 4 mm, adequadas para o ensaio de corrosão. As amostras foram empregadas na caracterização inicial e submetidas aos tratamentos térmicos, totalizando 74 amostras divididas da seguinte forma: uma amostra de cada uma das dimensões mencionadas não foi empregada nos tratamentos térmicos a fim de manter suas condições e propriedades conservadas conforme recebida pela fabricante e as restantes foram divididas de acordo com os parâmetros de temperatura e tempo.

5.2.2 Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados nos corpos de prova anteriormente confeccionados. A austenitização foi realizada em um único forno vertical de resistência elétrica, da marca Brasimet, modelo K250N2, seguido de têmpera em água. O tratamento térmico de revenimento foi realizado em um forno elétrico, da marca Spencer, sendo o resfriamento das amostras realizado através de ar forçado.

As amostras foram envolvidas em arame de baixo teor de carbono para a realização de todos os tratamentos térmicos descritos, a fim de evitar interferência entre a temperatura das ferramentas utilizadas no manuseio de inserção e retirada das amostras dos meios aos quais estavam submetidos, sendo que o contato foi feito entre as ferramentas e o arame.

5.2.2.1 Têmpera

O tratamento térmico de têmpera foi realizado através de resfriamento brusco em água. Foram escolhidas três temperaturas de austenitização e três tempos distintos de encharque, apresentados na Tabela 3. Em Babutzka et al. (2018) são apresentados resultados satisfatórios em relação a dureza e corrosão para o mesmo aço com tempo de encharque menor nos tratamentos térmicos do que os proposto neste trabalho. Observou-se aumento da dureza e da resistência a corrosão para o tempo empregado, servindo de alicerce na investigação do emprego de temperaturas similares e tempos diferentes, buscando analisar como este pode exercer influência na dureza e resistência a corrosão.

Tabela 3- Condições empregadas para tratamento térmico de têmpera, a autora.

Aço	Temperatura de austenitização (°C)	Tempo de encharque (min)	Resfriamento
Aço Inoxidável Martensítico EN 1.4116	1000, 1050, 1100	30, 60, 120	Imersão em água

5.2.2.2 Revenimento

Usualmente após o tratamento térmico de têmpera, emprega-se o tratamento de revenimento com a finalidade de aliviar as tensões geradas no processo de têmpera, além de melhorias em propriedades como tenacidade e ductilidade. Observa-se na literatura, como em Colpaert (2008) que o aquecimento do aço na faixa entre 250°C e 650°C é suficiente para promover a solubilização de parte do carbono retido na estrutura da martensita. Em Babutzka (2018) investigou-se a influência de tratamentos térmicos em propriedades mecânicas e de resistência a corrosão no aço EN 1.4116, onde foi empregada a faixa de temperatura entre 200°C e 700°C, obtendo-se resultados positivos na melhoria dessas propriedades para o uso dessa faixa de temperatura de revenimento.

Para o tratamento de revenimento foram consideradas três temperaturas de encharque diferentes, porém todas com a mesma duração de 60 minutos. O resfriamento empregado consistiu em ar forçado. Todas as amostras foram submetidas a este tratamento, exceto as duas reservadas como recebida. A Tabela 4 descreve as condições.

Tabela 4 - Condições empregadas para o tratamento térmico de revenimento, a autora.

Aço	Temperatura de revenimento (°C)	Tempo de encharque (min)	Resfriamento
Aço Inoxidável Martensítico EN 1.4116	200, 300, 400	60	Ar forçado

5.2.3 Preparação metalográfica

A preparação das amostras foi realizada no laboratório de Metalografia e Microscopia Óptica – EEIMVR – UFF seguindo sua forma usual, consistindo em: embutimento a quente utilizando-se a prensa da marca Arotec, modelo PRE-30MI e resina baquelite, lixamento das amostras empregando-se lixa d'água de carbeto de silício de granulometria de 220 a 2400 mesh, com fluxo contínuo de água, em lixadeira metalográfica manual da marca Arotec, modelo AROPOL S. O processo de polimento foi realizado utilizando a politriz automática da marca Buehler – EcoMet 250 Grinder-Polisher, modelo 49-7200, com carga de 15 N aplicada às amostras, rotação de 150 rpm do pano de polimento e 50 rpm do cabeçote porta amostra no mesmo sentido. O polimento de desbaste durou 20 minutos em pano de polimento Teclago para pasta de 1 a 0,25 μm utilizando pasta de diamante de 0,25 μm como abrasivo, álcool 70% e lubrificante para pasta de diamante Teclago. Para o polimento fino utilizou-se de suspensão de sílica coloidal, pano de polimento metalográfico com alumina de 20 mm e fluxo baixo contínuo de água, por 5 minutos, e mesmas condições de força e rotação, a fim de se obter superfícies planas e de minimizar os possíveis arranhões gerados na etapa de lixamento.

Para revelar as microestruturas presentes no aço inoxidável EN 1.4116 foram empregados os seguintes ataques químicos: nas amostras como recebida, sem emprego de nenhum tratamento térmico, foi realizado utilizando o reagente Villela, composto por 1g de ácido pícrico, 100 ml de álcool etílico e 5 ml de ácido clorídrico e nas amostras tratadas termicamente foi realizado o ataque eletrolítico de anodização através da fonte dupla DC Power Supply FA 3050, utilizando as seguintes condições:

- Eletrólito: solução aquosa de ácido nítrico a 40%;
- Corrente: 0,22 volts;
- Tempo: 20 segundos;
- Ânodo: amostra;
- Cátodo: chapa de aço inoxidável.

5.2.4 Caracterização Microestrutural

A microscopia óptica foi utilizada para observar as estruturas dos grãos revelados. As amostras foram analisadas através do microscópio óptico com câmera fotográfica digital *Olympus*, modelo BX51RF alocado no Laboratório de Microscopia e Preparação de Amostras - EEIMVR. As fotomicrografias foram obtidas por um sistema de aquisição de imagens fixado ao microscópio e utilizou as ampliações de 200, 500 e 1000 vezes. Este equipamento possui um sistema de aquisição de imagens acoplado a um computador provido do software Stream Basic como ferramenta de auxílio para análise das imagens capturadas. As imagens obtidas foram analisadas através do software de domínio público NIH *ImageJ*, em sua versão 1.8.0 (Rasband, 2021).

Para cada uma das 37 amostras foram geradas 2 imagens com aumento de 200 vezes, 10 imagens com aumento de 500 vezes em pontos distintos, a fim de se analisar diversas áreas de cada amostra e 2 imagens com aumento de 1000 vezes.

5.2.5 Caracterização Mecânica

5.2.5.1 Ensaio de dureza

A fim de se observar o comportamento mecânico do aço EN 1.4116 foi realizado o ensaio de Dureza Vickers (HV) através de um microdurômetro com microidentação HMV -2 Shimadzu modelo 2T. Este dado é amplamente utilizado quando se trata de análise microestrutural por ser de fácil e rápida realização além de abranger toda a faixa de durezas dos metais.

Empregou-se a carga de 100gf (9,807N) e tempo de indentação de 15 segundos. A dureza foi medida na escala Vickers. Para a realização desta caracterização, as amostras foram submetidas as etapas usuais de preparação metalográfica, excluindo-se o polimento e o ataque eletrolítico. Foram realizadas 10 medições em cada amostra a fim de se obter uma amostragem da dureza de diferentes pontos.

As identações realizadas pelo microdurômetro imprimem na amostra a forma de um losango, através do qual são mensuradas no próprio aparelho as medidas das diagonais e através delas é calculada a microdureza Vickers através da equação 11:

$$HV = 2 P \operatorname{sen} \frac{\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} = 1,854 * \frac{P}{d^2} \quad (9)$$

Onde α é o ângulo da face do indentador equivalente a 136° , P equivale a carga utilizada no ensaio para gerar a indentação no material (Kgf) e d é a média das diagonais do losango impresso (em mm). Os valores obtidos estão de acordo com a norma ABNT NBR ISSO 6507 – 1: 2019.

Uma média (\bar{x}) dos valores obtidos em cada amostra foi calculada a partir da Eq. 10, sendo a média da soma dos valores de entrada (V_V) dividida pelo número de dados (c).

$$\bar{x} = \frac{\sum V_V}{c} \quad (10)$$

Através da média dos valores é possível calcular o desvio padrão amostral (S), que indica o grau de variação de um conjunto de elementos, através da equação 11 e cálculo do erro padrão S_x pela Eq. 12, implementadas no Excel.

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{c - 1}} \quad (11)$$

$$S_x = \frac{2S}{\sqrt{c}} \quad (12)$$

5.2.5.2 Ensaio de corrosão

Os ensaios eletroquímicos foram realizados a fim de se obter as curvas de polarização através de um potenciostato da marca Em Stat ³⁺.

Para este tipo de ensaio, utilizou-se de uma célula eletroquímica com reservatório para o eletrólito, três eletrodos, sendo um deles, o de trabalho, a

amostra do aço inoxidável EN 1.4116, a ser testada, o segundo um contra eletrodo de platina que é soldado a um fio de cobre, responsável pelo contato elétrico, alocado em um tubo de vidro e o terceiro, o eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl saturado constituído por um fio de prata recoberto através de processo eletrolítico por uma camada de cloreto de prata e então submerso em solução de cloreto de potássio saturada, também alocado em tubo de vidro e soldado a um fio condutor. Os ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e polarização cíclica potenciodinâmica foram conduzidas em solução de cloreto de sódio NaCl com duas concentrações diferentes, buscando simular a água do mar, preparada com água deionizada, sendo descartada após cada ensaio a fim de evitar a contaminação e o comprometimento dos ensaios posteriores. Em geral, os ensaios de corrosão com aços inoxidáveis utilizam solução contendo cloretos uma vez que estes têm a capacidade de penetrar mais rapidamente na camada de óxido que protege o metal, interferindo na proteção à corrosão. A escolha da solução contendo NaCl busca observar a sua influência em relação à corrosão generalizada e por pites. A Tabela 5 descreve as concentrações e as amostras expostas a tais eletrólitos. A Figura 14 representa a montagem da célula eletroquímica e o posicionamento dos eletrodos descritos.

Tabela 5- Condições empregadas nos ensaios eletroquímicos, a autora.

Tratamentos/ tempo	Temperaturas	Solução 1 mol/L de NaCl	Solução 0,01 mol/L de NaCl
CR	-	X	X
	1000°C	X	-
Têmpera/120 min	1050°C	X	-
	1100°C	X	X
Têmpera/120 min e	1000°C	X	-
Revenimento 200°C/ 60 min	1050°C	X	-
	1100°C	X	X
Têmpera/120 min e	1000°C	X	-
Revenimento 300°C/ 60 min	1050°C	X	-
	1100°C	X	X
Têmpera/120 min e	1000°C	X	-
Revenimento 400°C/ 60 min	1050°C	X	-
	1100°C	X	X

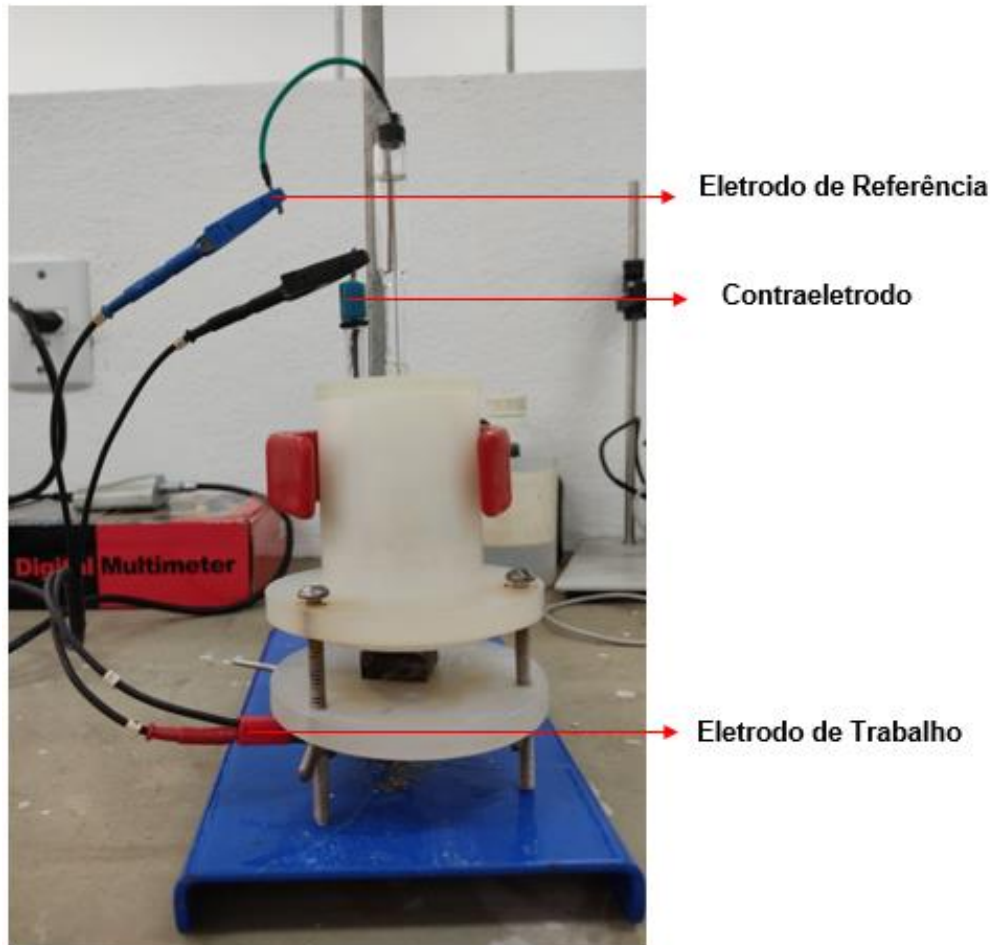


Figura 14: Célula eletroquímica utilizada no ensaio de corrosão, a autora.

O potenciostato é conectado a um computador controlado pelo software PalmSens versão 4.4.2 instalado no Laboratório de Materiais e Eletroquímica na Universidade Federal Fluminense, campus Aterrado – VR. São registrados os valores de corrente resultantes da variação do potencial a taxa constante da amostra, onde é medida a velocidade de corrosão através do levantamento de curva de polarização.

A amostra é cuidadosamente alocada em uma célula e permanece em contato com um metal onde é acoplado o eletrodo de trabalho com dimensões de 20 mm x 20 mm x 4 mm, porém por razão das características da célula eletroquímica, a área da amostra que entra em contato com o eletrólito é de seção circular de 1 cm². As amostras foram previamente submetidas aos tratamentos térmicos acima descritos, lixadas com lixa d'água de carvão de silício de granulometria entre 220 e 1500 mesh e limpas com água destilada.

Utilizou-se solução de *NaCl* com concentrações de 1 mol/L (58,44g em 1 litro) e 0,01 mol/L (0,585 g em 1 litro), diluídos em água deionizada compondo a célula eletroquímica. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e aerados naturalmente, e foram feitos em duplicata, para uma melhor representação dos resultados. A Tabela 6 expõe os parâmetros utilizados neste ensaio.

Tabela 6- Parâmetros utilizados no ensaio de corrosão eletroquímica, a autora.

Eletrodo de trabalho	Amostra EN 1.4116
Eletrodo de referência	Ag/AgCl/KCl saturado
Contra eletrodo	Fio de platina (Pt)
Área do corpo de prova exposta	113 mm
Concentração do eletrólito	1 mol/ L e 0,01 mol/L de NaCl
Faixa de potencial a partir do CP	- 200 mV a + 800mV
Velocidade de varredura	1 mV/s
Duração do ensaio (OCP/CP)	1800 s/ 2400s
Temperatura do ensaio	25°C

Para o teste de potencial de circuito aberto (OCP) empregou-se o tempo de 1800 s, e logo em seguida é realizada curva de polarização com duração de 2400 s. Os dados gerados pelo software PalmSens são exportados através de planilhas e posteriormente esses dados são analisados utilizando o software de análise de dados e estatística Origin versão 2018.

5.2.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises através de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas utilizando o microscópio EVO MA 10, Carl ZEISS do Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica alocado na EEIMVR - UFF. As amostras analisadas são provenientes dos ensaios de corrosão, utilizando sinal de elétrons secundários (SE1), tensão de feixe de elétrons (ETH) de 20,00 kV com distância de trabalho de 9 mm e magnitude variando de 100 a 5000 vezes.

5.2.5.4 Microanálise EDS

Para as amostras analisadas foram escolhidas diferentes regiões de forma aleatória, buscando-se obter imagens com definição em função da profundidade/topografia da microestrutura. A espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) foi utilizada associada às imagens do MEV com a finalidade de identificar a composição química presente em diferentes zonas da microestrutura do aço estudado além de identificar a ocorrência dos compostos intermetálicos precipitados na matriz.

A análise realizada pela técnica EDS é considerada de grande importância pois permite a caracterização de materiais metálicos e semicondutores através da identificação da composição, ainda que de forma qualitativa, em pontos específicos da imagem (CRUZ et al, 2006).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão abordados os resultados referentes as caracterizações microestruturais, mecânicas e ensaios eletroquímicos realizados no aço EN 1.4116.

6.1 Caracterização mecânica e microestrutural do aço EN 1.4116 no estado inicial

A caracterização mecânica do aço EN 1.4116 foi realizada através do ensaio de dureza pela escala Vickers. A Tabela 7 apresenta a média obtida pelo ensaio na amostra como recebida. Observa-se em catálogos de fabricantes valores aproximados a 100 HRB, sendo este valor convertido através de tabelas encontradas facilmente na literatura para a escala Vickers, resultando em 254 HV (CATÁLOGO APERAM). Observa-se que o resultado encontrado através das medições realizadas está dentro dos valores que são apresentados na literatura.

Tabela 7- Valor médio de dureza Vickers do aço em seu estado inicial, a autora.

	Estado Inicial
Média Dureza Vickers	263 ± 3 HV

A Figura 15 ilustra a fotomicrografia obtida através de microscopia óptica do aço em seu estado inicial, após ataque metalográfico com reagente Vilella, realizado através de submersão.

