

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

RODOLFO DE SOUZA RODRIGUES

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO  
INTERGRANULAR DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO  
F138 - PERSPECTIVA DE DESEMPENHO APÓS  
DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA (DPS)**

Sorocaba, São Paulo

Outubro 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

RODOLFO DE SOUZA RODRIGUES

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO  
INTERGRANULAR DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO  
F138 - PERSPECTIVA DE DESEMPENHO APÓS  
DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA (DPS)**

Dissertação apresentada ao PPGCM - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais na área de concentração de Nanotecnologia

Orientação: Prof. Dra. Andrea Madeira Kli-  
auga

Sorocaba, São Paulo

Outubro 2018



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

### Relatório de Defesa de Dissertação Candidato: Rodolfo de Souza Rodrigues

Aos 26/10/2018, às 14:00, realizou-se na Universidade Federal de São Carlos, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, a defesa de dissertação de mestrado sob o título: Estudo da resistência à Corrosão intergranular do aço inoxidável austenítico F138 - perspectiva de desempenho após deformação plástica severa (DPS), apresentada pelo candidato Rodolfo de Souza Rodrigues. Ao final dos trabalhos, a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento, tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

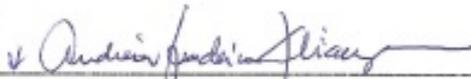
Participantes da Banca	Função	Instituição	Conceito
Profa. Dra. Andrea Madeira Kliauga	Presidente	UFSCar	<u>aprovado</u>
Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere	Titular	UFSCar	<u>aprovado</u>
Profa. Dra. Clarice Terui Kunioshi	Titular	CTMSP	<u>aprovado</u>

Resultado Final: aprovado

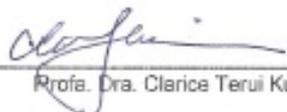
#### Parecer da Comissão Julgadora\*:

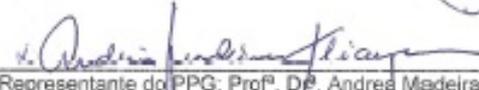
1) O aluno domina a metodologia científica? Sim  
2) Se o aluno domina o objeto da pesquisa escolhido, considerando o enfoque na área de ciência dos materiais.  
Com as alternativas:  Sim ( ) atendeu parcialmente

Encerrada a sessão reservada, o presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar, eu, Profª. Drª. Andrea Madeira Kliauga, representante do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, lavrei o presente relatório, assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Andrea Madeira Kliauga

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Clarice Terui Kunioshi

  
\_\_\_\_\_  
Representante do PPG: Profª. Drª. Andrea Madeira Kliauga

Não houve alteração no título da dissertação ( ) Houve. O novo título passa a ser:

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_



#### Observações:

- Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.
- Para gozar dos direitos do título de Mestre ou Doutor em Ciência dos Materiais, o candidato ainda precisa ter sua dissertação ou tese homologada pelo Conselho de Pós-Graduação da UFSCar.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Rodolfo de Souza Rodrigues, realizada em 26/10/2018:

Prof. Dra. Andrea Madeira Klaua  
UFSCar

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere  
UFSCar

Prof. Dra. Clarice Terui Kuniishi  
CTMSP



# Agradecimentos

Agradeço principalmente a Dra. Andrea Madeira Kliauga, que desde do início me apoiou no desenvolvimento desse trabalho e por ter transmitido parte de seu vasto conhecimento na área da engenharia de materiais, além de ter sido atenciosa e paciente perante as dificuldades encontradas.

Aos meus pais, Francisco de Assis Rodrigues e Aparecida Barbara de Souza Rodrigues e irmãos Augusto de Souza Rodrigues e Wellington José Rodrigues por todo apoio em meus desafios.

A minha noiva, Natália de Oliveira Silva, pelo dedicação, paciência e carinho.

A Isabella de Oliveira Silva pela ajuda principalmente na etapa final do trabalho.

Aos meus avós, Sebastião Rodrigues e Aparecida Rodrigues, e tios Décio Eleutério e Maria Eleutério por auxiliarem meus pais em minha criação.

Aos meus primos que cresceram comigo: Solange Eleutério, Ana Paula Eleutério, Vanessa Eleutério, Renata Eleutério, Juliana Rodrigues, Lígia Rodrigues, Daniel Daniel Warschauer e Beatriz Daniel Warschauer.

Aos Meus Padrinhos, Manoel Moreira da Silva e Zulmira Nascimento, por boa parte do meu crescimento pessoal.

Aos meus amigos do PPGCM: Engenheiros Alan R. Moreno, Etiane C. Moraes, José C. Vasques, Juliana C. Iaquinto, Renan P. Godoi, Raphael O. Silva, Thiago O. Santos.

Ao Dr. Carlos Alberto Della Rovere e Dra. Denise Tallarico, pela contribuição com o trabalho.

A Marinha do Brasil (MB), pela estrutura disponibilizada e principalmente ao Comandante Cláudio Eduardo dos Santos Velasco pelo incentivo a realização desse trabalho. Além do apoio dos militares Eduardo Rodrigues, Rubens Wassano, Rafael Monteiro, Ramon Soares, Diôgo Tertuliano, Felipe Souza, Thiago Nascimento, André Hernandez, Lucas Sá, André Lima, João Ricardo, Lucas Camazano, Leonardo Dourado, Diogo Correia, Vinicius Gomes, Rafael Costa e Luis Elias. Também dos doutores Clarice Kunioshi, Guilherme Fernandes, Fábio de Camargo e Selma Luiza Silva por me ajudarem tanto na parte experimental como de caracterização.

A instituição de fomento à pesquisa acadêmica Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) que possibilitou a realização desse trabalho.

Agradeço também a Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR) <sup>1</sup>, a Faculdade de Engenharia de Sorocaba (FACENS) <sup>2</sup> e a Faculdade de Tecnologia de Sorocaba (FATEC) <sup>3</sup>, por disponibilizar suas estruturas para realização dos experimentos e caracterizações.

---

<sup>1</sup> <https://www2.ufscar.br/>

<sup>2</sup> <http://www.facens.br/>

<sup>3</sup> [www.fatecsorocaba.edu.br/](http://www.fatecsorocaba.edu.br/)

*“Os que se encantam com a prática sem a ciência  
são como os timoneiros que entram no navio  
sem timão nem bússola,  
nunca tendo certeza do seu destino.”*

Leonardo da Vinci

# Resumo

Rodrigues, Rodolfo de Souza. ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROÇÃO INTERGRANULAR DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO F138 - PERSPECTIVA DE DESEMPENHO APÓS DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA (DPS), Outubro 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, 2018.

**Palavras-chaves:** Sensitização, Deformação Plástica Severa (DPS), Extrusão em Canal Angular (ECA), Corrosão Intergranular.