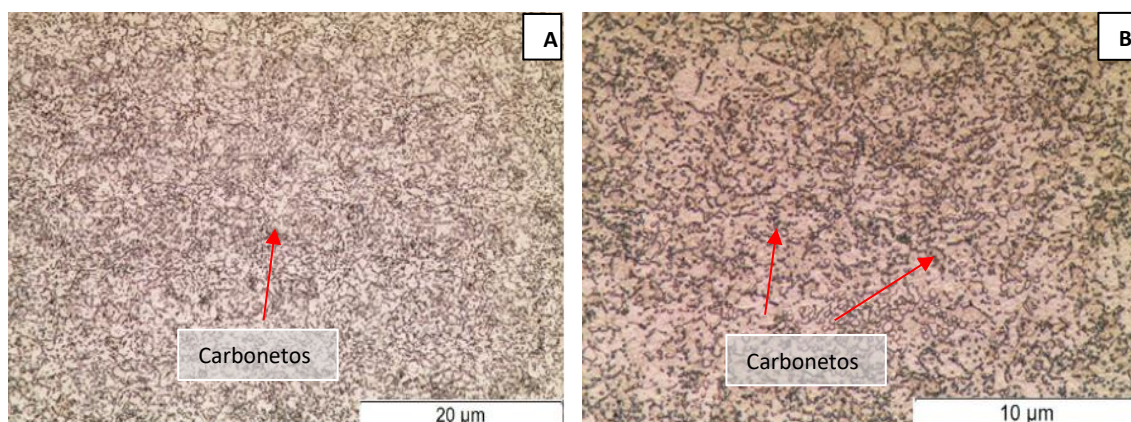


Figura 15: Micrografias (MO) do aço EN 1.4116 sem emprego de tratamentos térmicos, (a) aumento de 50 vezes e (b) 100 vezes, a autora.

Observa-se uma microestrutura constituída de carbonetos esferoidizados dispersos por toda matriz ferrítica. De acordo com a literatura, aços cuja composição possui teores de carbono acima de 0,2% e de cromo maiores que 13%, como é o caso do EN 1.4116, podem apresentar os seguintes carbonetos: M_3C , M_7C_3 e $M_{23}C_6$. A precipitação destes carbonetos depende do teor de carbono, do tempo e da temperatura empregados no tratamento térmico e se dá na respectiva ordem em que foram apresentados. Os carbonetos presentes podem ser provenientes de processamentos mecânicos metalúrgicos empregados na fabricação do material, uma vez que aparecem no material em seu estado inicial (CORRÊA et al, 2017).

Análises termodinâmicas realizadas através do software Thermo-Calc®, um software de termodinâmica computacional que possui uma extensa base de dados utilizadas para diferentes tipos de fases em equilíbrio, cálculos relacionados a transformações de fases, diagramas de fases e avaliações termodinâmicas e que utiliza como base o método CALPHAD. A importância na utilização deste software se dá uma vez que através deste é possível estudar sistemas com muitos componentes, sendo uma ferramenta relevante no desenvolvimento de pesquisas pois reduz a necessidade de experimentos e com isso o tempo necessário para a obtenção de resultados (SUNDMAN, 1991).

Partindo inicialmente da composição química do aço inoxidável martensítico (Tabela 2) objeto deste estudo, foi possível realizar a construção do diagrama de fases apresentado na Figura 16. É possível observar as principais fases deste aço, além da predileção na formação dos carbonetos tipo $M_{23}C_6$.

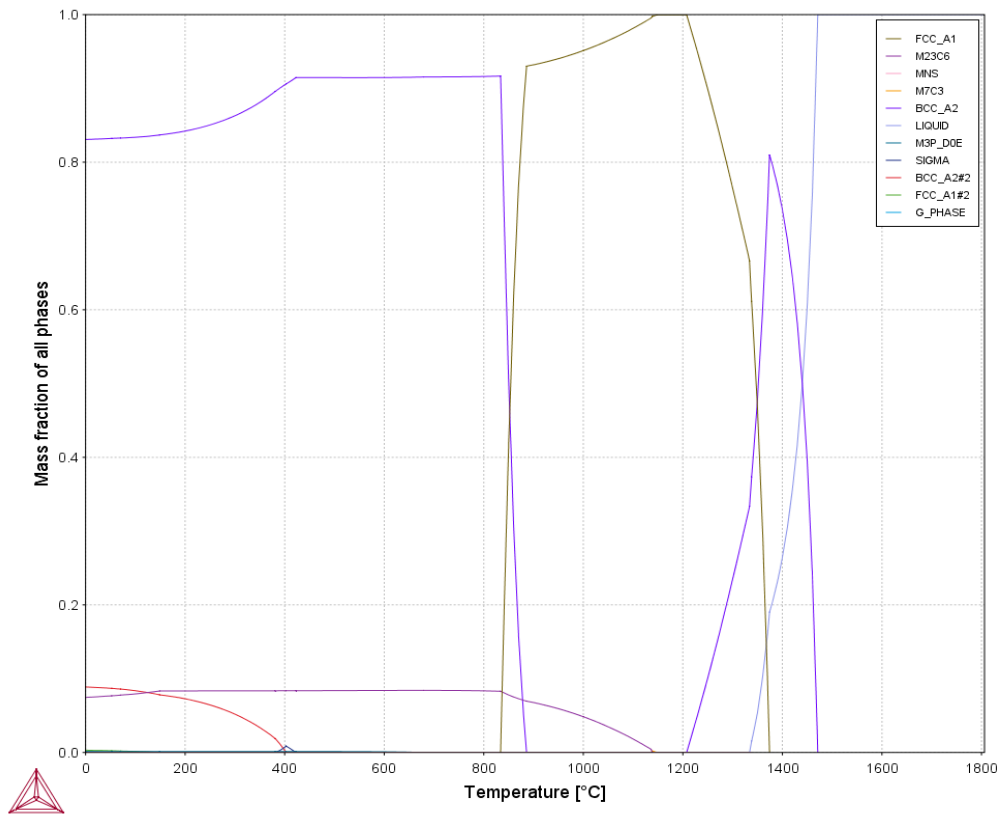


Figura 16: Simulação das principais fases constituintes do aço EN 1.4116 em função da temperatura onde FCC_A1 e FCC_A1#2: austenita, BCC_A2 e BCC_A2#2: ferrita, a autora.

6.2 Caracterização mecânica e microestrutural do aço EN 1.4116 após realização da têmpera

As amostras foram submetidas à austenitização em 3 temperaturas e tempos diferentes, seguido de têmpera em água conforme descrito na Tabela 3 Capítulo 4. A Tabela 8 apresenta as médias para os valores de dureza em cada uma das condições.

Tabela 8- Dureza HV das amostras austenitizadas e temperadas, a autora.

Tempo (min) / Temperatura (°C)	1000	1050	1100
30	633 ± 12	574 ± 31	621 ± 21
60	536 ± 15	512 ± 22	553 ± 11
120	558 ± 48	567 ± 12	623 ± 57

Após este tratamento é possível observar um aumento expressivo nos valores de dureza das amostras em todas as condições empregadas em relação

a amostra como recebida que apresentou dureza de 263 ± 3 HV (Tabela 7). O aumento da dureza após austenitização e têmpera pode ser correlacionado com o aumento da quantidade de elementos de liga solubilizados, que passam a compor a nova matriz de austenita alcançada com a elevação da temperatura do material. Durante o resfriamento promovido pelo tratamento de têmpera esses elementos de liga que se solubilizam na matriz compõem então uma martensita que pode apresentar consideráveis distorções no reticulado e aumento da dureza (BHADESHIA, 2012).

Através das fotomicrografias é possível observar a transformação da microestrutura com aumento do tamanho dos grãos (Figura 17) e formação de martensita, sendo essa mais expressiva na microestrutura das amostras austenitizadas a 1100°C por 120 minutos (Figura 17 b).

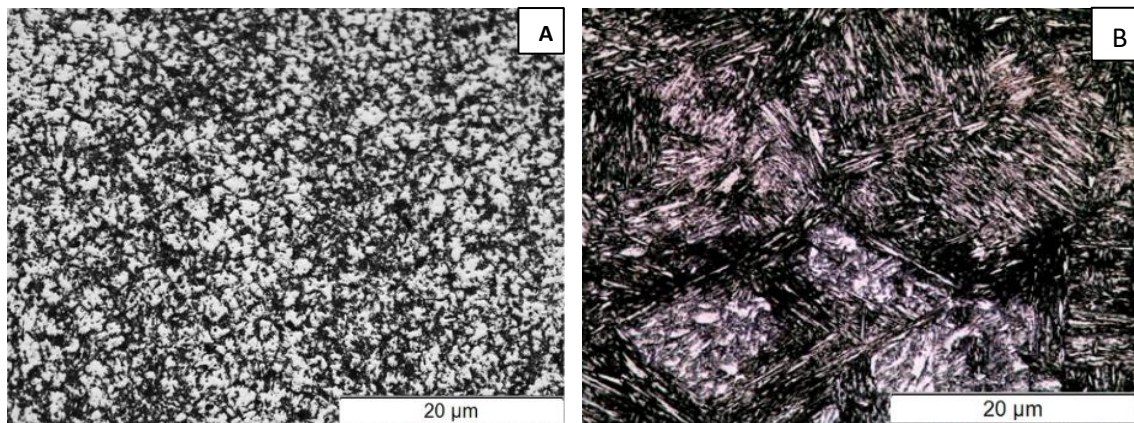


Figura 17: Micrografia (MO) das amostras austenitizadas a 1000°C por 30 min (a) e 1100°C por 120 min, onde se observam ripas de martensita (mais escuro) e austenita retida (em branco) (b), a autora.

Em relação a temperatura de 1000°C é possível observar pouca mudança da microestrutura nos tempos de 30 e 60 minutos e em relação a dureza houve decréscimo de tal propriedade (Tabela 8), o que pode ser justificado pelo coalescimento de carbonetos dispersos bem como pelo aumento do tamanho dos grãos, embora discreto, como pode ser observado na Figura 17 a e 18 a. Para o tempo de exposição de 120 minutos ainda nesta temperatura, há aumento em relação ao tamanho de grão, porém, a justificativa para o aumento da dureza é mais provável em função de maior dissolução dos elementos presentes na liga na matriz austenítica, levando a distorção na rede cristalina e maior formação de martensita.

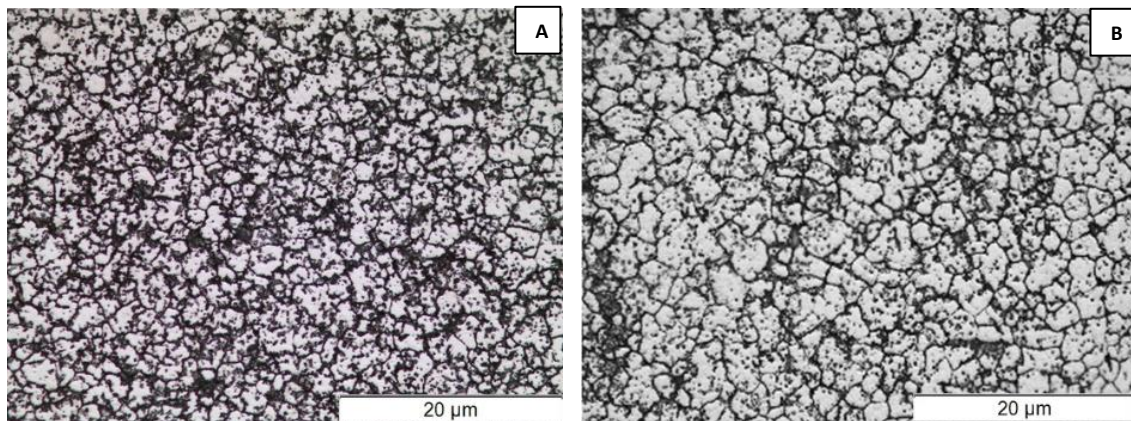


Figura 18: Micrografia (MO) das amostras austenitizadas à 1000°C, (a) 60 min e (b) 120 min, a autora.

A temperatura de 1050°C no tempo de 30 minutos (Figura 19 a) quando comparado a temperatura de 1000°C (Figura 17 a) observa-se a mesma microestrutura, com aumento do tamanho dos grãos que pode justificar a diminuição da dureza de 633 ± 12 HV para 536 ± 31 HV respectivamente.

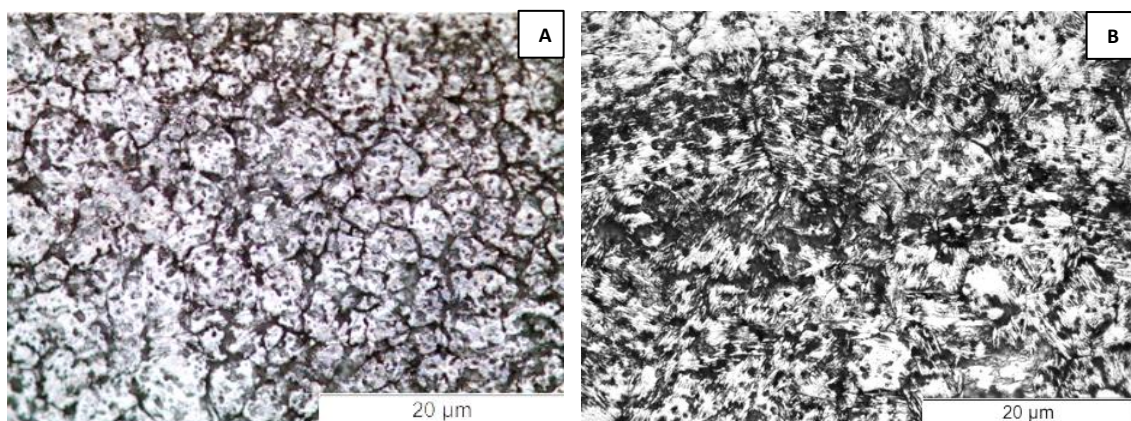


Figura 19: Micrografias (MO) das amostras austenitizadas à 1050°C, (a) por 30 min e (b) por 60 min, a autora.

Quando o tempo de exposição é de 60 minutos (Figura 19 b), é possível notar a presença, ainda que discreta de ripas de martensita na estrutura, assim como para o tempo de 120 minutos, onde é possível observar maior formação de martensita (Figuras 20 a e b). Nesta temperatura e nos tempos iniciais de 30 e 60 minutos, há grande presença de carbonetos precipitados.

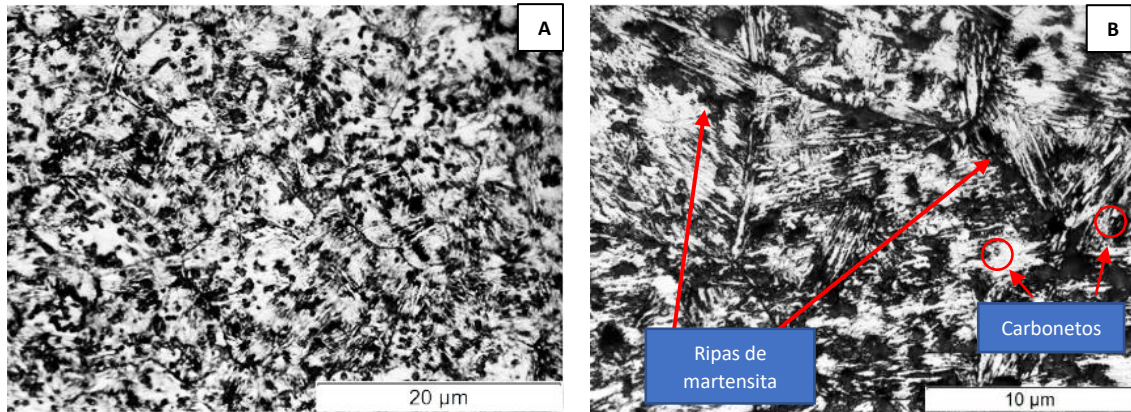


Figura 20: Micrografia (MO) das amostras austenitizadas a 1050°C por 120 min e temperadas com presença de ripas martensíticas, (a) aumento de 50x e (b) aumento de 100x, a autora.

Ainda sobre esta faixa de temperatura, Pinedo (2004) destaca que com o aumento do tamanho dos grãos, que gera o aumento da temperabilidade e redução do M_f , o teor de austenita retida na matriz acaba sendo elevado, o que por fim ocasiona na redução da dureza.

Em 1100°C, mesmo no menor tempo de encharque no forno, de 30 minutos, já é possível observar a presença de formação de martensita na microestrutura (Figura 21 a), o que não é observado neste tempo para as outras temperaturas (Figuras 17 a e 19 a). A realização da austenitização nesta temperatura é a que, segundo o diagrama construído através do Thermo-Calc (Figura 16), mostra maior transformação da fase ferrítica em austenítica, e através da realização da têmpera, por apresentar este maior volume de fase austenítica, a que apresenta melhores condições de formação de fase martensítica, o que é confirmado através da comparação das micrografias nas Figuras 18 b, 20 a e 21 b, nas temperaturas de 1000, 1050 e 1100°C respectivamente, todas com tempo de encharque de 120 minutos na austenitização.