Aços inoxidáveis austeníticos são amplamente empregados em estruturas dos circuitos de aquecimento e resfriamento de usinas termoelétricas, termonucleares, no armazenamento e reprocessamento de combustíveis nucleares, principalmente por apresentar boa processabilidade, alta resistência à corrosão e à fluência. Em particular, nas aplicações termonucleares, há, no entanto, a desvantagem do inchamento causado pela nucleação de *voids* e bolhas de He no interior do material irradiado e do aumento da sensibilidade à corrosão intergranular devido à aceleração do processo difusivo de elementos de liga no material. Utilizando deformação plástica severa (DPS), por meio do processo de extrusão por canal angular (ECA), consegue-se obter um aumento da área de contorno, assim como aumento da densidade de discordâncias, aprisionando os átomos de He nessas regiões. Em relação a corrosão intergranular, o mecanismo atuante na maioria dos casos é a sensitização causada por precipitação nos contornos de grão de fases ricas em cromo, tais como  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  e precipitados intermetálicos. O aumento de deformação plástica (acima de 15%) pode acelerar o processo de sensitização nos aços inoxidáveis austeníticos. Para avaliar esses efeitos de degradação de materiais metálicos nanoestruturados, foram realizados ensaios de corrosão em amostras de aço inoxidável austenítico ASTM F138 com granulação nanométrica, comparando as taxas de corrosão do mesmo aço em amostras após o processo de solubilização e sensitização. Para obter as amostras nanoestruturadas foi realizada a extrusão em canal angular (ECA) a,  $300^\circ\text{C}$ , até uma deformação equivalente a 4,9. As amostras solubilizadas foram obtidas após permanecerem por  $1100^\circ\text{C}$  a 1 hora em uma mufla e resfriadas em água. As amostras sensitizadas foram obtidas após permanecerem no forno a  $850^\circ\text{C}$  durante 240 horas e resfriadas a temperatura ambiente. Os ensaios de corrosão foram realizados conforme a norma ASTM 262 Práticas A e C. Foram realizadas caracterizações microestruturais para análise do processo de sensitização e para verificar os mecanismos de corrosão utilizou-se Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) juntamente com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Mapeamento da orientação cristalográfica por padrões de difração em MET, Difração de Raios-X (DR-X) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS). Foi verificado que as amostras nanoestruturadas e sensitizadas apresentaram maior resistência a corrosão do que as amostras apenas solubilizadas. Na amostra sensitizada, a corrosão intergranular foi causada por precipitados com alta concentração de cromo e molibdênio. Os filmes formados na superfície das amostras sensitizadas apresentaram maior quantidade de óxido de Cromo VI em relação as amostras solubilizadas e ECA7x. Esse óxido é menos resistente a corrosão em meio ácido do que de Cromo III. O filme passivo formado na amostra submetida à DPS apresentou

maior quantidade de Cromo III e de molibdênio proporcionando, assim, uma maior resistência à corrosão generalizada.

# Abstract

Rodrigues, Rodolfo de Souza. STUDY OF RESISTANCE TO INTERGRANULAR CORROSION OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL F138 - PERFORMANCE PERSPECTIVE AFTER SEVERE PLASTIC DEFORMATION (SPD), Outubro 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, 2018.

**Keywords:** Sensitization, Severe Plastic Deformation (SPD), Equal Channel Angular Pressing (ECAP), Intergranular Corrosion (IGC).

Austenitic stainless steels are widely used in heating and cooling circuits of thermoelectric and nuclear power plants (NPP) in the storage and reprocessing of nuclear fuels, mainly because they have good processability, high resistance to corrosion and creep. In particular in thermonuclear applications there is, however, the trouble of swelling caused by the nucleation of He voids and bubbles within the irradiated material and the increased sensitivity to intergranular corrosion due to the acceleration by diffusion of alloying elements in the material. Using severe plastic deformation (DPS) by the equal channel angular pressing (ECAP), an increase in the boundary area can be achieved as well as an increase in the density of dislocation enhancing He trapping in these regions. In relation to intergranular corrosion, the mechanism acting in most cases is the sensitization caused by precipitation in boundary grain of chromium-rich phases such as  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  and intermetallic precipitates. Increased plastic deformation (above 15%) can accelerate the sensitization process in austenitic stainless steels. In order to evaluate the effect of DPS on the corrosion resistance in oxidizing media, the ASTM 262 Practice C test was performed on a ASTM F138 steel after solubilization (1h at  $1100^\circ\text{C}$ ), sensitization (240h at  $850^\circ\text{C}$ ) and ECAP (7 passes at  $300^\circ\text{C}$ ). Microstructural characterization was performed to analyze the sensitization process and to verify the corrosion mechanisms using Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM) together with X-ray Energy Dispersion Spectroscopy (EDS), Transmission Electron Microscopy (TEM), Mapping of crystallographic orientation by diffraction patterns in MET, X-ray Diffraction (DR-X) and X-ray Excited Photoelectron Spectroscopy (XPS). It was verified that while the sensitized material underwent intergranular corrosion the solubilized and ECAP material were subjected to general corrosion. The mass loss in  $\text{HNO}_3$  was larger for general corrosion than for intergranular corrosion. The passive film of the ECAP sample contained more Chromium III and Molybdenum than in the solubilized sample, and therefore presented higher resistance to corrosion in the  $\text{HNO}_3$  medium. The sensitized material presented precipitates with high concentration of chromium and molybdenum leaving the surrounding regions more susceptible to intergranular corrosion and by pites. The film formed on the surface of the sensitized samples presented higher amount of the Chromium VI oxide in relation to the solubilized samples and ECA7x. This oxide is less resistant to acid corrosion than Chromium III oxide. The passive film of the ECAP sample contained more Chromium III and Molybdenum than in the solubilized sample, and therefore presented higher resistance to corrosion in the  $\text{HNO}_3$  medium.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Esquema de uma usina termonuclear . . . . .	23
Figura 2 – Composição dos aços inoxidáveis . . . . .	26
Figura 3 – Nanoestruturação de Superfície pelo processo FMRR . . . . .	35
Figura 4 – Processo de formação de grãos finos por meio de ECA . . . . .	36
Figura 5 – Rotas de extrusão pelo processo de ECA . . . . .	37
Figura 6 – Microestrutura aço F138 deformado a 300°C em ECA, rota A. a) material como recebido; b) ECA 1x; c) ECA 2x; d) ECA 4x. . . . .	38
Figura 7 – Extrusão em Canal Angular - ângulos entre os canais . . . . .	40
Figura 8 – Comparação da taxa de endurecimento e evolução microestrutural de materiais com baixa energia de falha de (curva 1) empilhamento com alta energia de falha de empilhamento (curva 2) . . . . .	41
Figura 9 – Comparação microestrutural em relação a formação de maclas. a) Amostra deformada à temperatura ambiente; b) amostra deforma à 300°C. . . . .	42
Figura 10 – Comparação das propriedades mecânicas no ECA a frio e a morno . . . . .	43
Figura 11 – Microestrutura 1x e 4x em temperatura ambiente e a 300°C . . . . .	44
Figura 12 – Corrosão Intergranular . . . . .	45
Figura 13 – Curva TTS 316N e 316L . . . . .	46
Figura 14 – Precipitação de carbonetos nos contornos de grãos e fases intermetálicas em aço 316L. . . . .	49
Figura 15 – Porcentagem de Cr em relação a distância do contorno de grão (aço inoxidável austenítico: C=0,049%; Cr=18,3%; Mo=0,19%; N=0,029%; Ni=11,7%). . . . .	52
Figura 16 – Curva esquemática de polarização potenciodinâmica de aço inoxidável austenítico . . . . .	53
Figura 17 – Mecanismo de reação autocatalítica . . . . .	55
Figura 18 – Influência do tamanho de grão na corrosão . . . . .	61
Figura 19 – Fluxograma das das atividades experimentais realizadas durante o desenvolvimento do trabalho . . . . .	63
Figura 20 – Matriz para extrusão em canal angulare esquema ilustrando direções e ângulos . . . . .	64
Figura 21 – Ilustração das amostras produzidas a partir de uma barra cilíndrica . . . . .	65
Figura 22 – Corpo de prova final para ensaios de corrosão . . . . .	65
Figura 23 – Esquema do aparato utilizado . . . . .	66
Figura 24 – Aparato Experimental para o ensaio de corrosão intergranular. . . . .	67

Figura 25 – Esquema ilustrativo dos diferentes tipos de imagens formadas por meio de MET. . . . .	71
Figura 26 – Equipamento de de DR-X da empresa Emperyan - Malvern Panalytical	72
Figura 27 – Desenho esquemático do princípio de funcionamento da Difração de Raios-X . . . . .	73
Figura 28 – Ensaio de dureza Vickers HV(100g) - Avaliação da sensitização (850°C)	76
Figura 29 – Avaliação da dureza de aços inoxidáveis austeníticos 316 e 316L expostos a temperaturas de 650°C e 850°C. . . . .	76
Figura 30 – Avaliação da susceptibilidade do ataque a corrosão por pites na amostra solubilizada - MEV. a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) na região dos contornos de grãos; b) detalhe do ataque nos contornos de grãos; e c) detalhe do ataque nos contornos de maclas de deformação. . . . .	77
Figura 31 – Avaliação da sensitização. Microscopia óptica das amostras sensitizadas ensaiadas com ácido oxálico: a) 24 horas; b) 72 horas; c) 96 horas; d) 120 horas; e) 144 horas e f) 168 horas (850°C). . . . .	79
Figura 32 – Fração de área de pite (%) em relação ao tempo de tratamento térmico	80
Figura 33 – Avaliação da sensitização - Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Tempo de tratamento térmico (850°C): a) 72 horas; e b) 120 horas. . . . .	80
Figura 34 – Formação de precipitados - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). a) Precipitados observados na matriz; e b) precipitados observados nos contornos de grãos. . . . .	81
Figura 35 – Estrutura de um dos precipitados maiores presentes nos contornos de grãos - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Em a) verifica-se a imagem do Precipitado; b) e c) são as imagens das estruturas cristalinas do precipitado. . . . .	82
Figura 36 – Estrutura dos precipitados formados no interior do grão - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Em a) verifica-se a imagem do carboneto; b) e c) são as imagens dos padrões do carboneto. . . . .	83
Figura 37 – a) Imagem da região dos precipitados dos contornos de grão - Microscópio Eletrônico de Transmissão na modalidade varredura (STEM). b) Variação de composição química próximo à precipitados. . . . .	84
Figura 38 – Análise do parâmetro de rede - Difração de raios-X (DR-X). a) Amostra solubilizada; b) Amostra sensitizada (240 horas, 850°); e c) Comparação da variação do parâmetro de rede entre as duas condições: solubilizada e sensitizada. . . . .	86
Figura 39 – Microscopia Óptica - ECA. a) Amostra 1x na direção transversal (DT); b) Amostra 4x na direção direção de extrusão (DE); c) Amostra 7x na direção transversal (DT); e d) Amostra 7x na direção de extrusão (DE). . . . .	87

Figura 40	– Limite de escoamento obtido por meio de medidas de dureza (carga 100g). a) Direção de extrusão; b) Dureza Vickers em relação ao número de passes; c) Limite de escoamento em função da dureza obtido no trabalho de Vincentis et al. (2015); e d) Limite de escoamento em relação à deformação equivalente. . . . .	88
Figura 41	– Ataque ácido oxálico. a) Amostra ECA7x na direção transversal (DT); e b) Amostra ECA7x na direção de extrusão (DE). . . . .	89
Figura 42	– Imagem da amostra observada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) mostrando grandes contrastes de deformação (a). Em (b) observa-se o padrão de difração obtido na amostra ECAP7x, direção transversal (DT). . . . .	89
Figura 43	– a) Análise por mapeamento de orientação cristalográfica por padrões de difração da amostra ECA 7x; b) Desorientação entre quatro pontos vizinhos. . . . .	90
Figura 44	– Difração de Raios X (DR-X) . . . . .	91
Figura 45	– a) Largura a meia altura em função de $2\theta$ ; b) Diâmetro do cristalito em função de $2\theta$ . . . . .	92
Figura 46	– Perda de massa em solução de ácido nítrico segundo norma ASTM A262, Prática C. a) Amostra solubilizada; b) Amostra sensibilizada; c) Amostra ECA7x. . . . .	94
Figura 47	– Taxa de corrosão das amostras ECA7x, sensibilizadas e solubilizadas. a) Amostras imersas no fluido; b) Amostras imersas no condensado; c) Amostras imersas no vapor. . . . .	95
Figura 48	– Taxa de corrosão - aço 304L comercial x aço 304L classe nuclear . . .	96
Figura 49	– Amostras solubilizadas após ensaio em ácido nítrico. a) Solução em ebulição; b) Vapor; c) Condensado. . . . .	97
Figura 50	– Amostras sensibilizadas após ensaio em ácido nítrico. a) Solução em ebulição; b) Vapor; c) Condensado. . . . .	98
Figura 51	– Amostras ECA7x após ensaio em ácido nítrico. a) Solução em ebulição; b) Vapor; c) Condensado. . . . .	99
Figura 52	– Corte transversal amostras sensibilizada, solubilizada e ECA7x após ensaio de imersão em ácido nítrico na condição imersa em solução em ebulição. a) Sensibilizado; b) ECA 7x; c) Solubilizado. . . . .	100
Figura 53	– Composição química das amostras sensibilizadas e ECA7x (% em massa). a) Amostra Sensibilizada; b) Amostra ECA7x. . . . .	101
Figura 54	– Espectros exploratórios de XPS da camada de óxido formada das amostras solubilizadas, sensibilizadas e ECA7x. a) Amostra Solubilizada; b) Amostra sensibilizada; e c) Amostra ECA7x. . . . .	102

Figura 55 – Óxidos de cromo na camada passivadora indentificados pela análise por XPS nas amostras Solubilizadas e sensibilizadas . . . . .	104
Figura 56 – Óxido de Mo na camada passivadora . . . . .	105
Figura 57 – Óxidos formados na amostra sensibilizada . . . . .	106
Figura 58 – Avaliação da sensibilização - Fração de área de pite . . . . .	122

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Comparação Liga de Zircaloy-4 x Aço Inoxidável . . . . .	25
Tabela 2 – Composição química de alguns aços inoxidáveis austeníticos. (% em peso)	27
Tabela 3 – Composição dos aços ASTM F138 e 316L . . . . .	29
Tabela 4 – Propriedades Mecânicas Aço F138 x 316L . . . . .	30
Tabela 5 – Processos de Deformação Plástica Severa . . . . .	34
Tabela 6 – Composição química aproximada (% em massa) e estrutura dos precipitados e fases intermetálicas encontradas em aços inoxidáveis austeníticos.	47
Tabela 7 – Parâmetros de rede dos precipitados e fases intermetálicas encontradas em aços inoxidáveis austeníticos. . . . .	48
Tabela 8 – Ensaio de susceptibilidade à corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos . . . . .	57
Tabela 9 – Capacidade de passivação em relação à diminuição do tamanho do grão de diversas ligas metálicas em meio ácido e de NaCl . . . . .	59
Tabela 10 – Composição química do aço inoxidável austenítico F138 % em peso . .	64
Tabela 11 – Técnicas de caracterização microestrutural utilizadas no trabalho . . .	69
Tabela 12 – Fração de área de Pites . . . . .	78
Tabela 13 – Composição química (% em massa) aproximada na região dos precipitados . . . . .	84
Tabela 14 – Comparação da composição química em massa do precipitado encontrado com a composição química da fase Sigma . . . . .	85
Tabela 15 – Diâmetro médio dos domínios (nm) . . . . .	91
Tabela 16 – Composição química (%atômica) da camada de óxido das amostras solubilizadas, sensibilizadas e ECA7x . . . . .	103
Tabela 17 – Porcentagem atômica de óxido de cromo na camada passivadora . . . .	104
Tabela 18 – Porcentagem atômica de óxidos de Molibdênio na camada passivadora	105
Tabela 19 – Óxidos formados na camada passivadora - amostra sensibilizada . . . .	106