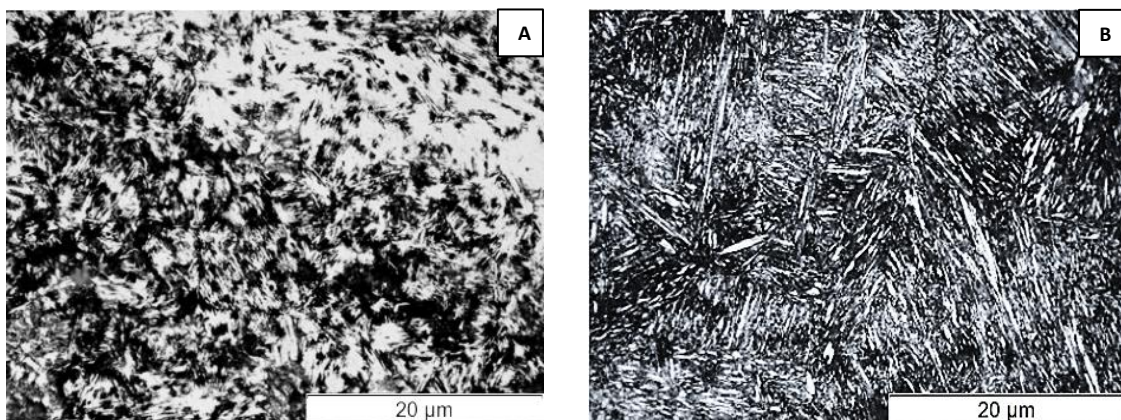


Figura 21: Micrografia (MO) das amostras austenitizadas à 1100°C, por (a) 30 min e (b) 120 min, a autora.

Nota-se que a presença maior de martensita também ocorre em função do tempo, ou seja, quanto maior a exposição da amostra em uma temperatura específica, maior a transformação de fase ferrítica em austenítica e pelo processo de têmpera, maior formação de martensita (Figura 21 b).

Esta transformação também pode ser notada em função de temperaturas para um mesmo tempo, ou seja, para o tempo de 30 minutos em 1000 e 1050°C (Figuras 17 a e 19 a, respectivamente) não é possível notar presença de martensita nas micrografias, o que já é diferente a 1100°C, observado na Figura 21 a. Verifica-se que a intensidade de presença de martensita aumenta proporcionalmente, quando ocorre, com o aumento do tempo de encharque da austenitização.

A Figura 22 apresenta os gráficos de dureza obtidos em relação ao tratamento de têmpera considerando as três temperaturas e três tempos escolhidos. Com a elevação da temperatura de austenitização há consequentemente aumento da dureza, podendo este aumento estar associado a dissolução de um maior volume de carbonetos, o que faz elevar o teor de cromo na matriz do aço estudado. Tal ocorrência faz aumentar a temperabilidade do material interferindo nas transformações difusionais no sentido de retardá-las, e por fim proporciona a transformação da austenita em martensita durante a têmpera. A então martensita formada apresenta maiores concentrações de cromo, o que justifica o aumento da dureza. Para o tempo de 60 minutos observa-se um decaimento da dureza, possivelmente relacionado ao aumento do tamanho dos grãos e a dissolução de precipitados nas três temperaturas de austenitização (AMÉRICO, 2007).

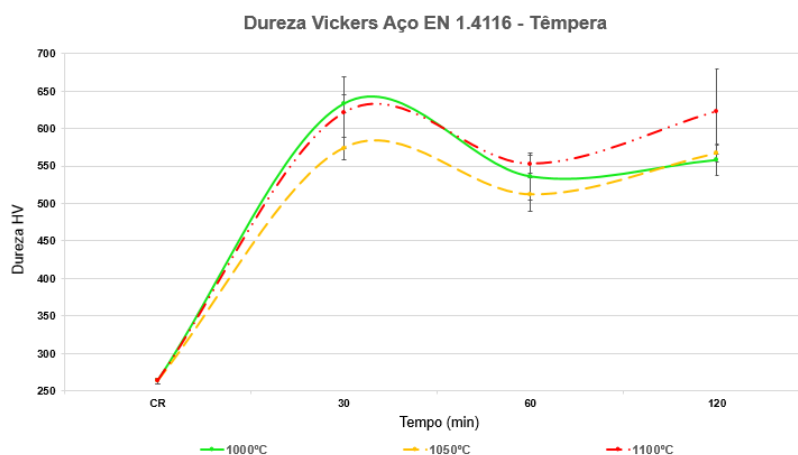


Figura 22: Gráfico da dureza do aço EN 1.4116 após austenitização e têmpera, a autora.

As amostras apresentam em todas as temperaturas e valores de permanência de austenitização a ocorrência de trincas após a realização da têmpera. Tais trincas (Figura 23) se apresentam de forma contínua por todo o comprimento da amostra, com propagação paralela ao sentido de laminação e com ramificações de trincas secundárias. Essas trincas, pós têmpera, podem ser justificadas pela presença de bandas de carbonetos e também pela têmpera ter sido realizada em água, pois esse fato é associado ao resfriamento brusco que ocorre quando se utiliza a água como meio de resfriamento.

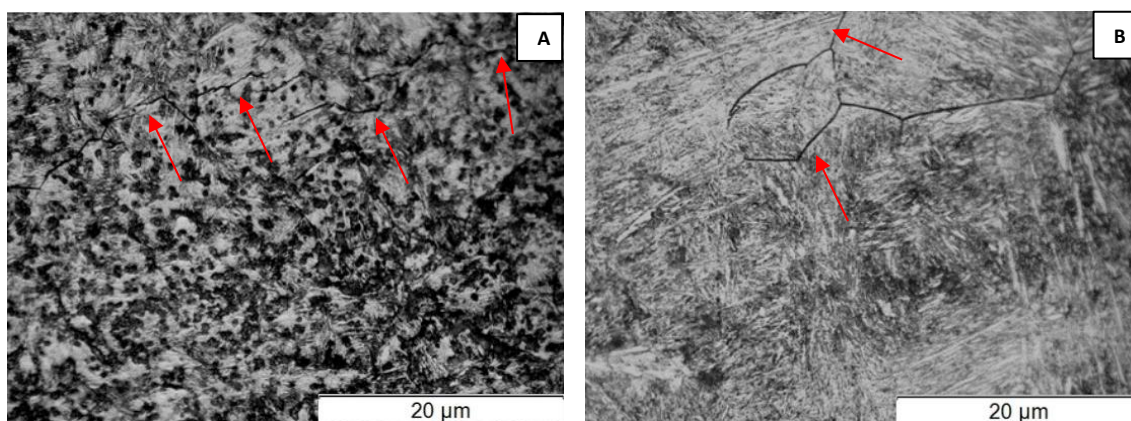


Figura 23: Micrografias (MO) das amostras com presença de trincas ocorridas após têmpera em água, (a) 1050°C, 120 min e aumento de 50 vezes e (b) 1100°C, 60 mim aumento de 50 vezes, a autora.

Devido ao aumento da temperatura de austenitização observa-se o aumento da dureza do aço, e de acordo com Pinedo (2004) é justificado pelo aumento da dissolução de carbonetos de cromo na matriz, o que faz elevar a concentração de cromo na mesma ao passo que também eleva o grau de saturação de carbono da martensita.

6.3 Caracterização mecânica e microestrutural do aço EN 1.4116 após realização de têmpera e revenimentos

Os parâmetros de têmpera e revenimento são apresentados nas Tabelas 3 e 4 do Capítulo 4. Após a realização dos tratamentos térmicos foi realizada a caracterização mecânica das amostras. Na Tabela 9 são apresentados os valores de dureza após a realização do revenimento a 200°C por 60 minutos com

resfriamento em ar forçado. A Figura 24 representa o gráfico referente a esses valores, em função do tempo. Identifica-se que para todas as condições houve redução da dureza, o que era esperado pelo emprego do revenimento. As maiores reduções foram observadas nas amostras submetidas à austenitização seguida de têmpera à 1100°C, que pode ser justificada pela maior presença de martensita na microestrutura, evidenciada na Figura 21 b. Amostras que contêm maior volume de martensita em sua microestrutura são as mais afetadas em relação a dureza quando submetidas ao revenimento, pois as modificações deste tratamento ocorrem principalmente neste tipo de estrutura (CHIAVERINI, 2008).

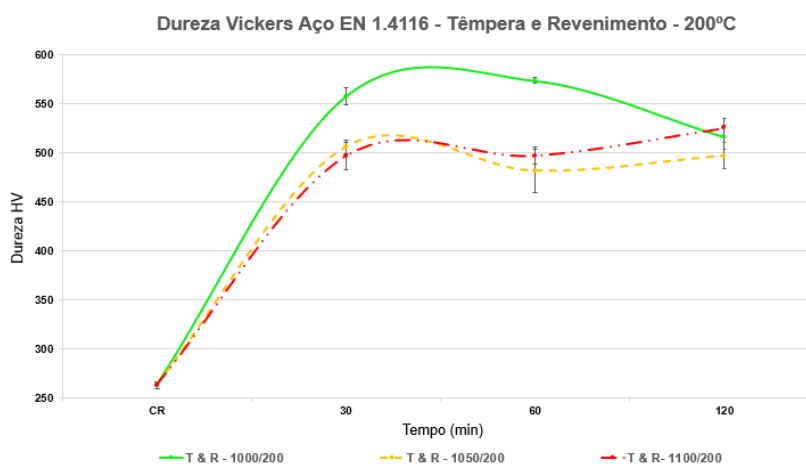


Figura 24: Gráfico da dureza do aço EN 1.4116 após austenitização, têmpera e revenimento em 200°C por 60 min, a autora.

Para o aço austenitizado a 1000°C observa-se as menores variações nos valores de dureza comparados as amostras temperadas, uma vez que o volume de martensita na estrutura é baixo. A dureza nesta condição de tratamento, para todos os tempos empregados, é justificada pela presença de carbonetos primários, com presença fortemente observada nas micrografias apresentadas na Figura 25.

Tabela 9 - Dureza HV das amostras austenitizadas, temperadas e revenidas a 200°C por 60 min, a autora.

Tempo (min) / Temperatura (°C)	1000	1050	1100
30	558 ± 9	506 ± 7	497 ± 14
60	574 ± 3	482 ± 22	497 ± 9
120	516 ± 12	497 ± 13	525 ± 10

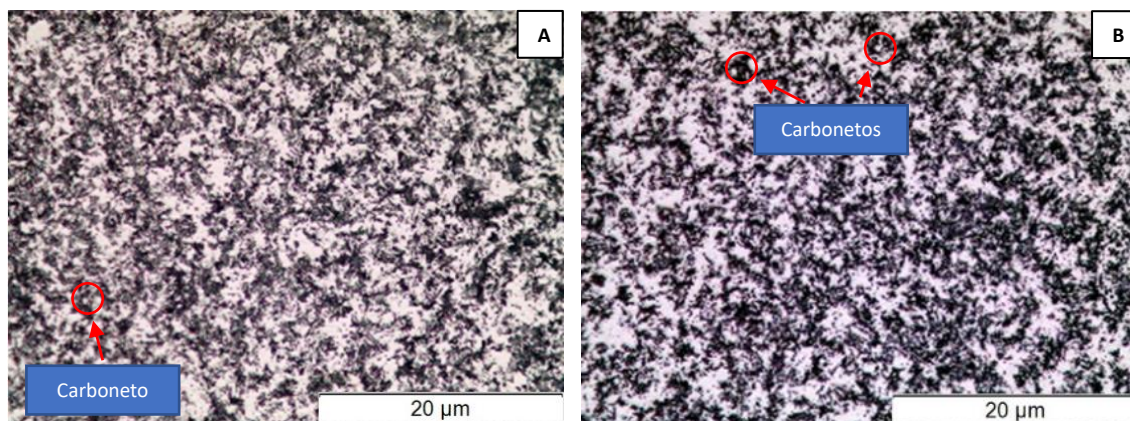


Figura 25: Micrografias (MO) das amostras austenitizadas à 1000°C e revenidas a 200°C por 1 hora, por (a) 30 min e (b) 60 min, mostrando a presença de carbonetos, a autora.

Através de análise EDS realizada com o auxílio do MEV foi possível estimar a composição química dos carbonetos existente na amostra austenitizada a 1000°C, temperada e revenida a 200°C, ponto 1 e da matriz da amostra, ponto 2, expressadas na Tabela 10, e Figura 26. A técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS) se mostra satisfatória para análises qualitativas e semiquantitativas, permitindo a caracterização da superfície do material em níveis profundos, porém apresenta limitações de baixa sensibilidade para elementos de baixo peso molecular e aqueles mais leves que o Na, mas ainda assim é considerada confiável e precisa para análises químicas reais (VIEIRA et al, 2021). A Figura 27 ilustra os espectros da microanálise em EDS realizado nesses pontos.

Tabela 10 - Composição química do carboneto incluído na amostra austenitizadas à 1000°C por 120 min e revenida à 200°C por 60 min, a autora.

Elemento	Peso %	
	Ponto 1	Ponto 2
C	26.19	30
Si	00.19	-
Mo	01.85	-
W	-	1.43
Cr	36.46	11.86
Fe	35.30	56.70
Total	100.00	100.00

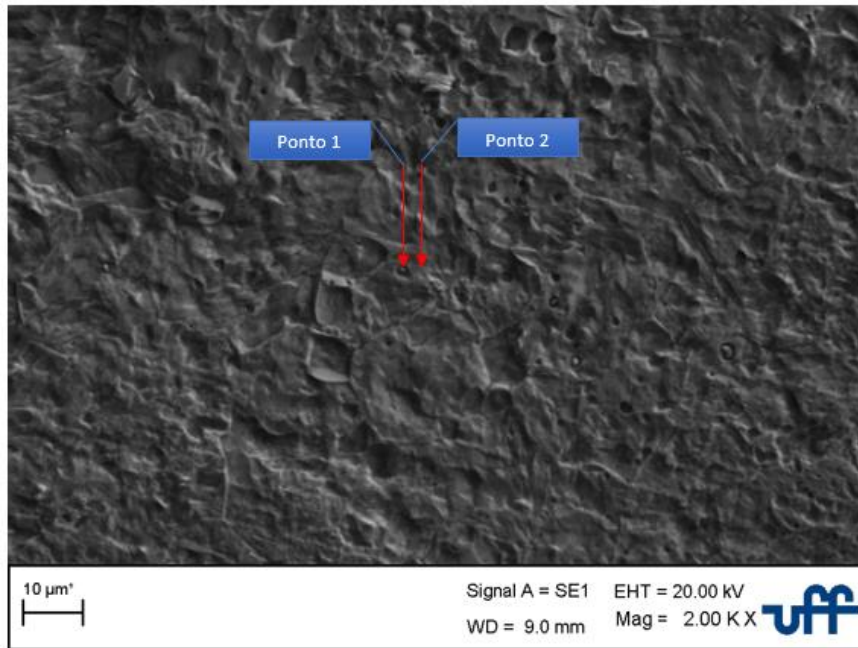


Figura 26: Pontos de medição de EDS na amostra austenitizadas a 1000°C por 120 min e revenida a 200°C por 60 min, a autora.

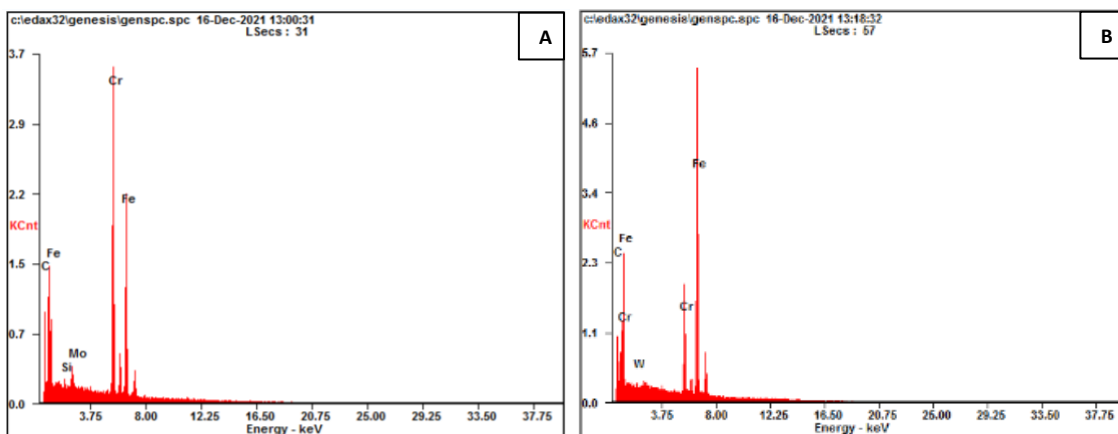


Figura 27: Espectro da microanálise em EDS da composição química do carboneto incluído na amostra austenitizada a 1000°C, temperada e revenida a 200°C por 60 min (a) e em sua vizinhança próxima (b), a autora.

Kim et al. (2010) ressalta que a perda de resistência à corrosão em aços inoxidáveis martensíticos é maior quando ocorre a diminuição do teor de cromo dissolvido na interface matriz e carboneto, ou seja, na formação do carboneto há um maior consumo de cromo, sendo então maior a susceptibilidade a depleção de cromo na vizinhança do precipitado e por consequência maior a probabilidade do teor de cromo atingir valores abaixo daquele tido como necessário para a passivação, por volta de 10,5 %.

Através da Tabela 10 é possível observar o peso de cromo em porcentagem de peso do ponto 1, carboneto, e ponto 2, área subjacente a esse. Para o ponto 1 é encontrado 36,46 % do peso de cromo, em contrapartida para o ponto 2 apenas 11,86% de peso, podendo ser justificado pelo fato de que na região próxima ao precipitado formam-se regiões de depleção de cromo. O empobrecimento de cromo em regiões como esta pode ocasionar em comprometimento do filme passivo, se tornando pontos preferenciais para a ocorrência da corrosão (LEI et al, 2016).

No revenimento a temperatura de 300°C observa-se através do gráfico de durezas (Figura 28) e da Tabela 11 o aumento da dureza para algumas condições em relação ao revenimento a 200°C. Segundo a literatura, uma possibilidade é ocorrer o fenômeno de endurecimento secundário, conforme observado por Leite (2015) para o mesmo aço, exceto para as condições de têmpera a 1000°C – 30 e 60 minutos e 1050°C – 60 minutos, podendo ser justificado pela formação de uma proporção baixa de martensita, com poucas alterações na dureza do material, pois esta é diretamente ligada a presença de martensita. A ocorrência deste endurecimento secundário se dá pela precipitação fina e homogênea de carbonetos presentes na matriz, como o M_7C_3 e formação $M_2(C,N)$ considerado o principal precipitado responsável pelo endurecimento secundário (IRVINE, 1960).