# Lista de abreviaturas e siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASM	<i>American Society for Metals</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CCC	Cubico de Corpo Centrado
CFC	Cubico de Face Centrada
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
DE	Direção da extrusão
DEMa	Departamento de Engenharia de Materiais
DN	Direção da normal à extrusão
DPS	Deformação plástica severa
DR-X	Difração de Raios-X
DT	Direção transversal à extrusão
ECA	Extrusão em canal angular
ECAP	Equal Channel Angular Pressing
ED	<i>Extrusion Direction</i>
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
ESCA	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>
FACENS	Faculdade de Engenharia de Sorocaba
FBR	<i>Fast Breeder Reactor</i>
FMRR	<i>Fast Multiple Rotation Rolling</i>
HPT	<i>High Pressure Torsion</i>
HV	<i>Vickers Hardness</i>
IAEA	<i>International Atomic Energy Agency</i>

JCPDS-ICDD *Joint Committee on Powder Diffraction - International Centre for  
Diffraction Data*

JLA *Junção por Laminação Acumulada*

KAM *Kernel Average Misorientation*

LECMat *Laboratório de Engenharia da Ciência dos Materiais*

MO *Microscopia Óptica*

MET *Microscopia Eletrônica de Transmissão*

MEV *Microscopia Eletrônica de Varredura*

ND *Normal Direction*

PCI *Pellet Cladding Interaction*

PWR *Pressurized Water Reactor*

RT *Room Temperature*

SPD *Severe Plastic Deformation*

SFE *Stacking Fault Energy*

STEM *Scanning Transmission Electron Microscope*

TAP *Torção a Alta Pressão*

TD *Transverse Direction*

UFSCar *Universidade Federal de São Carlos*

XPS *X-ray Photoelectron Spectroscopy*

# Lista de símbolos

$\mu\text{m}$	Micrometro
$\sigma_e$	Limite de escoamento
$\sigma_t$	Limite de resistência a tração
$\sigma_0$	Atrito intrínseco do reticulado
$\rho$	Densidade de discordâncias
$\varepsilon$	Taxa de deformação
$\Phi$ e $\Psi$	Ângulos formados entre os canais da matriz do ECA
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação incidente
$\theta$	Ângulo de incidência

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>22</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>23</b>
3.1	Aços Inoxidáveis	23
3.1.1	Aço Inoxidável Austenítico ASTM F138	28
3.2	Refinamento de Grão	30
3.2.1	Deformação Plástica Severa	31
3.3	Corrosão Intergranular em Aços Inoxidáveis Austeníticos	44
3.3.1	Formação de Precipitados e Fases Intermetálicas em Aços Inoxidáveis Austenítico	44
3.3.1.1	Mecanismos de Corrosão em Aços Inoxidáveis Austeníticos	49
3.3.1.2	Influência do Meio Corrosivo nos Processos de Corrosão de Aços Inoxidáveis	52
3.3.1.3	Corrosão em Aços Inoxidáveis com Grãos Ultrafinos	58
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>63</b>
4.1	Materiais	63
4.2	Deformação ECA	64
4.3	Tratamentos Térmicos	64
4.4	Avaliação da Dureza	65
4.5	Ensaio de Corrosão Intergranular	66
4.5.1	Ensaio de perda de massa por Imersão em Ácido Nítrico	66
4.5.2	Ensaio Eletrolítico com Ácido Oxálico	68
4.6	Caracterização Microestrutural	68
4.6.1	Microscopia Óptica (MO)	69
4.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	70
4.6.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	70
4.6.4	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)	71
4.6.5	Difração de Raios-X (DR-X)	72
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>75</b>
5.1	Avaliação da Sensitização	75
5.1.1	Ensaio de Dureza	75
5.1.2	Ensaio Eletrolítico com Ácido Oxálico	77

---

5.1.3	Análise dos Precipitados Formados pela Sensitização . . . . .	81
5.2	Avaliação da Deformação Plástica Severa - DPS . . . . .	87
5.3	Ensaio de Imersão - Ácido Nítrico . . . . .	93
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>107</b>
6.1	Efeito da Sensitização a 850°C por 240 horas . . . . .	107
6.2	Efeito da Deformação Plástica Severa . . . . .	107
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS . . . . .</b>	<b>108</b>
	<b>Referências . . . . .</b>	<b>109</b>
	<b>Anexos . . . . .</b>	<b>117</b>
	<b>ANEXO A Rotina utilizada no software Matlab para cálculo da fração de pites . . . . .</b>	<b>118</b>
	<b>ANEXO B Fração de área de pites para cada amostra sensitizada . . .</b>	<b>122</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Usinas termonucleares são unidades complexas com o objetivo final de produzir energia de forma controlada e segura. Essa energia é gerada a partir de reações nucleares provocadas por interações de nêutrons com o material físsil. O aumento de construção desse tipo de usinas no mundo, devido à grande capacidade de geração de energia, é extremamente significativo. Segundo a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), já são mais de 441 usinas no mundo, sendo que nos EUA mais de 20% da energia gerada provém dessas usinas nucleares e na França mais de 75%.

A maioria das plantas nucleares no mundo são do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*). Essas usinas são formadas geralmente por três circuitos: primário, secundário e terciário. No sistema primário é onde ocorrem as fissões e integralmente a geração de energia térmica. O calor gerado pelas reações nucleares é transferido para o fluido refrigerante, o qual é aquecido e transportado por circulação forçada para um Gerador de Vapor. Esse gerador de vapor é um trocador de calor em que o fluido refrigerante do circuito primário escoia no interior dos tubos funcionando como fonte fria do primário, enquanto a água do sistema secundário é transportada pelo lado externo dos tubos. Assim, a energia transferida para o sistema secundário faz com que ocorra formação de vapor e, esse vapor com alta entalpia, é utilizado para suprir turbogeradores com a finalidade de produzir energia elétrica através de um motor elétrico.

O vapor que foi expandido pelas turbinas é direcionado para um condensador o qual é resfriado pelo circuito terciário. O fluido líquido é transportado novamente para o Gerador de Vapor através de bombas, completando o ciclo do circuito secundário.

O combustível nuclear utilizado na maioria das plantas comerciais são de pastilhas de dióxido de urânio. Essas pastilhas são empilhadas dentro de tubos de liga metálica para armazenar os produtos de fissão gerados durante as reações nucleares. Os produtos de fissão podem ser letais ao ser humano, por isso utiliza-se o revestimento combustível para manter o material radioativo separado do refrigerante (AZEVEDO, 2011).

Um dos grandes desafios para as indústrias nucleares é a seleção de materiais que possuam características exigidas nesse tipo de ambiente. Diversas ligas metálicas já foram desenvolvidas para a utilização em componentes dessas instalações. A seleção do material deve levar em consideração fatores como temperatura de serviço, resistência à fluência, resistência mecânica, resistência à radiação neutrônica, seção de absorção de nêutrons, expansão térmica, condutividade térmica, a compatibilidade química com os produtos de fissão, moderador, refrigerante e o material combustível (AZEVEDO, 2011). O Zircaloy é muito utilizado em revestimentos de pastilhas combustíveis já que possuem baixa interação

com nêutrons e características mecânicas compatíveis com o meio. Também são utilizados aços inoxidáveis austeníticos com baixo teor de carbono, como os das famílias 304L e 316L.

Em particular, nas aplicações dessas ligas de aços inoxidáveis austeníticos de baixo carbono em termonucleares existe a desvantagem do inchamento causado pela nucleação de *voids* e bolhas de He no interior do material irradiado e do aumento da sensibilidade à corrosão intergranular no material (TERREMOTO, 2015). Um dos mecanismos utilizados para a diminuição destes defeitos é o aprisionamento dos átomos de He em defeitos como discordâncias e contornos de grão. A diminuição do tamanho de grão por deformação plástica severa e, conseqüentemente, aumento da área de contorno assim como a densidade de discordâncias pode aumentar a degradação por radiação do aço inoxidável.

Em contrapartida, existem trabalhos que mostram que a diminuição do tamanho dos grãos por processos que impõe grandes deformações podem acelerar os processos corrosivos, em particular a corrosão intergranular, devido a maior precipitação de carbonetos e fases intermetálicas, como  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  e fase  $\sigma$  (ROFAGHA et al., 1993). Esse aumento ocorre geralmente para deformações acima de 15%. Mas, outros trabalhos apresentam resultados que para estruturas de grãos refinados ocorre maior passivação do material (GUPTA; BIRBILIS, 2015).

Este trabalho busca verificar os efeitos da degradação do material devido à corrosão intergranular do aço inoxidável austenítico ASTM F138, similar aos aços da família 316LV, comparando estruturas de grãos grosseiros com estruturas de grãos refinados. Para isso foram realizados ensaios de corrosão intergranular comparando amostras após tratamentos térmicos de solubilização e sensitização com amostras de grãos ultrafinos produzidos por extrusão em canal angular (ECA) até uma deformação equivalente de 4,9. As caracterizações microestruturais foram realizadas por MO, MEV, MET, DR-X e XPS.

## 2 OBJETIVO

O objetivo do trabalho foi comparar estruturas de grão grosseiro com estruturas de grãos refinados formados por deformação plástica severa através de uma matriz de canal angular (ECA) e avaliá-las quanto à resistência à corrosão intergranular em  $\text{HNO}_3$  com concentração de 11,5 molar. Para atingir esse objetivo foi realizado:

- A caracterização da sensibilização do aço inoxidável austenítico AISI F138.
- A caracterização da evolução microestrutural das amostras de diferentes passes na matriz do ECA.
- A Caracterização da susceptibilidade à corrosão intergranular do aço inoxidável austenítico AISI F138 para amostras sensibilizadas, solubilizadas e amostras com grãos refinados por deformação plástica severa.
- A avaliação das composições químicas dos óxidos formados nos filmes passivadores.

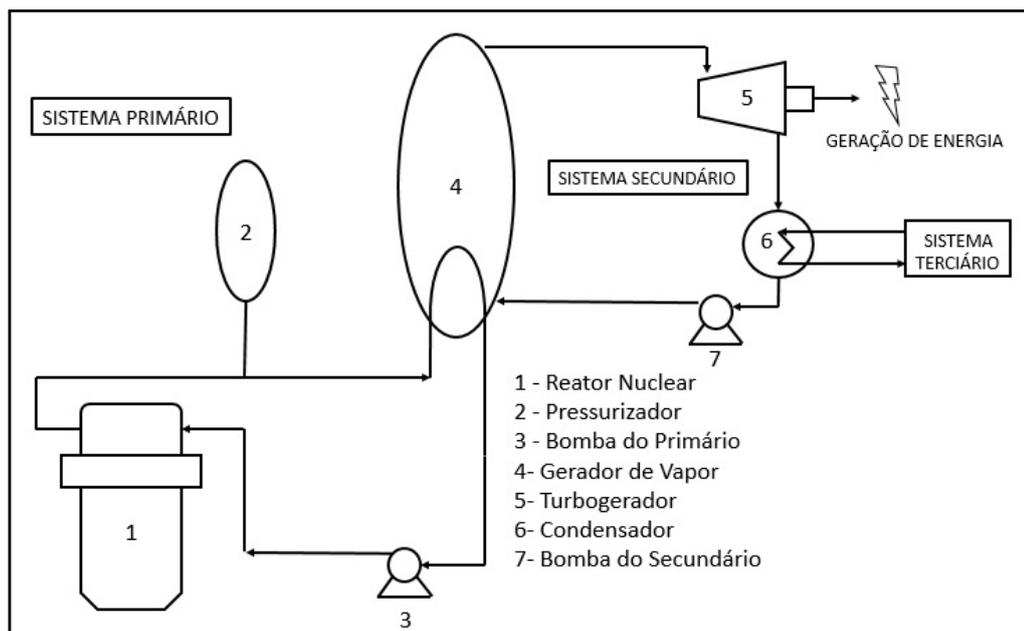
## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Primeiramente será abordada uma visão geral sobre aços inoxidáveis austeníticos. Em seguida, métodos de refinamento de grãos. Posteriormente, serão mostradas informações sobre problemas de deterioração dos aços inoxidáveis devido à corrosão intergranular em meio ácido e, por último, a comparação da resistência à corrosão de grãos grosseiros em relação a grãos ultrafinos.

### 3.1 Aços Inoxidáveis

Reatores nucleares do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*) foram os primeiros tipos de reatores de potência desenvolvidos comercialmente nos Estados Unidos (LAMARSH, 1975). As usinas termonucleares que utilizam esse tipo de reator são constituídas principalmente por três sistemas: Sistema primário, sistema secundário e sistema terciário. No sistema primário é onde ocorre a geração de energia térmica devido à interação de nêutrons com o material físsil. Essa energia térmica é então transferida ao sistema secundário através de um gerador de vapor. Esse vapor formado é expandido por turbogeradores produzindo energia elétrica. O vapor é então condensado através de um trocador conectado a um sistema terciário e novamente impulsionado através de bombas ao gerador de vapor, como mostrado na Figura 1.

Figura 1: Esquema de uma usina termonuclear



Fonte: adaptado de Sakai (1978)

A seleção de materiais dentro dessas indústrias nucleares é de extrema importância devido aos riscos envolvidos neste tipo de instalação. Nestes reatores de água pressurizada como os de Angra 1 e Angra 2, os componentes são sujeitos a elevado fluxo neutrônico e grandes esforços mecânicos devido a altas temperaturas e pressões (PERRIN et al., 2013). O fluxo neutrônico faz com que ocorra a fragilização dos materiais devido à modificação de suas microestruturas (LUCKI et al., 2000). Além disso, outro problema que ocorre dentro desses ambientes severos são as falhas devido à corrosão. (SCOTT, 1994) (YUAN et al., 2012).

Diferentes tipos de materiais são testados para serem utilizados nesses circuitos. As ligas de zircônio, por exemplo, são as mais utilizadas em revestimentos de elementos combustíveis nesses ambientes severos, mas também são testados e utilizados aços inoxidáveis austeníticos. As ligas de zircônio apresentam menor seção de choque de absorção de nêutrons do que os aços inoxidáveis, ou seja, apresentam pouca probabilidade de interação com nêutrons, aumentando a eficiência do combustível nuclear, permitindo assim que núcleos com combustíveis revestidos de Zircaloy operem com menor enriquecimento do que núcleos com combustíveis que apresentam revestimentos de aço-inox (SAKAI, 1978). Apesar disso, na utilização em revestimentos de varetas combustíveis, os aços inoxidáveis são mais resistentes mecanicamente que ligas de Zircaloy. (KURODA et al., 2000). Outra vantagem da utilização de aços inoxidáveis é relacionada ao custo, pois ligas de zircônio não são produzidas no Brasil. A Tabela 1 faz a comparação entre os aços inoxidáveis austeníticos utilizados em reatores e a liga de Zircaloy-4.