Tabela 11 - Dureza HV das amostras austenitizadas, temperadas e revenidas a 300°C por 60 min, a autora.

Tempo (min) / Temperatura (°C)	1000	1050	1100
30	505 ± 7	697 ± 11	614 ± 8
60	488 ± 4	451 ± 6	623 ± 7
120	597 ± 9	623 ± 10	605 ± 16

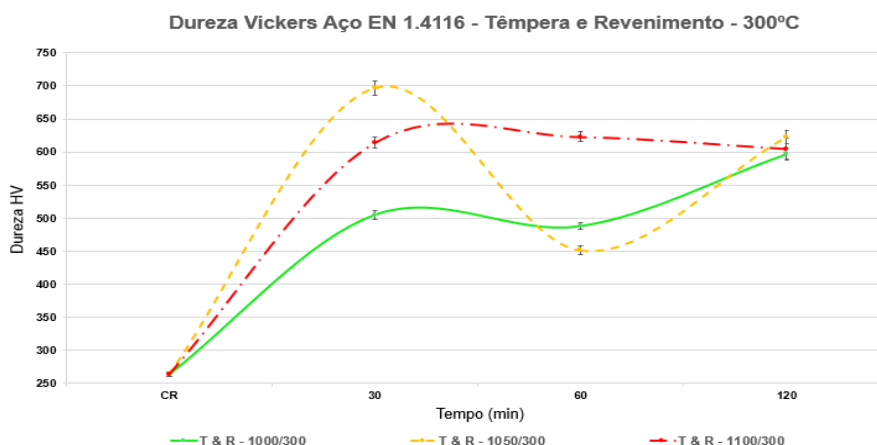


Figura 28: Gráfico da dureza do aço EN 1.4116 após austenitização, têmpera e revenimento em 300°C por 60 min, a autora.

Conforme observado no gráfico da Figura 29, no revenimento realizado a 400°C houve redução da dureza (Tabela 12) no comportamento geral entre os tempos, o que pode ser justificado pela transformação do carboneto M_7C_3 , precipitado em razão do endurecimento secundário no revenimento de 300°C, em $M_{23}C_6$ e coalescimento deste carboneto em seguida (CALLIARI, 2008 apud LEITE 2015).

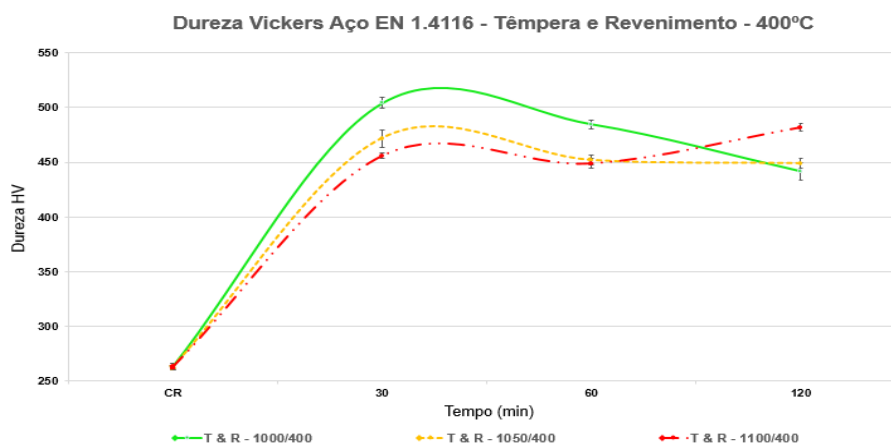


Figura 29: Gráfico da dureza do aço EN 1.4116 após austenitização, têmpera e revenimento em 400°C por 60 min, a autora.

Tabela 12 - Dureza HV das amostras austenitizadas, temperadas e revenidas a 400°C por 60 min, a autora.

Tempo (min) / Temperatura (°C)	1000	1050	1100
30	504 ± 5	472 ± 8	456 ± 2
60	485 ± 4	452 ± 4	449 ± 5
120	442 ± 8	449 ± 5	482 ± 4

Através da micrografia (Figura 30 a) verifica-se uma microestrutura constituída por martensita revenida e na microestrutura obtida com auxílio do MEV (Figura 30 b) a presença dos carbonetos dispersos em toda a matriz da amostra submetida à austenitização por 1100°C por 120 minutos seguida de têmpera e revenimento à 400°C por 60 minutos. Nesta faixa de temperatura há crescente formação do carboneto $M_{23}C_6$, em contra partida há dissolução de M_7C_3 e $M_2(C, N)$ ocasionando no amolecimento do aço. O $M_{23}C_6$ é considerado um carboneto grande, e se precipitam preferencialmente em contornos de grãos, influenciando diretamente na redução da dureza e da resistência à corrosão do material. A diminuição da dureza (Tabela 13) também pode ser justificada pelo aumento da austenita retida na matriz do material com o aumento da temperatura de austenitização e tempo de encharque.

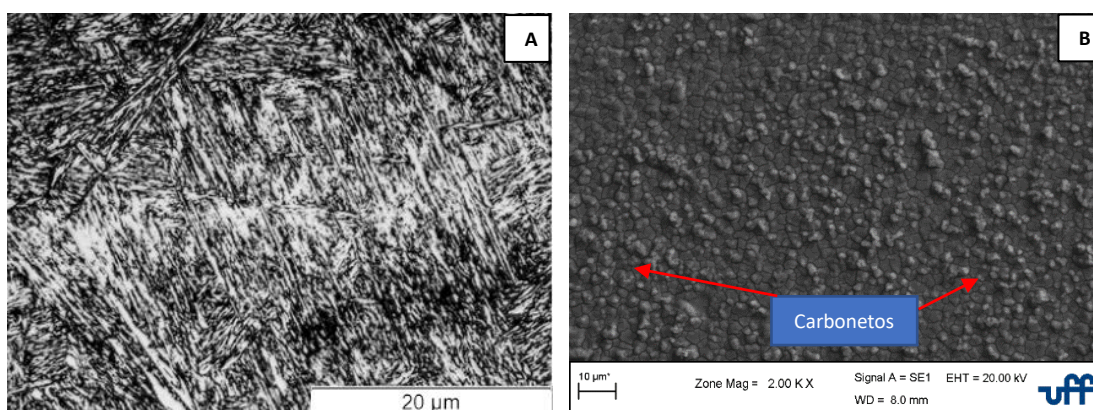


Figura 30: Austenita retida em branco e ripas de martensita na matriz da amostra em micrografia (MO) em (a) e carbonetos dispersos em fotomicrografia (MEV) em (b) austenitizada a 1100°C por 120 min, temperada e revenida à 400°C por 60 min, a autora.

6.3 Ensaios Eletroquímicos

Para observar as tendências em relação a corrosão do material, foram selecionadas as amostras tratadas por 120 minutos nas diferentes condições de temperatura de austenitização bem como para essas condições as que foram submetidas aos tratamentos de revenimento. A justificativa para a escolha destas condições se dá uma vez que, analisando os resultados de dureza e mudança na matriz de composição das amostras, estas foram as que

apresentaram mudanças consideráveis em relação a formação de martensita, fase almejada no tratamento de austenitização seguido de têmpera.

6.3.1 – Ensaio com eletrólito 1 mol/L de NaCl

6.3.1.1 - Ensaio de polarização em circuito aberto – eletrólito de alta concentração

Através do ensaio são plotadas as curvas de potencial em circuito aberto em meio de NaCl, com concentração de 1 mol após 1800 s de imersão, realizado em temperatura ambiente e aeradas naturalmente.

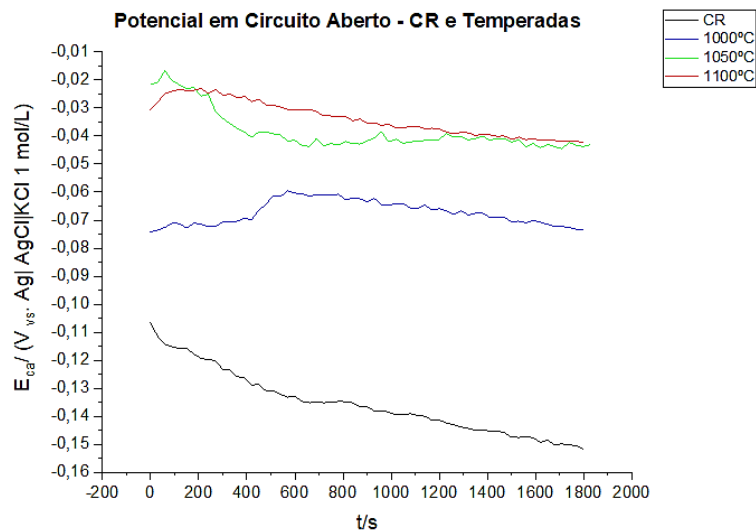


Figura 31: Potencial em circuito aberto vs. Tempo em NaCl 1 mol/L a 25°C das amostras temperadas e como recebida, a autora.

No ensaio de potencial de circuito aberto as reações eletroquímicas anódicas e catódicas ocorrem de forma espontânea e simultaneamente. Não há aplicação de potencial ou corrente proveniente de fontes externas e busca acompanhar o potencial (V) da amostra em função do tempo. A principal finalidade deste tipo de ensaio é observar a tendência de corrosão do material dentro da solução utilizada como eletrólito.

Observa-se na Figura 31 tendência de queda do potencial em circuito aberto, E_{ca} , em todas as amostras temperadas e na como recebida, exceto na amostra austenitizada a 1000°C e temperada, podendo ter ocorrido alguma

perturbação no momento de rodagem do ensaio ou a possível formação de filme passivo na amostra. As curvas mostram pequenas oscilações no decorrer do tempo de imersão. De acordo com Tait (1994), a direção que a curva segue no desenvolvimento do ensaio está relacionada a forma como o material reage quando esse é exposto ao contato com o eletrólito. Também é possível observar, ainda na Figura 31, que de forma generalizada, a partir de 1000 s há estabilização da curva, o que sugere que até este tempo há ocorrência de corrosão por pite e após este tempo pode-se supor que o material foi capaz de resistir à corrosão através da formação de um filme passivo (WOLYNEC, 2013).

Carbó (2008) observa que a queda da curva de potencial de circuito aberto está associada a dissolução do filme de óxido em meio que contém cloreto, sendo causada pela formação de lacunas metálicas no filme após a combinação deste com o íon cloreto Cl^- . A fim de alcançar o equilíbrio do sistema, o metal base tende a migrar para essas lacunas.

Observa-se uma redução nos valores do E_{ca} , tendendo ao equilíbrio, o que pode ser indício da dissolução contínua da superfície da amostra, que então passa a ser protegida por uma camada de óxidos menos estável. As velocidades de criação e eliminação das lacunas tendem a se equiparar e o processo de corrosão se torna quase todo controlado por difusão (CASCUDO, 1997; WOLYNEC, 2013; CARBÓ, 2008).

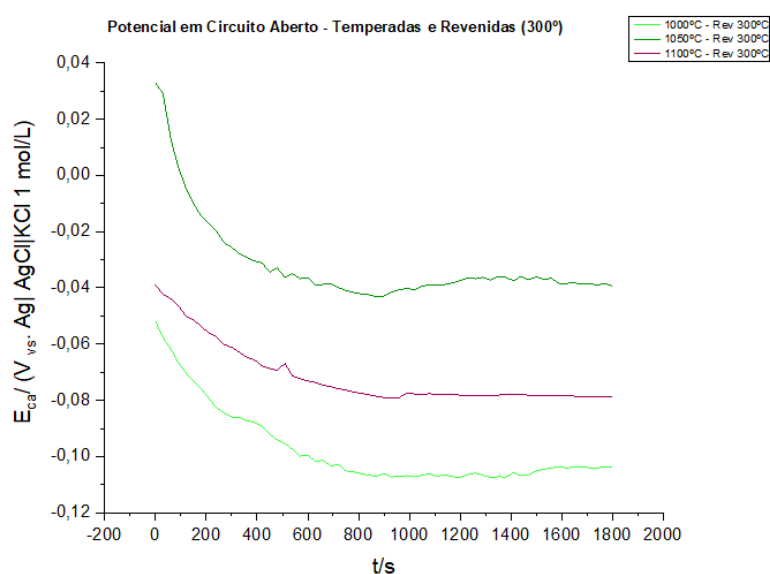


Figura 32: Gráfico OCP das amostras austenitizadas nas três temperaturas por 120 min, temperadas e revenidas a 300°C por 60 min, a autora.

As maiores variações do potencial de circuito aberto são observadas no revenimento de 300°C através da Figura 32, embora as curvas de potencial de circuito aberto não sejam mostradas ao longo dessa discussão, os valores são apresentados no gráfico da Figura 34. A variação observada entre o tempo inicial e os primeiros 600 s do ensaio demonstram que neste período o material nessas condições de tratamento estava exposto a corrosão por pites, até a estabilização de E_{ca} com a possível formação de filme passível.

O tratamento de revenimento não apresentou grandes diferenças de E_{ca} para as três temperaturas de austenitização empregadas. Os valores de E_{ca} são apresentados na Figura 34.

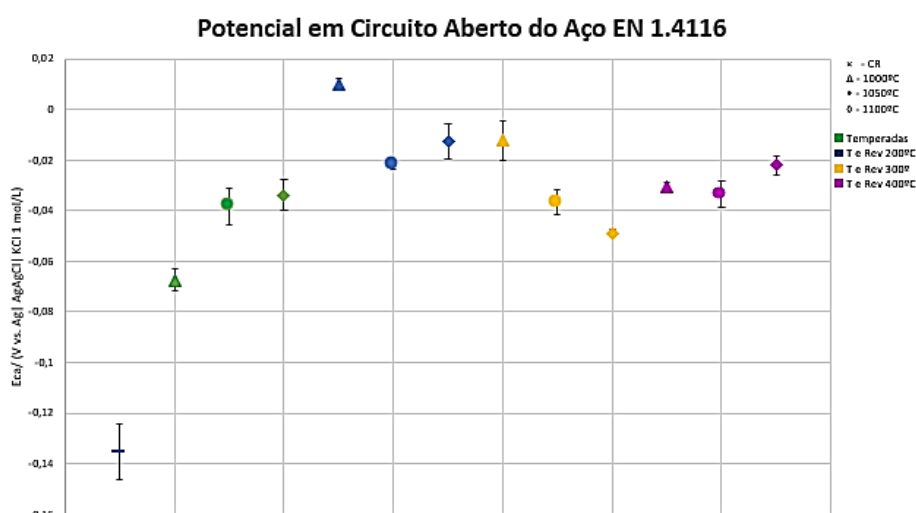


Figura 33: Potencial de circuito aberto para o aço EN 1.4116 nas diferentes condições de tratamentos térmicos, a autora.

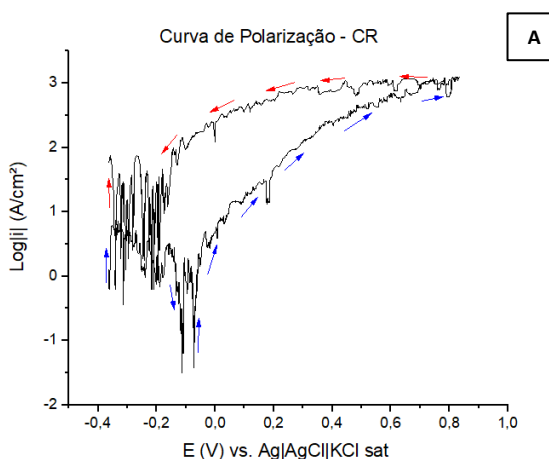
Os resultados obtidos através do ensaio de potencial de circuito aberto (Figura 34) indicam que o tratamento térmico de têmpera exerce influência nos valores de OCP quando comparado a amostra em seu estado como recebido, com aumento progressivo para as temperaturas de 1000°C e 1050°C, porém para a temperatura de 1100°C não é possível afirmar que houve incremento de E_{ca} uma vez que os valores de desvio padrão são coincidentes com a faixa deste potencial para a temperatura de 1050°C.

Em relação as amostras submetidas ao tratamento térmico de revenimento, para as três temperaturas empregadas, de 200,300 e 400°C, com

tempo de 60 minutos de encharque é possível notar (Figura 33) que em 200 e 300°C o valor de E_{ca} se mostra maior para as amostras austenitizadas a 1000°C e entre as temperaturas de 1050 e 1100°C os valores sobrepõem em função do desvio padrão, o que permite afirmar que para a austenitização a 1000°C o material de mostra mais resistente, uma vez que para valores mais positivos de E_{ca} o material se mostra mais resistente a corrosão. Em relação ao revenimento a 400°C, os valores em suas faixas de desvio padrão são coincidentes o que impede uma análise sobre a interferência das temperaturas de austenitização para o revenimento na temperatura mencionada.

6.3.1.2 – Ensaio de polarização – eletrólito de alta concentração

Em todos os ensaios de corrosão realizados com eletrólito de concentração 1 mol/L ocorreram oscilações induzidas pela presença de cloreto no eletrólito, caracterizadas por se apresentarem periódica e aperiódicas nas curvas de polarização, conforme é possível observar nas Figuras 34 a, b e c. A curva de polarização é caracterizada pela formação de ruído eletroquímico, uma vez que o pite nucleia e repassa e este fenômeno é conhecido como formação de pites metaestáveis. Este tipo de curva pode ser usado para distinguir a ocorrência de corrosão por pites de outros tipos de corrosão que podem acontecer nos materiais.