Tabela 1: Comparação Liga de Zircaloy-4 x Aço Inoxidável

Características	ZIRCALOY-4	AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO
Corrosão generalizada em água	Boa resistência à oxidação pela formação de uma camada protetora de óxido de zircônio	Boa resistência à oxidação pela formação de uma camada protetora de óxido de cromo
Corrosão sob tensão	Pode sofrer corrosão sob tensão devido aos produtos de fissão Cs e I em pontos de interação combustível com revestimento ( <i>Pellet Cladding Interaction - PCI</i> )	Pode sofrer corrosão sob tensão onde o teor de oxigênio e cloro é alto em pontos de PCI
Corrosão intergranular		Pode sofrer corrosão intergranular por sensitização e/ou presença de P, Si em contorno de grão
Fragilização por hidrogênio	Absorve hidrogênio formado nas reações de oxidação (de 20% a 30%). Formação de hidretos	Não apresenta problema nas temperaturas de operação
Crescimento axial	Crescimento no eixo C (Zr possui estrutura HC) sob irradiação de nêutrons	Não ocorre
Inchamento	Não ocorre	Começa se tornar significativo para fluências neutrônicas acima de $10^{22}$ n/cm <sup>2</sup> (E>0,1 MeV)
Fluência devido a radiação	Possui comportamento mais acentuado do que o aço-inox austenítico	Começa a tomar significativo para fluências neutrônicas acima de $10^{22}$ n/cm <sup>2</sup> (E>0,1 MeV)
Fragilização por Hélio	Não ocorre	Leva a fragilização em fluências neutrônicas acima de $10^{22}$ n/cm <sup>2</sup> (E>0,1 MeV)

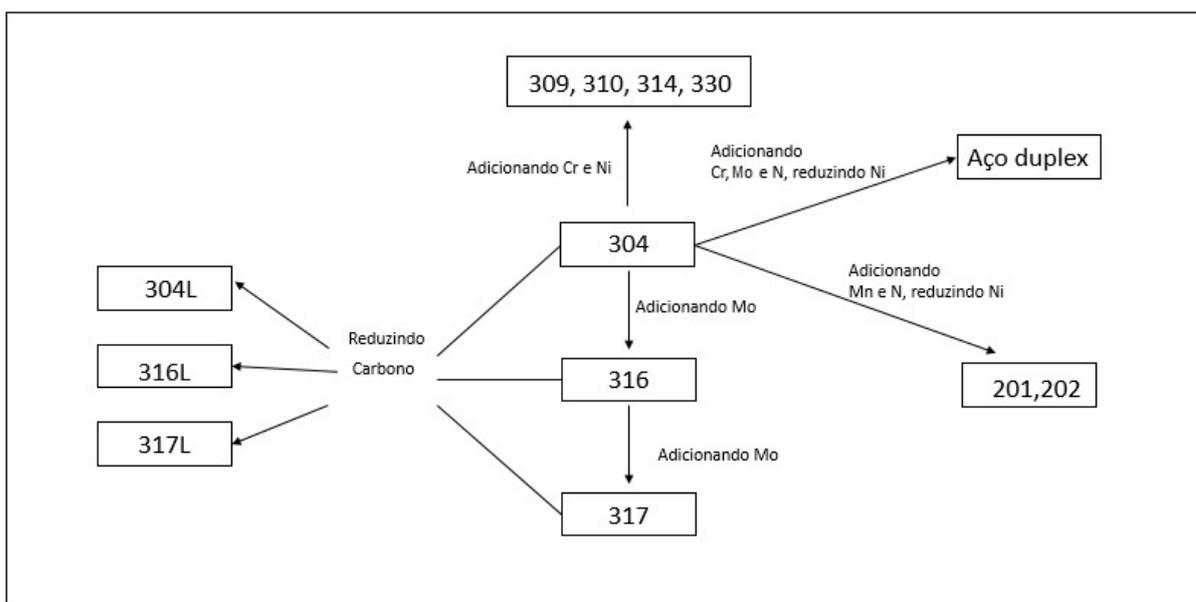
Fonte: adaptado de Garzarolli, Steinberg e Weidinger (1989)

Os aços inoxidáveis austeníticos são empregados em diversos componentes nesse tipo de instalação devido as suas propriedades como boa resistência mecânica, alta resistência à corrosão e à fluência sob radiação.

Cerca de 180 ligas diferentes produzidas atualmente são reconhecidas como pertencentes ao grupo de aços inoxidáveis. Os diferentes elementos que os compõem fazem com que esses materiais sejam mais resistentes à corrosão por pites, corrosão intergranular causadas por sensitização, corrosão sob tensão e ataque por altas temperaturas (INTERNATIONAL, 2003).

A Figura 2 apresenta diferentes tipos de aços inoxidáveis determinados pela *American Society for Metals - ASM*.

Figura 2: Composição dos aços inoxidáveis



Fonte: adaptado de ASM - METALS HANDBOOK, 2003

Os aços inoxidáveis austeníticos geralmente são empregados em componentes do circuito primário, secundário, terciário e sistemas auxiliares, como sistemas de segurança e sistemas de drenagem em plantas nucleares (INTERNATIONAL, 2003). Os principais elementos químicos que compõem essas ligas são o cromo, níquel, molibdênio, manganês e nitrogênio; tendo função complementar os elementos: nióbio, titânio, cobre, silício e alumínio (CLIPOLD; DAMIAN, 2005). O cromo é o principal elemento químico responsável pela resistência à corrosão nesses aços, sendo esse menos nobre do que o ferro nas séries eletroquímicas. O contato do cromo com o oxigênio forma espontaneamente uma película protetora, formada por óxido/hidróxido, que possui grande aderência, impermeabilidade, estabilidade e promove excelente proteção contra os ataques corrosivos (CASTRO; CADANET, 1975). Essa camada passivadora pode ser degradada em ambi-

entes salinos, alcalinos ou ácidos (LIU; LI; WANG, 2010) fazendo com que o material se torne mais susceptível a corrosão onde a camada passivadora é diluída por completa ou apenas em regiões localizadas. (NAKAMURA et al., 2004).

A Tabela 2 apresenta a composição química de alguns aços inoxidáveis austeníticos segundo a norma *American Iron and Steel Institute - AISI*.

Tabela 2: Composição química de alguns aços inoxidáveis austeníticos. (% em peso)

Designação	C(máx)	Mn(máx)	Si(máx)	Cr(máx)	Ni(máx)
304	0,08	2,0	1,0	18,0 - 20,0	8,0-10,5
304L	0,03	2,0	1,0	18,0 - 20,0	8,0-12
308	0,08	2,0	1,0	19,0 - 21,0	8,0-12,0
309	0,20	2,0	1,0	22,0 - 24,0	12,0 - 15,0
310	0,25	2,0	1,5	24,0 - 26,0	19,0-22,0
314	0,25	2,0	1,5 - 3,0	23,0 - 26,0	19,0-22,0
316	0,08	2,0	1,0	16,0 - 18,0	10,0 - 14,0
316L	0,03	2,0	1,0	16,0 - 18,0	10,0 - 14,0
317	0,08	2,0	1,0	18,0 - 20,0	11,0 - 15,0
317L	0,03	2,0	1,0	18,0 - 20,0	11,0 - 15,0
330	0,15	2,0	1,5	14,0 - 17,0	33,0 - 37,0

Fonte: adaptado de AISI - American Iron and Steel Institute

Adicionando Molibdênio (Mo) ao aço 304, consegue-se aumentar a resistência a corrosão por pite (aços 316 e 317). Reduzindo a quantidade de Carbono (C) ou adicionando Níobio (Nb) e Titânio (Ti) nesses aços, consegue-se reduzir a corrosão devido ao processo de sensitização, como nos aços 304L, 316L, 321 e 347. Adicionando Cromo (Cr) e Níquel (Ni) ao 304, consegue-se aumentar a resistência a corrosão em altas temperaturas como nos aços 309, 310, 314 e 330. Adicionando Manganês (Mn) e Nitrogênio (N) e reduzindo a quantidade de Níquel(Ni), consegue-se aumentar a resistência mecânica como nos aços 201 e 202. Adicionando Cromo (Cr) e Nitrogênio(N) e reduzindo Níquel (Ni), produz-se os aços duplex, cuja sua principal característica é a excelente resistência à corrosão em meios agressivos (INTERNATIONAL, 2003).

O reator de pesquisa IPEN/MB-01 é um reator do tipo tanque que possui a maior parte de sua estrutura e componentes de aços inoxidáveis, especificamente o aço inoxidável austenítico AISI 304L. O reator de nêutrons rápidos (*Fast Breeder Reactor-FBR*) construído na Usina Atômica de Madras em Kalpakkam, na Índia, também possui grande parte de seus componentes de aço inoxidável, mas do tipo 316LN (C=0,024-0,03% e N=0,06-0,08%) (PARVATHAVARTHINI et al., 2006).

Entretanto, esses aços possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) na temperatura ambiente e não são passíveis de tratamento térmico de endurecimento. Resta, para essa família, o mecanismo de endurecimento por deformação a frio (encruamento) e elementos de liga, fato que limita formas, dimensões e nível de endurecimento (TSCHIPTSCHIN; PINEDO, 2010).

Os aços inoxidáveis austeníticos também são susceptíveis à chamada corrosão intergranular. Esse processo ocorre devido à diminuição de cromo, molibdênio e outros elementos de ligas nas regiões próximas aos contornos de grão devido à precipitação de carbonetos e outras fases intermetálicas formadas nesses locais.

Segundo Shimada et al. (2002), os tratamentos térmicos podem acelerar a taxa de corrosão intergranular. Esses tratamentos são realizados durante a fabricação de componentes de aços inoxidáveis como a solubilização e o recozimento para a restauração das propriedades mecânicas e alívio de tensões, principalmente quando o limite de deformação a frio é excedido.

### 3.1.1 Aço Inoxidável Austenítico ASTM F138

Os aços inoxidáveis austeníticos da família 316L (norma ASTM A-276) foram largamente testados para a utilização em reatores nucleares do tipo PWR devido ao seu baixo custo e boas propriedades mecânicas (KAWAKITA et al., 2002). Esses aços possuem resistência à oxidação até a temperatura de 875°C, porém a resistência à corrosão intergranular é garantida até a temperatura de 300°C. A presença de molibdênio na composição química deste aço eleva sua resistência mecânica, além de aumentar a resistência ao ataque corrosivo em meios oxidantes. Apresentam boa conformabilidade a frio, embora exija maiores esforços de conformação do que os aços não ligados. Por apresentarem mecanismos de maclação mecânica e transformação martensítica induzida por deformação, no encruado, podem apresentar leve magnetismo que se eleva em função do grau de deformação a frio.

A temperatura média no centro da vareta combustível em um reator nuclear pode ultrapassar 1000°C, fazendo com que aços inoxidáveis austeníticos possam apresentar problemas de sensitização, aumentando a taxa de corrosão intergranular. Além do revestimento das varetas, locais como a interface entre o circuito primário e secundário nos

geradores de vapor, pressurizadores e válvulas de alívio (*steam dumps*) também podem ser danificados devido à corrosão intergranular. Para melhorar o desempenho desses materiais foram desenvolvidas outras ligas como o aço ASTM F138, os quais apresentam baixo teor de carbono e são refundidos em alto vácuo para obter baixíssimos níveis de inclusões. A composição química nominal do aço F138 e do aço 316L, de acordo a *American Society for Metals - ASM*, está descrita na Tabela 3. Já as propriedades mecânicas dessas duas ligas estão representadas na Tabela 4.

Tabela 3: Composição dos aços ASTM F138 e 316L

COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% em peso)		
Elementos	AISI 316L	ASTM F138
Carbono	0,03 máx	0,03 máx
Manganês	2 máx	2 máx
Fósforo	0,045 máx	0,025 máx
Enxofre	0,03 máx	0,010 máx
Nitrogênio	0,010 máx	0,1 máx
Cromo	16-18	17-19
Molibdênio	2-3	2,25-3
Níquel	10-14	13-15
Cobre	-	0,50
Silício	0,75 máx	0,75 máx
Ferro	Balanço	Balanço

Fonte: adaptado da norma ASTM F138

Tabela 4: Propriedades Mecânicas Aço F138 x 316L

Propriedade	ASTM F138	ASTM 316L
$\sigma_e$ (MPa)	690 Mínimo	205 Mínimo
$\sigma_t$ (MPa)	860 Mínimo	515 Mínimo
$\varepsilon$ (% em 50 mm)	12 Mínimo	30 Mínimo

Fonte: adaptado da norma ASTM F138

Apesar de apresentar maior resistência à corrosão e melhores propriedades que o aço 316L, o aço ASTM F138 apresentam taxas de corrosão elevadas em ambientes severos (JINLONG; TONGXIANG; CHEN, 2016). Na área nuclear, processos mecânicos a frio e a morno são realizados para aumentar suas propriedades mecânicas. Mas, o desempenho desses processos em relação à corrosão intergranular em meios ácidos ainda é controverso no meio científico.

## 3.2 Refinamento de Grão

O comportamento mecânico de metais monofásicos está relacionado à movimentação das discordâncias. A quantidade de discordância pode muitas vezes impedir o próprio movimento de uma discordância em relação as outras fazendo com que o limite de escoamento seja alterado como mostrado na equação de Taylor (Equação 3.1):

$$\sigma_e = \sigma_0 + \alpha Gb\sqrt{\rho} \quad (3.1)$$

onde:

- $\sigma_e$  - limite de escoamento;
- $\sigma_0$  - Atrito intrínseco do reticulado;
- $\alpha$ ,  $G$  e  $b$  - são constantes do material; e
- $\rho$  - densidade de discordâncias;

Esse processo de alteração no comportamento das discordâncias influi na habilidade de um material de ser submetido, no estado sólido, a deformações plásticas, como operações de laminação, forjamento, estampagem e outras operações de conformação (CHIAVERINI, 1979).

Outro fator que influencia o movimento das discordâncias é o tamanho dos grãos dos materiais policristalinos. A movimentação das discordâncias é função inversa do tamanho dos grãos pois, reduzindo-se o diâmetro médio dos grãos, a quantidade de planos cristalinos em orientações diferentes aumenta, e isso impede a movimentação das discordâncias. Assim, um material com granulação grosseira possui menor dureza do que um material com granulação fina, já que este último possui maior área total de contornos de grão para impedir o movimento das discordâncias (TIER, 1998).

Para redução do tamanho dos grãos existem diversas técnicas. Consegue-se reduzir o diâmetro médio de grão para  $30\ \mu\text{m}$  por processamentos termo-mecânicos convencionais, mas procedimentos baseados no controle da recristalização conseguem reduzir o tamanho médio de grão para 1 a  $3\ \mu\text{m}$ , embora isto eleve consideravelmente o custo do produto (COSTA, 2010). Esse último processo é realizado por meio de grandes deformações a frio seguidas por aquecimento, fazendo com que possa ocorrer recristalização induzida.