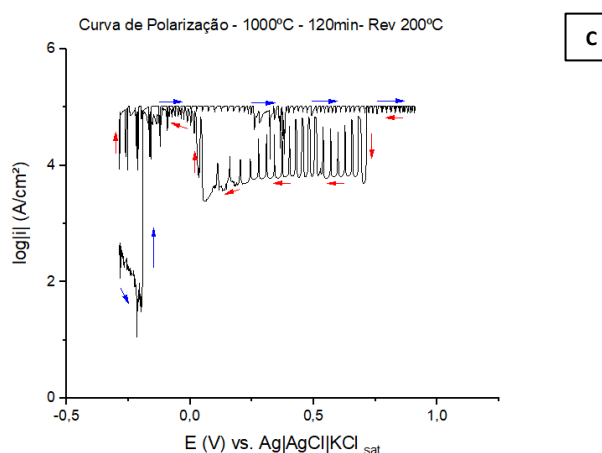
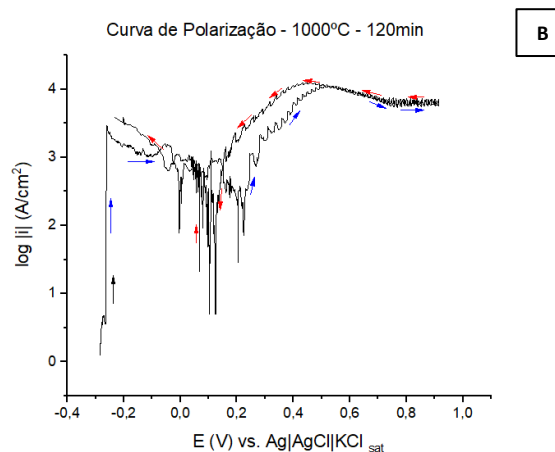


Figura 34: Curvas de polarização do aço EN 1.4116, em azul sentido anódico e em vermelho sentido catódico (a) para amostra como recebida, (b) austenitizada a 1000°C por 120 min e temperada e (c) austenitizada a 1000°C por 120 min, temperada e revenida a 200°C por 60 min. Formação de oscilações da corrente nas três condições, a autora.

Observa-se que não é possível determinar os trechos distintos da curva de potencial de eletrodo conforme apresentados na Figura 11 de onde se extraem os valores de potencial de corrosão, corrente de corrosão, potencial de pites em razão da intensidade de oscilações.

As oscilações complexas são associadas a um ataque localizado do filme de óxido passivo por haletos, como o NaCl presente no eletrólito, levando a corrosão por pites, conforme pode ser observado na Figura 35, obtida com auxílio do MEV. O período de indução está associado a cinética do ataque do filme passivo pelo Cl e as oscilações complexas refletem as mudanças na superfície do material durante a corrosão por pites (CAMILLO et al, 2010).

Observa-se em outros trabalhos como Pagitsas *et al.* (2002) que a presença de NaCl ainda que em concentrações baixas é responsável por gerar oscilações de corrente complexas após um certo tempo de indução, em períodos

duplicados, quadruplicados ou aperiódicos com presença de formação de filme passivo.

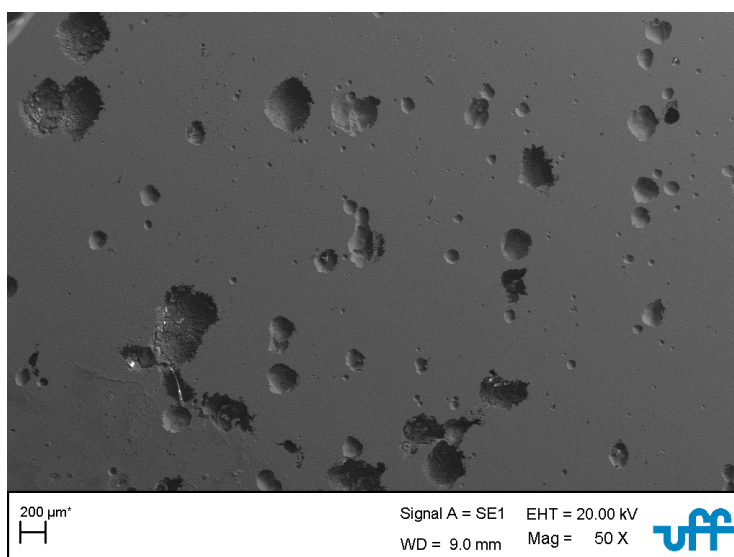


Figura 35: Fotomicrografia (MEV) de amostra austenitizada a 1100°C – 120 min temperada e revenida a 200°C por 60 min, com intensa presença de pites, a autora.

A presença de NaCl no eletrólito dá origem a uma variedade de padrões oscilatórios que se tornam mais complexos à medida que o potencial aumenta. A dinâmica não linear encontrada no sistema pode ser usada para justificar a corrosão por pites que ocorre. Os seguintes critérios são observados para este tipo de corrosão, de acordo com Soltis (2014):

- Aumento da corrente no estado passivo;
- Sem acesso ao potencial de transpassivação;
- Oscilações complexas de corrente, periódicas e aperiódicas;
- Ocorrência de um período de indução antes do início das oscilações
- Desvio da corrente oscilatória máxima para a cinética do estado ativo.

Outra característica da corrosão por pites está na geometria da cavidade formada, podendo se apresentar com tamanhos e profundidades diferentes. A mensuração exata de seu tamanho se torna de difícil uma vez que no interior da cavidade há presença de uma camada de produto de corrosão (Figura 36).

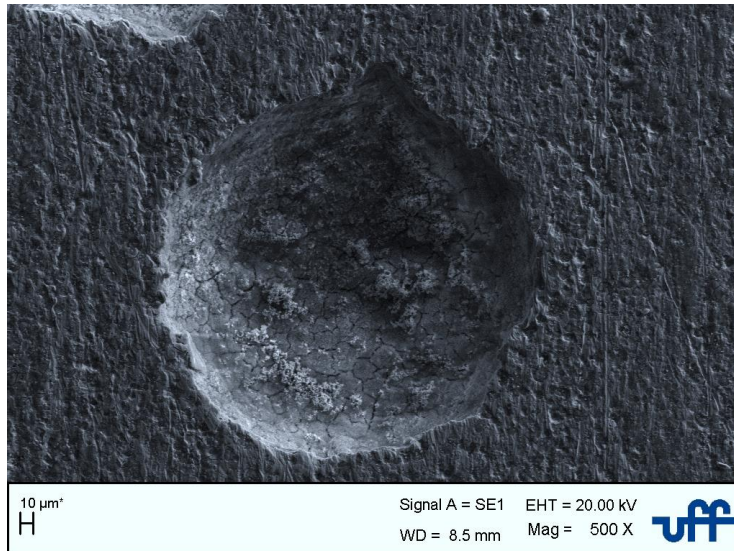


Figura 36: Pite em sua profundidade em fotomicrografia (MEV) de amostra austenitizada a 1000°C por 120 min e temperada, a autora.

A corrosão por pites apresenta ainda natureza estocástica, o que dificulta a determinação de parâmetros exatos para sua ocorrência e quase sempre envolve íons de haleto, particularmente o cloreto, presente no eletrólito escolhido para o desenvolvimento do ensaio de corrosão, sendo este relacionado a quebra local da película passiva por ser um íon agressivo.

De acordo com Soltis (2014) tem sido geralmente aceito que oscilações de corrente precedem a formação de pites estáveis em alguns metais expostos a soluções que contém cloreto. Em relação a essas oscilações de corrente, o mesmo autor afirma que estas refletem o início pite, o crescimento em termos iniciais e a repassivação desses, sendo mais adequado descrever o seu crescimento como metaestável.

Burstein et al. (2017) prenunciam que, no caso de corrosão localizada por pite a principal razão de tais oscilações de corrente está diretamente ligada a quebra de passividade. As correntes transientes anódicas têm sido relatadas como resposta de ensaios de corrosão em alguns metais e ligas como a Fe-Cr, aço carbono, aços inoxidáveis entre outros. Há estudos que consideram o tempo de ocorrência dessas oscilações e pode-se concluir que estas se dividem em dois tipos de corrente transientes, como é relatado na literatura. O Tipo I tem como característica um crescimento lento, seguido de interrupção total no crescimento do pite, enquanto o tipo II apresenta um aumento rápido seguido de uma diminuição tênue.

Baroux e Gorse (1994) afirmam que os tipos de oscilações mencionados são característicos de uma determinada classe de metal ou tratamento realizado na superfície previamente para um determinado material. Para Williams et al. (1985) as oscilações do tipo I são características de pite metaestável de vários aços inoxidáveis, e as do tipo II raramente são relacionadas a aços inoxidáveis, mas sim as ligas que apresentam 0,4% de Ti em sua composição, porém este não é o caso do aço objeto de estudo deste trabalho.

Os autores também propõem que este tipo de haletos interage preferencialmente com a camada de óxido em locais específicos, resultando na ruptura do filme passivo e dando início a corrosão por pites, representada pelas oscilações de corrente no ensaio de corrosão.

Existem alguns modelos que visam explicar a iniciação de um pite, dentre eles o que mais se enquadra ao ensaio realizado é o mecanismo de adsorção proposto por Kolotyркиn (1963) que se inicia pela adsorção de ânions agressivos na superfície do óxido, e através de reação de catálise eleva a transferência de cátions metálicos do óxido para o eletrólito. Esta reação leva ao afinamento da camada passiva com a possibilidade de remoção total desta e ao início da dissolução intensa localizada, como é possível observar na Figura 37.

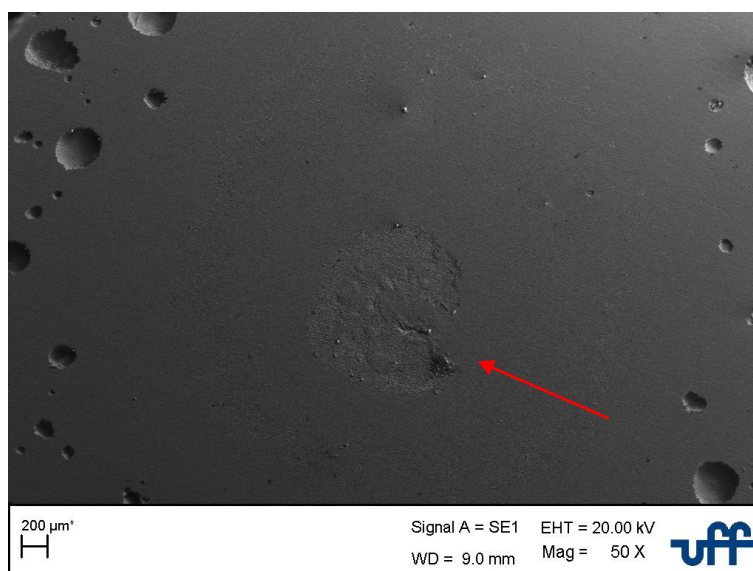


Figura 37: Redução da espessura do filme passivo, local de possível formação de pite na amostra austenitizada a 1000°C por 120 min e revenida a 200°C por 60 min, a autora.

Okada (1984) propôs um modelo genérico baseado em oscilações locais no potencial do eletrodo nas concentrações iônicas que seriam responsáveis pela formação de ilhas de haletos na superfície passiva. Caso o raio inicial dessas ilhas de haletos seja superior a um valor crítico o crescimento do haleto pode ser estável e prosseguir através do filme passivo e do metal base, formando um pite de propagação salino. Foi pensado que a dissolução dessas ilhas de sal com raio iniciais menores que o valor crítico é o responsável por essas oscilações e potenciais abaixo do potencial de pite (E_{pit}). Essas oscilações são então justificadas por serem causadas pela dissolução do metal na forma de pite metaestável.

Ainda sobre este mecanismo Pagitsas *et al.* (2002) mencionam que este é o mais aceito para justificar o início do pite, através da adsorção do íon Cl^- pelo filme de óxido do metal. As ilhas de adsorção são determinadas pela estrutura cristalina imperfeita do filme passivo e pela interação química entre o íon Cl^- e o cátion metálico da rede de óxidos.

Existem diversos estudos sobre a influência dos elementos que compõem a liga na formação do pite metaestável. A existência de inclusões de sulfetos como o MnS , para diversos autores como Stewart e Williams (1992), se mostra como local favorável para a iniciação de pites, e ainda que o enxofre é responsável por inibir a repassivação, auxiliando na estabilização do crescimento do pite. Outro fator que influencia na oscilação da corrente está ligado a taxa de varredura do potencial, com a quantidade de Cl^- e o potencial.

De acordo com ASM (2005) é possível calcular um parâmetro denominado resistência equivalente por pite, usado para estimar a resistência localizada a corrosão por pites por cloretos a partir da composição do aço, através da Eq. 11:

$$PRE = Cr + 3.3 . Mo + 16 N \quad (11)$$

Os valores de Cr , Mo e N correspondem as concentrações destes elementos em porcentagem por peso na composição da liga. O valor deste parâmetro obtido para o aço objeto deste estudo encontra-se na Tabela 13. Este índice geralmente é utilizado para se comparar a resistência a corrosão por pites

de diferentes materiais, em que aquele que apresenta o maior valor de PRE possui maior resistência a corrosão.

Tabela 13 - Resistência a corrosão por pite, a autora.

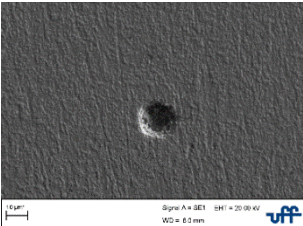
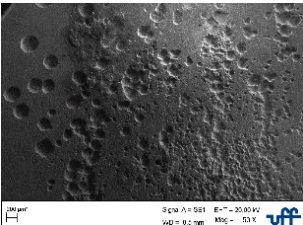
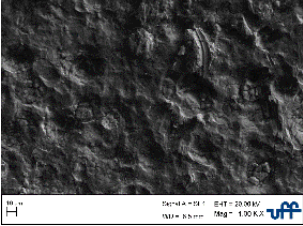
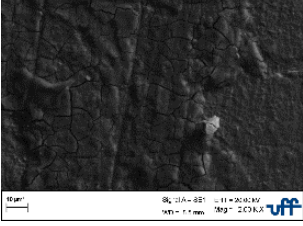
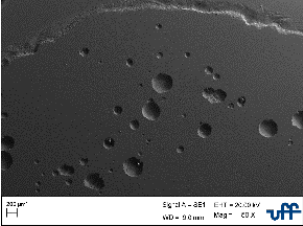
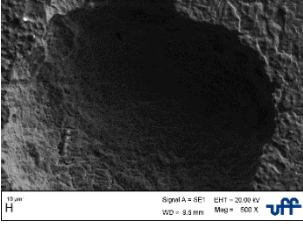
	PRE
EN 1.4116	16,395 ± 0,745

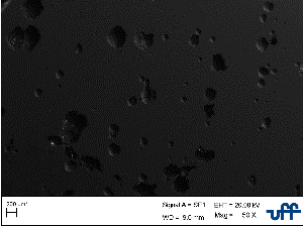
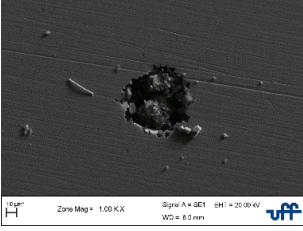
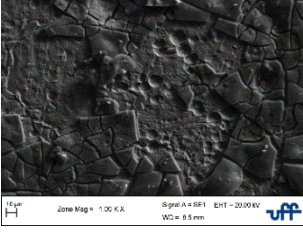

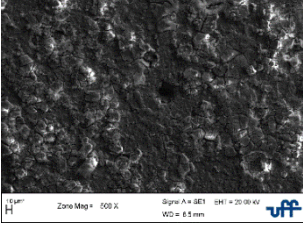
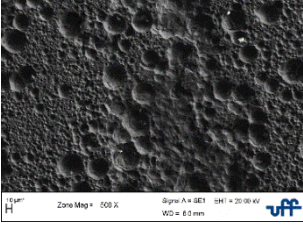
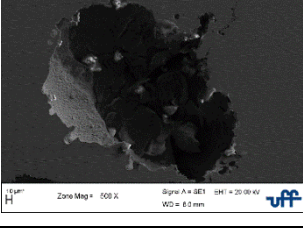
Em Mithieux et al (2009) é discutido o valor de PRE para diferentes aços inoxidáveis, e em razão da concentração de cromo, observa-se que o valor encontrado é condizente com de outros aços, quando se compara a concentração de cromo e molibdênio. O valor de 16,39 é considerado relativamente baixo quando se analisa outros aços como o EN 1.4404 que apresenta PRE \approx 25, porém se mostra mais resistente que o EN 1.4512 com PRE \approx 12.

6.3.1.3 Análise das imagens obtidas através de MEV após ensaio com eletrólito de alta concentração

Embora não tenha sido possível extrair dados precisos dos ensaios de polarização cíclica realizados com solução a 1 mol/L de NaCl em razão da formação das oscilações características de pites metaestáveis, a Tabela 14 compila as imagens obtidas através do MEV. Em todas as condições observa-se a presença de pites, alguns pontuais de grande profundidade como na amostra austenitizada a 1100°C por 120 minutos, temperada em água e revenida a 400°C por 60 minutos enquanto em outras amostras há presença de pites de forma intensa na superfície como visto na amostra austenitizada a 1000 °C por 120 minutos e temperada em água, e ainda mais expressiva na amostra austenitizada a 1050°C por 120 minutos, temperada em água e revenida a 400°C por 60 minutos.

Tabela 14 - Análise compilada das fotomicrografias obtidas através de MEV após o ensaio de corrosão com concentração 1 mol/L de NaCl, a autora.

Tratamento	Temperatura	Aspecto	Manifestação	Imagem MEV	
CR	-	Pites circulares definidos de pequeno raio	Pontual, baixíssimo		
	Temperadas	1000°C	Pites circulares definidos de raio pequeno a médio	Alta, grande parte da superfície	
		1050°C	Pites circulares de raio médio e pouca profundidade	Alta, grande parte da superfície, perda de massa com aspecto de arrasto	
1100°C	Aspecto de craquelamento da superfície com presença de poucos pites de baixa profundidade	Craquelamento em grande área, pites pontuais			
Revenimento 200°C/ 60 minutos	1000°C	Pites circulares de raio médio a grande	Média, parte da superfície com aspecto inicial conservado		
	1050°C	Pites circulares	Pontuais		

Revenimento 300°C/ 60 minutos	1100°C	Pites pontuais e aglomerados de pites possivelmente unidos pelo crescimento	Média, parte da superfície com aspecto inicial conservado	
	1000°C	Pequenos pites circulares	Pontual, baixíssimo	
	1050°C	Aspecto craquelado com aparência de descolamento da superfície e pites	Toda superfície da amostra	
Revenimento 400°C/ 60 minutos	1100°C	Pites sem forma definida aparentando união destes em razão do crescimento	Pontual, parte da superfície com aspecto inicial conservado	
	1000°C	Pites circulares de raio médio e aspecto de craquelamento	Toda superfície da amostra	
	1050°C	Pites circulares de baixa à média profundidade	Toda superfície da amostra	
	1100°C	Pites de grande profundidade	Pontual, parte da superfície com aspecto inicial conservado	

6.3.2 Ensaio com eletrólito 0,01 mol/L de NaCl

As amostras selecionadas para os ensaios com a solução 0,01 mol/L de NaCl obedeceram ao critério de maior volume de formação de martensita nos tratamentos, logo os ensaios foram realizados nas amostras austenitizadas a 1100°C por 120 minutos seguido de têmpera e nas que foram submetidas posteriormente aos revenimentos em 200, 300 e 400°C por 60 minutos, além da amostra como recebida, a fim de comparar os efeitos dos tratamentos empregados.

6.3.2.1 Ensaio de polarização em circuito aberto – eletrólito de baixa concentração

Os ensaios de polarização em circuito aberto foram realizados em solução 0,01 mol/L à temperatura ambiente. A Figura 38 apresenta as curvas de potencial vs. tempo obtidas através deste ensaio para o aço inoxidável EN 1.4116 nas diferentes condições de tratamento.

O potencial de circuito aberto, E_{ca} , obtido para as diferentes condições de tratamento são apresentados na Tabela 15. O valor obtido de E_{ca} pode ser interpretado como uma medida do comportamento da corrosão natural do material uma vez que não há indução de potencial ou corrente externa, ausentando de efeitos de corrosão induzida. Para valores mais positivos, o E_{ca} sugere uma tendência de maior resistência à corrosão do metal, devendo ser confirmada por outras técnicas.

Tabela 15 - Resultados dos ensaios de potencial em circuito aberto em solução 0,01 mol/L de NaCl, a autora.

Amostra	CR	T_1100°C	T_1100°C Rev_200°C	T_1100°C Rev_300°C	T_1100°C Rev_400°C
$E_{ca}(V)$	- 803 ± 20	- 806 ± 8	-562± 35	-853± 19	-790± 15

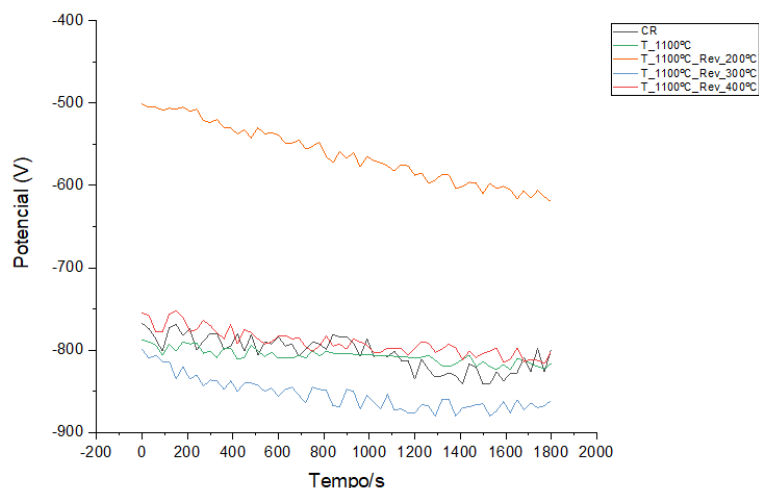


Figura 38: Curva potencial vs. tempo para o aço EN 1.4116 – eletrólito 0,01 mol/L NaCl, a autora.

Através do levantamento dessas curvas (Figura 39) é possível obter informações preliminares em relação ao valor do potencial de corrosão do aço EN 1.4116, o tempo necessário para que o potencial se estabilize além do tempo para que ocorra a formação do filme de óxido responsável por oferecer a resistência ao processo corrosivo, através da passivação da superfície da amostra.

Observa-se que para todas as condições o aço apresenta um comportamento catódico na estabilização do potencial de corrosão. As curvas podem ser divididas em fase decrescente e fase estacionária, ainda que apresentem leves oscilações. As curvas tendem a se estabilizar em aproximadamente 1000 s, porém para curva que representa a amostra austenitizada a 1100°C por 120 minutos, temperada e revenida a 200°C por 60 minutos, não é possível determinar o tempo de estabilização dentro da duração do ensaio. A curva para essas condições está representada na parte superior do gráfico, apresentando valor de E_{ca} superior as demais condições, o que demonstra que para o emprego de revenimento à 200°C por 60 minutos na amostra austenitizada a 1100°C por 120 minutos e temperada em água, o material se mostra mais resistente à corrosão com $E_{ca} = -562$ V enquanto a amostra austenitizada e temperada nas mesmas condições, porém revenida a 300°C também por 60 minutos, o valor de $E_{ca} = -853$ V, sendo a mais susceptível a corrosão.

6.3.2.2 Ensaio de polarização – eletrólito de baixa concentração

Após os resultados obtidos utilizando-se a solução com concentração 1 mol/L de NaCl apresentados no item 6.2.1, optou-se por reduzir a concentração do eletrólito para 0,01 mol/L de NaCl, pois para a primeira solução foi observado que as amostras sofreram forte corrosão, concluindo-se que a solução se apresentou muito agressiva ao material.

Os mesmos ensaios realizados com eletrólito à 1 mol/L de NaCl foram realizados com o eletrólito à 0,01 mol/L de NaCl, sendo responsável pela quebra de passivação. Utilizou-se o mesmo eletrodo de trabalho, as amostras de EN 1.4116 em diferentes condições de tratamento, de referência Ag|AgCl|KCl saturado e contra eletrodo de fio de platina. A varredura anódica de potencial iniciou-se em -200 mV abaixo do potencial de corrosão (potencial de circuito aberto) da superfície metálica e do filme até o valor de potencial igual a +800 mV; a varredura catódica cíclica foi realizada a partir de +800 mV, o potencial final de varredura anódica, até 200 mV abaixo do potencial de corrosão. A velocidade de varredura foi de 1 mV/s.

A partir dos dados das curvas de polarização (i vs. E) foi possível obter os parâmetros eletroquímicos inerentes ao processo: a densidade da corrente i_{corr} , potencial de corrosão E_{corr} através do método de extrapolação de Tafel, como apresentado na seção 3.3.3.3, utilizando o software Origin ®. A Tabela 16 descreve os valores encontrados.

Tabela 16 - Resultados dos ensaios eletroquímicos em solução 0,01 mol/L de NaCl, a autora.

Amostras	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
CR	0,004966	- 258,34
T – 1100°C	0,004319	-282,90
T_1100°C_Rev_ 200°C	0,002822	-296,09
T_1100°C_Rev_ 300°C	955,354	-105,00
T_1100°C_Rev_ 400°C	1052,61	-106,70

Comparando-se a amostra como recebida com a amostra empregada no processo de austenitização à 1100°C por 120 minutos, seguido de têmpera

observa-se melhora na resistência a corrosão. O tratamento de têmpera em aços inoxidáveis martensíticos promove a dissolução dos carbonetos formados nos processos anteriores, ligados aos processos de produção do material. A amostra sem tratamento térmico de têmpera apresenta uma taxa de corrosão de $0,004966 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ enquanto a amostra que sofreu austenitização a 1100°C por 120 minutos a taxa de corrosão é de $0,004319 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A amostra sem tratamento se mostra mais propícia a corrosão que pode estar relacionado ao fato de apresentar microestrutura ferrítica rica em carbonetos dispersos, e quando o Cr, principal constituinte destes carbonetos encontra-se dispersos, a liga se torna empobrecida de cromo, deixando-a vulnerável ao processo de corrosão, uma que vez que este é o principal elemento responsável por conferir resistência a corrosão em aços inoxidáveis. Após parte dos carbonetos se dissolverem na matriz do material ainda no processo de austenitização, esta passa a apresentar um maior teor de cromo e carbono o que consequentemente ocasiona no aumento da resistência mecânica e da resistência a corrosão, conforme demonstrado na Tabela 16 (COLPAERT, 2008; ALCANTARA, 2021).

Babutzka et al (2018) investigaram a influência de diferentes parâmetros de tratamentos térmicos nas propriedades do mesmo aço objeto desta pesquisa e também constaram que o emprego de austenitização e têmpera afetam de forma positiva na resistência a corrosão do aço EN 1.4116.

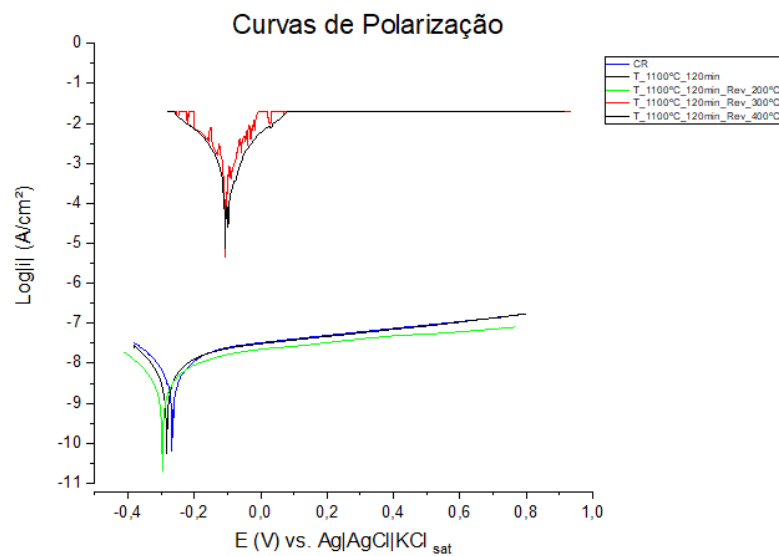


Figura 39: Curvas do ensaio de polarização em eletrólito 0,01 mol/L de NaCl, a autora.

A Figura 40 representa os gráficos das curvas de polarização de onde foram extraídos através do método de extrapolação de Tafel os valores e i_{corr} e E_{corr} apresentados na Tabela 16. A amostra austenitizada a 1100°C por 120 minutos, temperada e revenida a 400°C por 60 minutos apresentou o maior valor de i_{corr} sendo considerada a menor resistência a corrosão enquanto a amostra austenitizada e temperada nas mesmas condições e revenida a 200°C apresentou o menor valor $i_{corr} = 0,002822 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, sendo considerada a condição que apresenta a melhor resistência a corrosão dentre as condições estudadas. Esses resultados corroboram a tendência mostrada através dos valores de E_{ca} encontrados no ensaio de polarização de circuito aberto expostos na Tabela 15.

Babutzka (2018) observa que para os aços inoxidáveis martensíticos em temperaturas de revenimento em torno de 450°C há presença de carbonetos em toda matriz uma vez que a martensita inibe a difusão. Em função do elevado teor de carbono na matriz há favorecimento de precipitação dos carbonetos para a temperatura de revenimento a 400°C (Figura 41), descartando-se a necessidade de longos caminhos de difusão. A área de depleção do cromo aumenta ao passo que a profundidade diminui com o tempo empregado durante o revenimento. Após a exposição a este tratamento por longos períodos o teor de cromo na matriz é reduzido abaixo do limite de resistência, justificada pela presença de carbono que liga mais cromo em carbonetos, quando comparado a outros tipos de aço, como o inoxidável austenítico o que resulta em perda local de passividade e alta suscetibilidade a corrosão por pite e intercrystalina, confirmado pela maior taxa de corrosão $i_{corr} = 1052,61 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, conforme a Tabela 16.

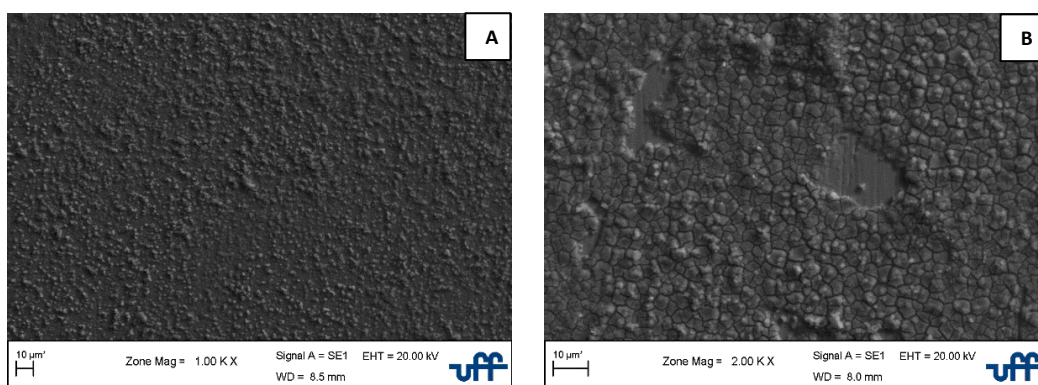


Figura 40: Presença de carbonetos dispersos em toda matriz, fotomicrografia (MEV) em (a) aumento de 1000x e (b) aumento de 2000x, amostra austenitizada a 1100°C por 120 min, temperada e revenida a 400°C por 60 min, a autora.

Utilizando a análise EDS foi possível medir de forma estimada a composição química da amostra austenitizada a 1100°C, temperada e revenida a 400°C por 60 minutos. Através dos pontos medidos (Figura 42) foram obtidos os valores para concentração de cromo em peso em porcentagem para os pontos: 1, sendo igual a 39.81 e da matriz da amostra, ponto 2 igual a 15.19.

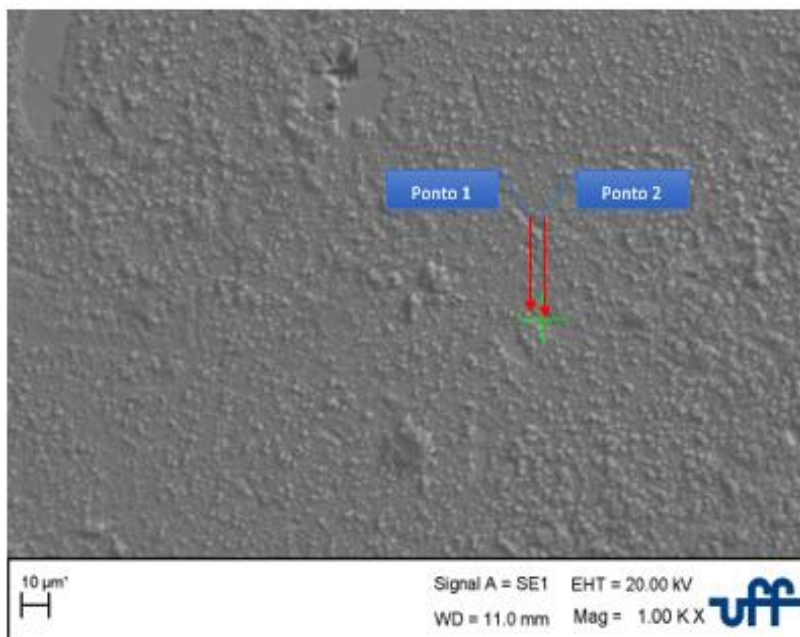


Figura 41: Pontos de medição de EDS na amostra austenitizadas a 1100°C por 120 min e revenida a 400°C por 60 minutos, a autora.

A superfície da amostra revenida à 200°C não foi possível observar a presença de corrosão localizada (Figura 43). De acordo com Winston (2011), é possível se observar na literatura estudos que indicam que para aço inoxidáveis sujeitos ao revenimento abaixo de 400°C a tendência é que estes apresentem baixa taxa de corrosão, conforme pôde ser visto no presente estudo para o aço revenido à 200°C. Para as temperaturas de revenimento a 300 e 400°C há grande precipitação de carbonetos que são ricos em cromo, como apresentado na Figura 42 para esta última temperatura citada, o que ocasiona em uma distribuição não homogênea de cromo na matriz e sendo este o principal elemento químico responsável por conferir a resistência à corrosão nos aços inoxidáveis esta propriedade fica comprometida.

Através dos resultados obtidos pela técnica de EDS, é possível observar que há grande concentração de cromo nos carbonetos precipitados, o que leva a depleção do cromo nas adjacências a este. O empobrecimento de cromo na

matriz causado pela precipitação dos carbonetos torna a matriz mais susceptível a corrosão uma vez que este elemento é o responsável pela formação do filme passível que protege a superfície do material.

Observa-se que para a condição de revenimento a 200°C a taxa de corrosão é de 0,002822 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, sendo o menor valor, ou seja, esta condição é a mais resistente a corrosão, fato que pode ser explicado pelo alívio de tensões internas promovido pelo revenimento nesta temperatura. Comprova-se desta forma a dependência direta da resistência à corrosão com o nível de tensões internas presentes na estrutura cristalina da martensita formada pelo processo de têmpera, corroborando em uma melhor resistência quando se compara ao processo apenas de têmpera ($i_{corr} = 0,004319 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ - Tabela 16) e ao material em seu estado inicial, bem como quando se compara esta faixa de temperatura de revenimento às outras empregadas neste estudo, onde há influência na resistência à corrosão pelo endurecimento secundário observado na Figura 29 para o revenimento a 300°C, onde $i_{corr} = 955,35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ conforme a Tabela 16 e da precipitação de carbonetos em excesso na temperatura de 400°C empregada no revenimento (BOSQUETTI et al, 2018).

Ainda analisando os estudos realizados por Babutzka (2018), ensaios de reativação eletroquímica potenciodinâmica, EPR, foram realizados a fim de determinar o grau de sensitização no aço ocasionada pela depleção de cromo na matriz metálica, além da formação e dissolução de carbonetos formados nos tratamentos para as condições escolhidas. Ainda que nesta dissertação a técnica EPR não tenha sido empregada, observa-se que os resultados obtidos vão de encontro àqueles encontrados pelos autores, que demonstram que os tratamentos em que há baixa depleção do cromo, ligada a precipitação de carbonetos mostram melhores resultados quanto a resistência a corrosão. Os autores concluem que o revenimento realizado abaixo de 300°C é mais indicado para evitar a extensa precipitação de carbonetos por toda a matriz, levando a uma distribuição não homogênea de cromo e também evitar a transformação de martensita em ferrita, seguida de diminuição da dureza, conforme observado na Figura 29.

Através dos ensaios de polarização, observou-se que o revenimento à 200°C mostrou-se o mais adequado em relação a resistência à corrosão (Figura 43).

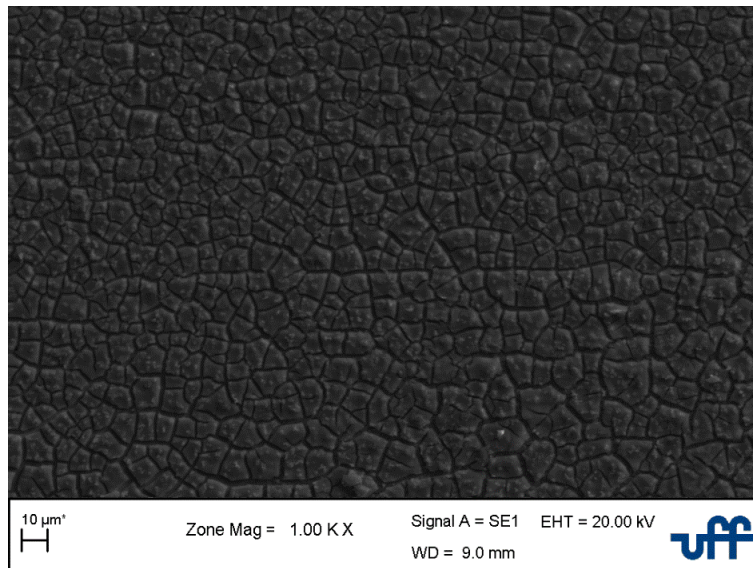


Figura 42: Corrosão uniforme em fotomicrografia (MEV) de amostra austenitizada a 1100°C por 120 min, temperada e revenida a 200°C por 60 min, a autora.

A utilização da técnica EDS auxilia na compreensão dos valores obtidos na taxa de corrosão para esta condição de revenimento. Para a amostra austenitizada a 1100°C por 120 minutos, temperada e revenida a 200°C por 60 minutos também foi estimada a composição química através de análise EDS realizada com o auxílio do MEV. Para o ponto 1, a concentração em peso em porcentagem de cromo é de 14.95 e no ponto 2, adjacente ao primeiro é de 14.63.

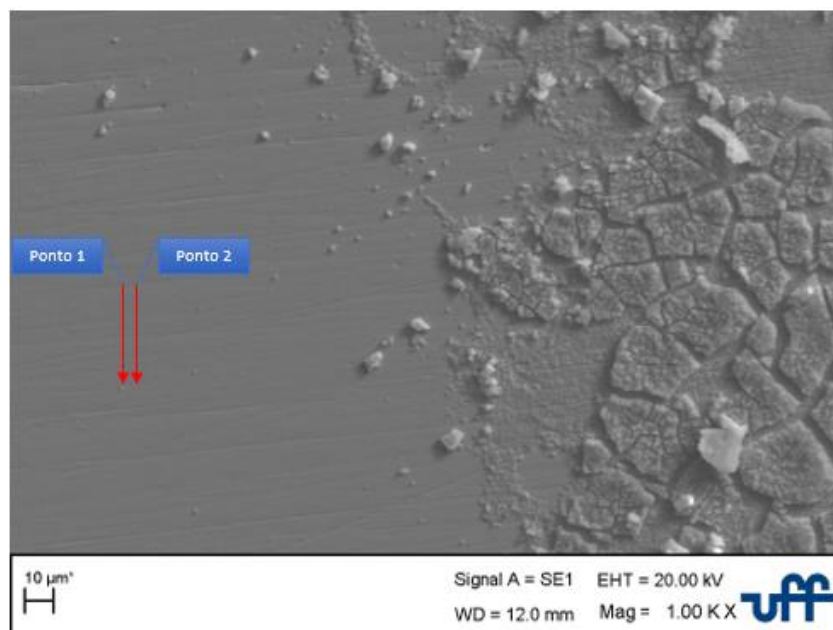


Figura 43: Pontos de medição de EDS na amostra austenitizadas a 1100°C por 120 min e revenida a 200°C por 60 minutos, a autora.

Pelos resultados obtidos, nota-se que para a concentração de cromo tanto no precipitado quanto na matriz adjacente não há variações consideráveis para este elemento, o que leva a perceber que a precipitação do carboneto não gerou depleção de cromo nas proximidades, havendo então uma uniformidade na concentração deste elemento em toda a matriz, tornando-a mais resistente a corrosão uma vez que não há pontos mais susceptíveis ao início de ocorrência de uma corrosão pontual.

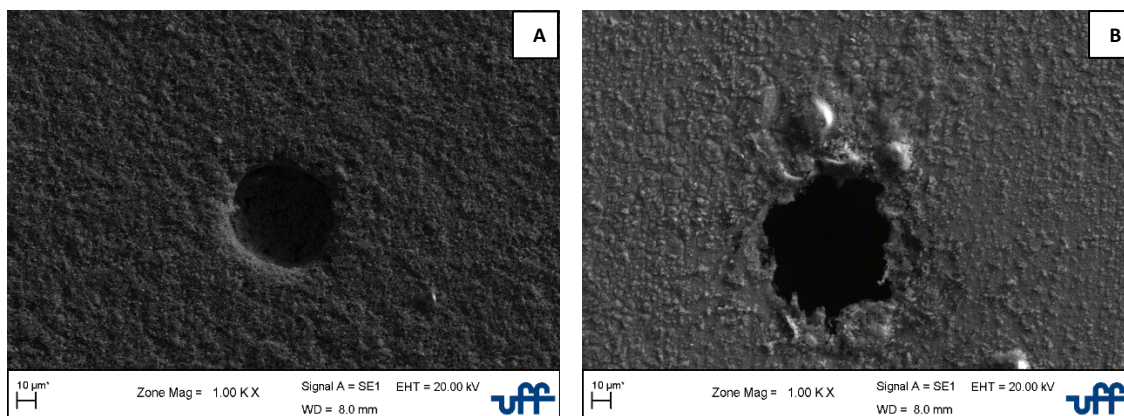


Figura 44: Fotomicrografia (MEV) destacando corrosão por pites na amostra austenitizada a 1100°C por 120 min, temperada e revenida a (a) 300°C por 60 min e (b) 400°C por 60 min, a autora.

Conforme mencionado anteriormente, a temperatura de revenimento afeta diretamente na resistência a corrosão, fato que também pode ser observado para a temperatura de revenimento de 300°C empregada por 60 minutos (Figura 45 a), em que há diminuição da resistência, constata pelo aumento da taxa de corrosão sendo igual a 955,35 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Tabela 16). Para esta temperatura é constatado através do ensaio de dureza a ocorrência do endurecimento secundário (Figura 29) sendo este afetado pela precipitação de carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$. A dureza pode ser justificada pela presença de molibdênio na composição do aço, que promove a precipitação de carbonetos do tipo M_2X que retardam a substituição destes por carbonetos mais grosseiros do tipo $M_{23}C_6$ (CORRÊA et al, 2017).

A composição química da amostra austenitizada a 1100°C por 120 minutos, temperada e revenida a 300°C por 60 minutos foi realizada através de análise EDS com o auxílio do MEV. As medidas obtidas são de 35.00 % peso para o ponto 1 enquanto o ponto 2 apresentou 11.39 % em peso, localizados na Figura 46.

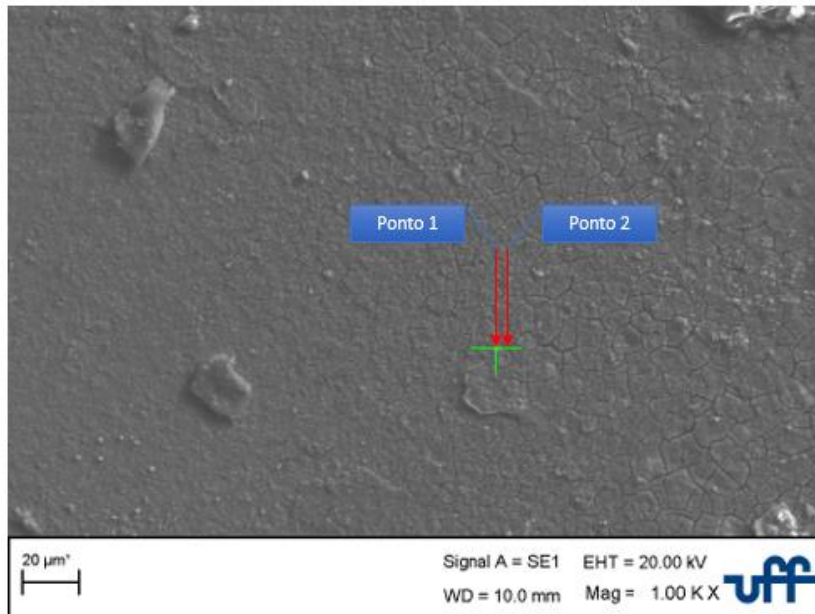


Figura 45: Pontos de medição de EDS na amostra austenitizadas a 1100°C por 120 min e revenida a 300°C por 60 minutos, a autora.

Através do diagrama construído com o auxílio do software Thermo-Calc (Figura 47) é possível observar que para a temperatura de 200°C há uma baixa taxa de difusão para a formação de carbonetos, o que justifica uma maior presença de cromo na matriz e melhores valores quanto a resistência à corrosão. Para a temperatura de 300°C empregada no revenimento a presença de cromo dissolvido na austenita retida apresenta seu menor valor que pode ser justificada pela precipitação fina e homogênea de carbonetos, possivelmente o $M_{23}C_6$, que apresenta grande quantidade de cromo em sua composição, empobrecendo a matriz em relação a quantidade de cromo dissolvida, e conseqüentemente diminuindo a resistência a corrosão. Em 400°C também é observado uma baixa fração de cromo na austenita, que tende a ser uma faixa prejudicial a resistência à corrosão em função da dissociação da fase martensítica e precipitação de carbonetos em grande quantidade.

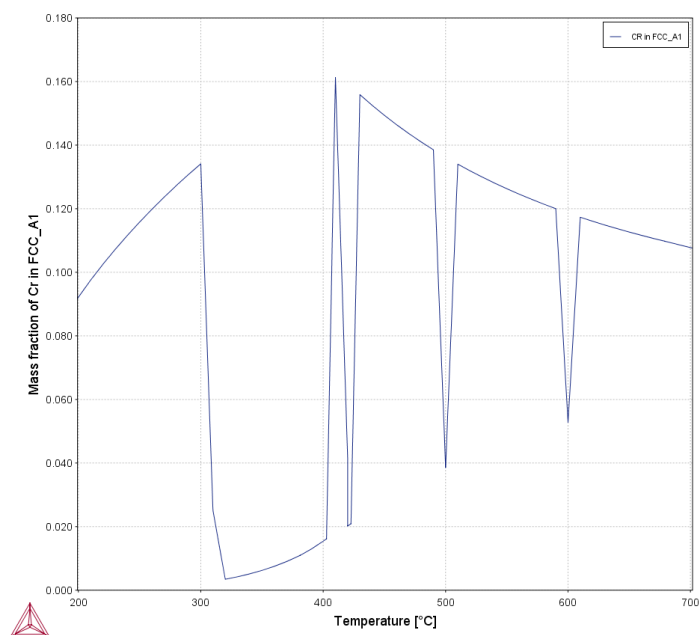


Figura 46: Diagrama de fração mássica de cromo dissolvido na austenita retida em função da temperatura, a autora.

A diminuição da resistência à corrosão pode ser justificada pelo aumento de precipitados na matriz do material e através da análise das imagens obtidas através do MEV (Figura 48) tal proposição pode ser utilizada para justificar o comportamento à corrosão encontrado para a temperatura de 400°C de revenimento. Tal fato pode ser encontrado em outros estudos, como em De Lima (2019) que analisa a influência do processo de têmpera e revenimento sobre a resistência a corrosão para um aço também inoxidável martensítico.

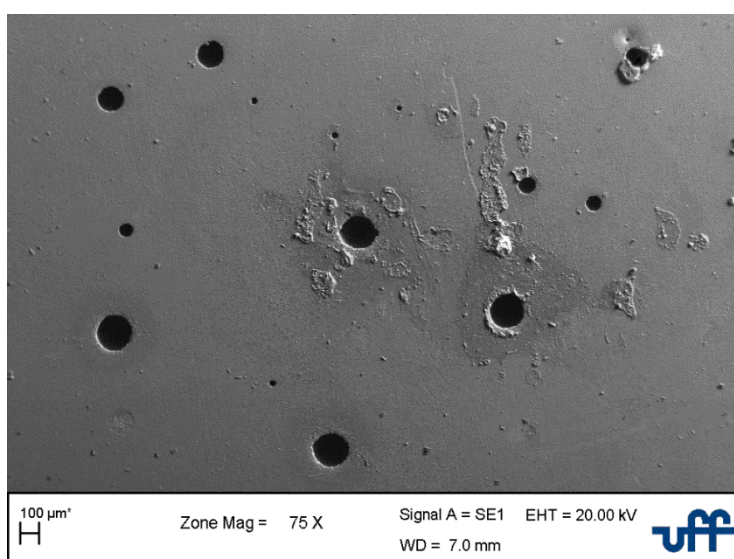


Figura 47: Corrosão por pites, amostra austenitizada a 1100°C por 120 min, temperada e revenida a 300°C por 60 min, a autora.

7. CONCLUSÕES

O presente trabalho analisou as mudanças microestruturais, mecânicas e eletroquímicas do aço inoxidável martensítico EN 1.4116. Após os tratamentos térmicos de têmpera e revenido e as principais conclusões foram:

- I. As temperaturas e tempos empregados na austenitização seguida de têmpera foram suficientes para promover modificações na microestrutura do aço inoxidável martensítico EN 1.4116. A temperatura de 1100°C possibilitou uma maior transformação na microestrutura, culminando em um volume maior de martensita na matriz, principalmente no maior tempo estudado, de 120 minutos;
- II. Após a realização da austenitização e da têmpera, observou-se uma elevação expressiva nos valores de dureza quando comparada a amostra em seu estado inicial. Após a realização do revenimento, há diminuição dos valores encontrados no pós têmpera, proporcionado pelo alívio de tensões e pela precipitação de carbonetos na matriz;
- III. Para a temperatura de revenimento de 300°C por 60 minutos, foi constatado o fenômeno de endurecimento secundário, caracterizado por um pico de aumento de dureza, pela precipitação de carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$. A dureza pode ser justificada pela presença de molibdênio na composição do aço, que promove a precipitação de carbonetos do tipo M_2X que retardam a substituição destes por carbonetos mais grosseiros do tipo $M_{23}C_6$.
- IV. A avaliação da susceptibilidade à corrosão no aço foi feita através do ensaio de polarização utilizando duas soluções de concentrações diferentes: uma a 1 mol/L e outra a 0,01 mol/L, ambas utilizando NaCl. A solução de maior concentração de íons de cloro se mostrou muito agressiva ao estudo, onde se observou a ocorrência do fenômeno de formação de pites metaestáveis através do comportamento das curvas dos ensaios de polarização, apresentando constantes oscilações em seu

comportamento. Através da análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura foi possível constatar a grande presença de pites, corroendo as amostras analisadas.

- V. A segunda solução empregada, com concentração mais branda de 0,01 mol/L de NaCl se mostrou mais adequada para a realização dos ensaios, podendo através destes obter-se curvas características, e através dos gráficos gerados pelos dados do ensaio, extrair parâmetros importantes em relação a resistência a corrosão. A amostra que apresentou a melhor resistência à corrosão foi aquela submetida a austenitização a 1100°C por 120 minutos, temperada e revenida a 200°C por 60 minutos.
- VI. Essa condição, austenitização a 1100°C por 120 minutos seguido de têmpera e revenida a 200°C por 60 min, se mostrou a melhor condição estudada tanto em termos de resistência à corrosão, como pelo valor de dureza (525 HV). Esse valor é menor que o valor de 605 HV obtido na amostra revenida a 300°C. Nessa temperatura ocorreu o endurecimento secundário. E o valor de 525 HV é maior que o valor de 482 HV, obtido na amostra revenida a 400°C. Aqui ocorreu o coalescimento dos carbonetos, verificado pelas micrografias obtidas com o auxílio do MEV, o que justifica a diminuição da dureza. Assim, tanto a 300°C e 400°C foi verificada a depleção de cromo entre matriz/precipitado. Já o revenimento a 200°C, mostrou uma distribuição mais homogênea do cromo pela amostra.
- VII. A temperatura empregada no revenimento é um fator que deve ser considerado quando se trata da resistência a corrosão, exercendo influência na densidade corrente de corrosão. Quanto maior a temperatura de exposição mais carbonetos são formados, fazendo com que as amostras apresentem maiores valores de corrente de corrosão, e que caracteriza em menor resistência a corrosão. Este fato pode ser justificado pela precipitação de carbonetos de cromo da forma $(Fe, Cr)_{23}C_6$ que exercem grande influência na diminuição da resistência a corrosão, uma vez que a matriz se torna empobrecida de Cr.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCÂNTARA, C.M. Relação Estrutura-propriedade-processamento de aços inoxidáveis martensíticos. 2021. Dissertação (Mestrado) - Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. Belo Horizonte, MG.

ALOMARI, A.S. Serrated yielding in austenitic stainless steels. *Materials at High Temperatures*. Disponível em <<https://doi.org/10.1080/09603409.2021.1917747>>. Acesso em 21 de out de 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. In: ABEL, L. A., et al. *Metals Handbook*. 10^a. ed. Ohio: Metals Park, v. 1, 1990. p. 1-2521. ISBN 978-0-87170-377-4.

AMÉRICO, E.P. Estudo de Caso: Tratamento Térmico de Punções do Furo da Chapa Lateral de Silos para Armazenagem de Grãos – Indústria Pagé. 2007. 60f. Trabalho apresentado ao curso de graduação de Engenharia de Materiais – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

APERAM STAINLESS EUROPE. MA5: martensitic stainless steel with a high degree of hardness and improved resistance to corrosion for knife blades and cutting tools. 2016.

APERAM SOUTH AMERICA. Aço Inoxidável: a solução perfeita para o desenvolvimento sustentável. Disponível em: <http://brasil.aperam.com>. Acesso em: 17 out. 2021.

ASTM G61-86 (Reprovada em 1998) Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys.

ASM HANDBOOK, Volume 13, Corrosion, ASM International, CDROM, 2004. ASM, I. *ASM Handbook, Corrosion: Materials*. Ohio: ASM International, v. 13B, 2005.

ASM SPECIALTY HANDBOOK, Stainless Steel, 2th ed, 1996, pg. 05-06. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6507: Materiais metálicos - Ensaio de dureza Vickers - Parte 1: Método de ensaio. Rio de Janeiro. 2019.

ASSUMPSÃO R. L. Resistência A Corrosão Da Camada Martensitica Formada Na Superfície Do Aço Inoxidável Ferrítico 409 Tratado Por SHTPN. 2003. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal Do Paraná. Curitiba, 2013.

ASTM. Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Pipe. Norma A790/A 790M-01, 2008.

BALLESTEROS, A.F.; PONCIANO, J. A.; DE SOUZA I. Susceptibilidade de juntas soldadas circunferenciais de aço API 5L X80 à corrosão sob tensão e à fragilização por hidrogênio. *Tecnol. Metal. Mater. Miner*, v. 6, p. 147-152, 2010.

BAROUX, B; GORSE, D. The effect of pH and potentiostatic polarization on the pitting resistance of stainless steels: relation to non-metallic inclusions or passive films modifications, in: P. Marcus, B. Baroux, M. Keddam (Eds.), *Modifications of Passive Films*, European Federation of Corrosion Publications, London, 1994, pp. 300-312.

BERTINI, L.; FONTANARI, V. Fatigue Behaviour of Induction Hardened Notched Components. *International Journal of Fatigue*, v.21, pag.611-617, 1999.

BHADESHIA, H.K.D.H. Steels for Bearings. *Progress in Materials Science* 57 (2012) 268- 435.

BURSTEIN, G.T., LIU, C., SOUTO, R.M., VINES, S.P. "Origins of pitting corrosion" *Corrosion Engineering, Science and Technology* 39, (2004), 25-30.

BURSTEIN, G.T.; MATTIN S.P. The nucleation and early stages of growth of corrosion pits, in: P.M. Natishan, R.G. Kelly, G.S. Frankel, R.C. Newman (Eds.), *Critical Factors in Localised Corrosion II*, The Electrochemical Society, Pennington, 1996, pp. 1-14.

CAETANO, G. Q. Soldagem similar de aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos pelo processo "friction stir welding". 2016. 170 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

CALLISTER, W.D. Jr; RETHWISCH, D.G. *Callister's Materials Science and Engineering*, 10th Edition, Global Edition. 944 págs. Wiley. 2019.

CAMILLO, A.P.C; ROVERE, C.A.D; AQUINO, J.M; KUTI, S.E. Efeito do revenido na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos. *Revista Escola de Minas - REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto*, 63(1): 117-122, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672010000100020> . Acesso em 07 de mar de 2022.

CARBÓ, H.M. *Apostila Aço Inoxidável: Aplicações e Especificação*. Núcleo Inox, Acesita, 2008.

CARROUGE, D. *Study of the Microstructure Developing in the HAZ of a Range of Supermartensitic Stainless Steels*. Londres: University of Cambridge, 2002. 195p. (Tese, Doutorado em Philosophy in Natural Sciences).

CASCUDO, O. *O Controle da Corrosão de Armadura de Concreto: Inspeção e Técnicas Eletroquímicas*. São Paulo: Editora Pini Ltda. 237. 1997.

CAVALI, A. "Aço Inoxidável"; Centro Universitário Padre Anchieta, Faculdade de Tecnologia, Ciência dos Materiais, 2013.

CHARLES, J. Structure and Mechanical Properties of Duplex Stainless Steels. In Conference Duplex Stainless Steels'94, Glasgow-Scotland, 1994. paper K1, Proceedings. England, TWI, 1994.

CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM. 7ª Ed., 2008.

CHUDZICKI, J.; HORN, B. D.; TSAI, C. Mechanisms of Surface Deterioration - Cladded Rolls For Continuous Slab Casting - Phase 1. Mechanical Working and Steel Processing Conference, Baltimore, v. 36, p. 67-77, 1994.

COLPAERT, H. Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns. 4. edição. São Paulo: Blücher, 2008.

CORRÊA, E.C.S; ROSA, J.B.D; MAGALHÃES, A.S; LOPES, W. BRAGA, C; LOURENÇO, P.P.C. Influência dos parâmetros de têmpera e revenimento sobre a dureza e a microestrutura do aço AISI M2. In: ABM Anual Congress, 72nd, 2017, São Paulo, p. 1697-1704.

CORRÊA, G.F. Influência de fases intermetálicas precipitadas em aço UNS S31803 forjado na sua resistência à corrosão. 2015. Trabalho de conclusão de curso – Departamento de Metalurgia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.45 p.

CORREIO, T. A. V.; REICHERT, A. A.; OSÓRIO, A. G.; SOUZA, D. Análise teórico-experimental da microestrutura do aço AISI 316L soldado via GTAW com diferentes metais. Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade. Pelotas, RS. ISSN 2448-1661 p 01-06. 2018.

COSTA, R.J.G, Substituição parcial do titânio pelo nióbio em um aço ASTM 409: efeito na microestrutura, textura e estampabilidade. UFMG, 2017, Belo Horizonte, MG.

CRUZ, H.; GONZALEZ, C.; JUÁREZ A.; HERRERA, M.; JUAREZ J. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis 60 method. Journal of Materials Processing Technology, v 178, n 1-3, p. 128-134, 2006.

DA MAIA, B.I; FUTAMI, A.H; DE OLIVEIRA, M.A. Um guia para padronização do processo de tratamento térmico em fornos contínuos. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 14, n. 2 (2019) 67-77 ISSN 1809-8797. Disponível em: < www.ufcg.edu.br > Acesso em 11 de out de 2020.

DALMAU, A.; RICHARD, C.; MUÑOZ, A. Igual –. Degradation mechanisms in martensitic stainless steels: Wear, corrosion and tribocorrosion appraisal. Tribology International, v. 121, p.167-179, maio 2018. Disponível em

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301679X18300367>>. Acesso em 24 de ago de 2021.

DIETER, G. E. Metalurgia Mecânica. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1981. p.443-444

DUTTA, S.K. Different Types and New Applications of Stainless Steel. Iron & Steel Review. Vol. 62.Nº 5. 2018. Pg 86-91. Disponível em <https://www.researchgate.net/publication/330383386_Different_Types_and_New_Applications_of_Stainless_Steel>. Acesso em 22 de out de 2021.

GARRISON, W.M; AMUDA, M.O.H. Stainless Steels: Martensitic in Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.02527-3. 2017.

GARRISON, W.M. Aços Inoxidáveis: Martensíticos. Enciclopédia de Materiais: Ciência e Tecnologia, 8804-8810. Doi: 10.1016 / b0-08-043152-6 / 01582-5. 2001.

GIRALDO, C. P. S. Precipitação de Fases Intermetálicas na Zona Afetada pelo Calor de Temperatura Baixa (ZACTB) na Soldagem Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Eng. Metalúrgica, Escola Politécnica, U. de São Paulo. São Paulo, 2001.

GUIMARÃES, R.F; FIGUEIREDO, N.C; PINHEIRO, V.M; MIRANDA, H.C; FERREIRA, H. Influência do Teor de Mo na Microestrutura de Ligas Fe-9Cr-xMo. Soldagem & Inspeção. São Paulo. ISSN 1980-6973. Vol. 15, nº 4, p. 254-264, Out/Dez 2010.

GONÇALVES, T.M. CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS FORMADOS POR DESCARGA EM GAIOLA CATÓDICA DE TITÂNIO COM ADIÇÃO DE AL E CU. Dissertação (Mestrado). Instituto Federal do Espírito Santo, Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Vitória – ES, 2019.

GUPTA, R. K.; BIRBILIS, N. The influence of nanocrystalline structure and processing route on corrosion of stainless steel: A review. Corrosion Science, v.92, p. 1–15, 2015.

HERNÁNDEZ, J.W.C. Efeito da temperatura de revenimento sobre o grau de sensibilização e resistência à corrosão r pite de aços inoxidáveis supermartensíticos contendo 13% Cr, 5% Ni, com e sem adição de Nb e Mo. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo - SP. 2016.

HERTZBERG,R. W. Deformation and fracture mechanic of engineering materials,4 th Edition, John Wiley & Sons, 1996.

KELLY, R. G. Pitting In: BABOIAN, R (ed) Corrosion tests and standards. ASTM Philadelphia 1995 p. 166-74.

KIM, J., KIM, Y., LEE, J., & KIM, K. (2010). Effect of chromium content on intergranular corrosion and precipitation of Ti-stabilized ferritic stainless steels. *Corrosion Science*, 52(5), 1847–1852. doi:10.1016/j.corsci.2010.01.037.

KOLOTYRKIN, Y.M. Pitting corrosion of metals, *Corrosion* 19 (1963) 261-268
T.P. Hoar, W.R. Jacob, Breakdown of passivity of stainless steel by halide ions, *Nature* 216 (1967) 1299-1301.

KRAUSS, G. Heat treated martensitic steel: microstructural systems for advanced manufacture. *ISIJ International*, v.35, n.4, p.349-359. 1995.

KWIETNIEWSKI, C. E. F.; KISS, F. J.; STROHAECKER, T. R.; REGULY, A. Tratamentos térmicos de aços e ferros fundidos. 1. ed. Porto Alegre. Editora UFRGS, 2014.

LANDOLT, D. (2007). Corrosion and surfaces chemistry of metals. Switzerland: EPFL.

LAUGHLIN, D.E.; HONO, K. *Physical Metallurgy*. 5th Edition. 2015. ISBN 978-0-444-5377-6. Editora: Elsevier.

LAROSA, M. A. Influência de tratamentos superficiais a laser em aços inoxidáveis utilizados em instrumentais cirúrgicos. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Departamento de Engenharia de Materiais, Comissão de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Campinas – SP, 2005;

LEI, X.; FENG, Y.; ZHANG, J.; FU, A.; YIN, C.; MACDONALD, D. D. Impact of Reversed Austenite on the Pitting Corrosion Behavior of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel. *Electrochimica Acta*, v. 191, p. 640– 650, 2016.

LIM, L. C, M. O LAI, e J MA. “Tempering of AISI 403 stainless steel.” *Mater. Sci. Eng. A* 171, 1993: 13–19.

LUIZ, L.A.; HENKE, S.L.; KURELO, B.C.E.S.; SOUZA, G.B.; ANDRADE, J.; MARINO, C.E.B. Os inoxidáveis aplicados na indústria petroquímica: estudo comparativo da resistência à corrosão por técnicas eletroquímicas. *Tecnologia em metalurgia, materiais e mineração*. São Paulo. V.17, n. 1, p 61-70. 2020. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.20201960>. Disponível em <<https://www.tecnologiammm.com.br/doi/10.4322/2176-1523.20201960>> Acesso em 26 de out de 2021.

McCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. *Corrosion Science*, v. 47, p. 3202-3215, 2005.

MAGALHÃES, C. H. X. M, Efeito do processamento térmico nas transformações de fase ferrita-austenita em um aço inoxidável duplex do tipo UNS S32304. UFOP, 2017, Ouro Preto, MG.

MAGDY A. M. I., REHIM S. S. A. E., HAMZA M. M. Corrosion behavior of some austenitic stainless steels in chloride environments. *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 80-85.

MAGNABOSCO, R. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205), 2001.

MARIANO, N.A.; MUROLO, J.P. Efeito do tratamento térmico na microestrutura e resistência à corrosão da liga 12Cr1,8Ni0,1C. *Revista Matéria*, vol. 11, nº 2, Rio de Janeiro, 2006, p 138 – 145. Disponível em <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762006000200007>. Acesso em 21 de out de 2021.

MENG, F., et al, Role of Eta-Carbide Precipitations in the Wear Resistance Improvements of Fe-12Cr-MoV-1.4C Tool Steel by Cryogenic Treatment, *ISIJ International*, Vol 34, No. 20 pp 205-210, 1994.

OKADA, T. Halide nuclei theory of pit initiation in passive metals, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 241-247.

PAGITSAS, M.; SAZOU, D; DIAMANTOPOULOU, A; General and pitting corrosion deduced from current oscillations in the passive -/active transition state of the Fe|H₂SO₄ electrochemical system. *Electrochimica Acta* 47 (2002). 4163-4179.

PARDO A., MERINO M. C., COY A. E., VIEJO F., ARRABAL R., MATYKINA E. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions. *Corrosion science* 50 (2008) 1796-1806.

PICON, C. A. et al. Estudo do mecanismo de corrosão por pites em água do mar de aços inoxidáveis supermartensíticos microligados com Nb e Ti. *Rem: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto*, v. 63, n. 1, p. 65-69, 2010.

PINEDO, C. E. Tratamento térmico e superficial do aço inoxidável martensítico AISI 420 destinado a moldes para injeção de polímeros – tratamento térmico. São Paulo: 2º Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes - ABM, 2004.

PINHEIRO, B.R. Estudo sobre adição de elementos de liga e do tratamento térmico de solubilização para melhorar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos aços AISI 304 submetidos a elevadas temperaturas - uma revisão de literatura. Trabalho de conclusão de curso Universidade Federal do Ceará. Fortaleza -CE – 2020.

POLETTI, T. Avaliação metalúrgica de tratamento criogênico em aço inoxidável martensítico DIN 1.4110. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014.

RASBAND, W. S., ImageJ. U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA. Disponível em: <http://rsb.info.nih.gov/ij/> , 1997-2021. Acesso em: 17 de out. de 2021.

RODRIGUES, C. A. D., DI LORENZO, P. L., SOKOLOWSKI, A., BARBOSA, C. A., ROLLO, J. M. A. Decomposição da austenita em três aços inoxidáveis supermartensíticos microligados ao Be, Nb e Ti. In: Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável INOX'2004, São Paulo, 2004.

SILVA, G.M; RIBAS, R.A. Corrosão em estrutura de concreto armado ocasionada pela ação de fertilizantes e ambiente marítimo. Congresso Brasileiro de Patologias das Construções. Fortaleza – CE. 2020. P 3500-3511.

SILVA, P. N. Aços inoxidáveis. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. CCT- Centro de Ciência e Tecnologia. Campos dos Goytacazes, 20 de abril de 2010.

SIMÕES, M.S; CASTRO, A.L.R; ANDRADE, M.S. Atrito interno em aços inoxidáveis austeníticos contendo cobre. Revista Escola de Minas. Ouro Preto. 2010. Pg 51 - 55

SOLOMON, H. D.; DEVINE, T. M. A Tale of Two Phases. In: Conference Duplex Stainless Steels'82, St. Louis-USA, 1982. Proceedings. Ohio, American Society of Metals, p. 693-756, 1983.

SOLTIS, J. Desagregação de passividade, iniciação de pites e propagação de pites em materiais metálicos – Revisão, Corrosion Science (2014), Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.006>

SOUSA, C.M.A.F. Aços inoxidáveis na construção civil. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Instituto Superior Técnico – Departamento de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal. 2015.

SOUZA, L.M.; PEREIRA, E.C. Influência da corrosão no aço inoxidável duplex S3803 submetido a íons de cloreto em diferentes temperaturas. Perspectivas Online: Exatas & Engenharia, v.10, n.29, p.53-73, 2020.

STEWART, J.; D.E. WILLIAMS, D.E. The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel: on the role and importance of sulphide inclusions, Corros. Sci. 33 (1992) 457-463.

SUNDMAN, B. Thermo-Calc, a general tool for phase diagram calculations. In: Computer Aided Innovation of New Materials. North Holland: Elsevier Science Publishers B. V., 1991. p. 795–798.

Tait, W.S. (1994). An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists, PairODocs Publishers, Racine, Wisconsin 1994.

TSENG, C. M., LIOU, H. Y., TSAI, W. T.; "The influence of nitrogen content on corrosion fatigue crack growth behavior of duplex stainless steel"; Materials Science and Engineering; 2003.

VIEIRA, M.E.M; SILVA, M.L.S; OLIVEIRA, L.F.C; PERRONE. I.T; STEPHANI, R. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV): fundamentos e aplicações em produtos lácteos. Research, Society and Development, v. 10, n. 10, 2021.

_____ "Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel"; IMO – The International Molybdenum Association, Second Edition, London, 2009.

XU, W., MARTIN, D. S., CASTILLO, R., D., ZWAAG, S. V. D. Modelling and characterization of chi-phase grain boundary precipitation during aging of Fe-Cr-Ni-Mo stainless steel, Materials Science & Engineering A, v.467, n.1-2, p24-32, out 2007.

WILLIAMS D.E.; C.WESTCOTT, M. FLEISCHMANN. Stochastic models of pitting corrosion of stainless steels: II. Measurements and interpretation of data at constant potential, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 1804-1811. 183.

WINSTON, R. Uhlig's Corrosion Handbook. ECS, 2011.

WISTI, M., HINGWE, M., BRENNAM, R. L., (1991), Tempering of Steel". In: ASM Handbook, v. 4, Heat Treating, ASM International, pp. 121-136.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo, EDUSP, 2013.