Propriedades como difusão de elementos de liga, calor específico e resistividade elétrica também são maiores em ligas nanocristalinas quando comparadas com materiais com grãos grosseiros (MAHESH; RAMAN, 2014).

Existem outros métodos para a redução do tamanho de grãos. Pela possível aplicação em escala industrial, devido a sua simplicidade e viabilidade, um dos métodos mais estudados atualmente é a deformação plástica severa.

### 3.2.1 Deformação Plástica Severa

Processos conhecidos como Deformação Plástica Severa (DPS) conseguem impor grandes deformações sem modificar a área transversal da peça. O acúmulo de deformação causa refinamento microestrutural e leva a redução do tamanho do grão. Os processos de DPS conseguem obter tamanho médio de grão menores que  $1\ \mu\text{m}$  (VALIEV; LANGDON, 2006).

Alguns processos causam altos níveis de deformação fazendo com que os grãos cheguem a ordem de nanômetros e são denominados também como grãos nanoestruturados (COSTA, 2010). Segundo Filho et al. (2011), grãos nanoestruturados ou ultrafinos são aqueles que possuem tamanho de grão médio entre 10 e 100nm.

A microestrutura formada pela DPS resulta no aumento das propriedades mecânicas devido a diminuição do tamanho dos domínios e acumulação de defeitos, principalmente no arranjo das discordâncias (VINCENTIS et al., 2015). O contorno de grão interfere no movimento das discordâncias, devido as diferentes orientações cristalinas presentes, pois direções de escorregamento das discordâncias variam de grão para grão. Portanto, aumentar a quantidade de contornos de grão dificulta o movimento das discordâncias. Uma das maneiras mais eficazes de se aumentar a quantidade desses contornos é dimi-

nir o tamanho dos grãos, diminuindo, conseqüentemente, sua área superficial individual. Segundo Valiev e Langdon (2006), a resistência mecânica dos materiais ultra-refinados pode alcançar valores até 200% maiores que ligas com tamanho de grão convencional. Assim, pode-se produzir componentes com maior resistência mecânica sem a necessidade da utilização de elementos de liga (MIYAMOTO, 2016).

A evolução microestrutural ocorre da seguinte forma: o encruamento é gerado pelo aumento da densidade de discordâncias até atingir um limite de saturação. Neste ponto as discordâncias estão organizadas em arranjos celulares. O aumento da deformação a partir deste ponto não altera a densidade, mas permite a rotação entre as células fazendo com que a desorientação local aumente, ou seja, contornos de baixo ângulo se tornam contornos de alto ângulo. Este processo gera os grãos submicrométricos até que os grãos atinjam o tamanho limite que é dado pelo tamanho do arranjo celular. Cada material apresenta um limite mínimo, normalmente função da energia do empilhamento do sistema.

Esse aumento da resistência mecânica em função do tamanho do grão é atribuída ao efeito Hall Petch, como mostrado na Equação 3.2:

$$\sigma_Y = \sigma_0 + \frac{k_Y}{\sqrt{d}} \quad (3.2)$$

onde:

- $\sigma_Y$  - limite de escoamento;
- $d$  - tamanho médio do grão; e
- $\sigma_0$  e  $k_Y$  são constantes do material

Como a dureza tem função linear com o limite de escoamento, a mesma equação pode ser escrita, conforme a Equação 3.3:

$$H_Y = H_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \quad (3.3)$$

onde:

- $H_Y$  - dureza do material;
- $d$  - tamanho médio do grão e;
- $H_0$  e  $k_y$  são constantes do material

Essa relação ocorre até que a densidade de discordâncias e o tamanho de grão atinjam um limite de saturação. Estrin e Vinogradov (2013) propuseram uma equação

que relaciona a taxa da densidade de discordâncias  $\rho$  em função da taxa de deformação, como mostrado Equação 3.4:

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = \frac{k_0}{bL} - \rho k_2 \quad (3.4)$$

onde:

- $d\rho$  - taxa de discordância;
- $d\varepsilon$  - taxa de deformação e;
- $K_0$ ,  $K_2$ ,  $b$ , e  $L$  são constantes do material.

Outro relação encontrada por Estrin et al. (1998), foi que o tamanho médio das células de discordâncias,  $d$ , é inversamente proporcional a densidade de discordâncias, como mostrado na Equação 3.5:

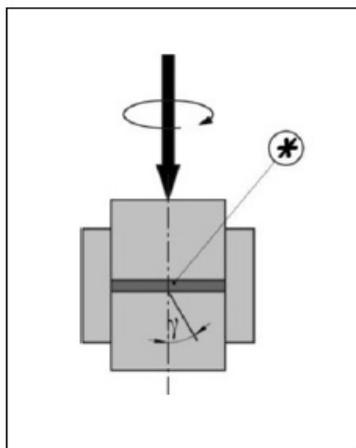
$$d = \frac{K}{\sqrt{\rho}} \quad (3.5)$$

A diminuição do tamanho de grão por meio da DPS também pode aumentar a tolerância à radiação dos aços inoxidáveis austeníticos com baixo teor de carbono. Isso devido ao aumento da área de contorno de grão, assim como o aumento da densidade de discordância, fazendo com que ocorra o *trapping* para o He e defeitos no material (SUN et al., 2015).

Existem diferentes processos em desenvolvimento para realizar a Deformação Plástica Severa, como a torção a alta pressão (TAP), junção por laminação acumulada (JLA) e a extrusão por canal angular (ECA), como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5: Processos de Deformação Plástica Severa

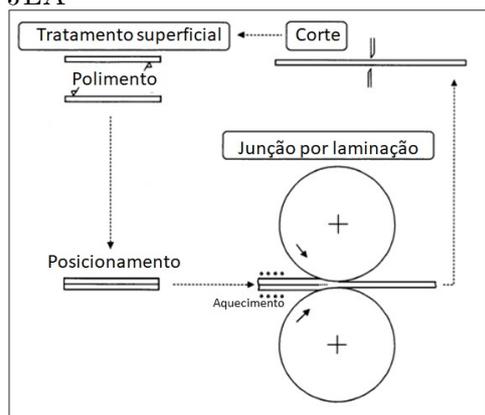
TAP



Valiev e Langdon (2006)

No processo de Torção a Alta Pressão (TAP) um pequeno disco é sujeito a compressão e torção simultaneamente por uma prensa especial. No TAP, o formato cilíndrico das amostras é o limitante deste processo mas, segundo Valiev e Langdon (2006), é o sistema que produz menores tamanhos de grão dentre as técnicas desenvolvidas atualmente.

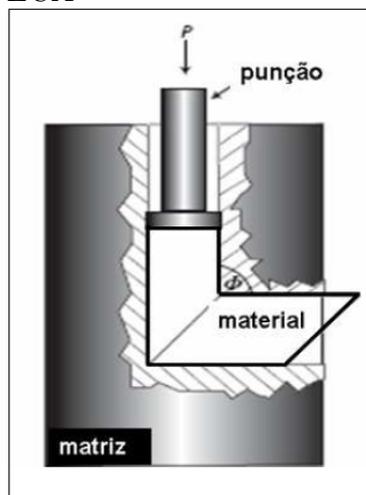
JLA



Estrin et al. (1998)

O processo de Junção por Laminação Acumulada (JLA) é realizado por meio da laminação de uma chapa de metal em uma laminadora convencional. Após esse processo, a amostra é cortada em duas metades iguais e então laminadas juntas. A granulometria formado na JLA são uniformes e alongados, como em uma laminação convencional. A redução por passe normalmente é aproximadamente 50% (FILHO et al., 2011). Esse processo é repetido por diversas vezes.

ECA

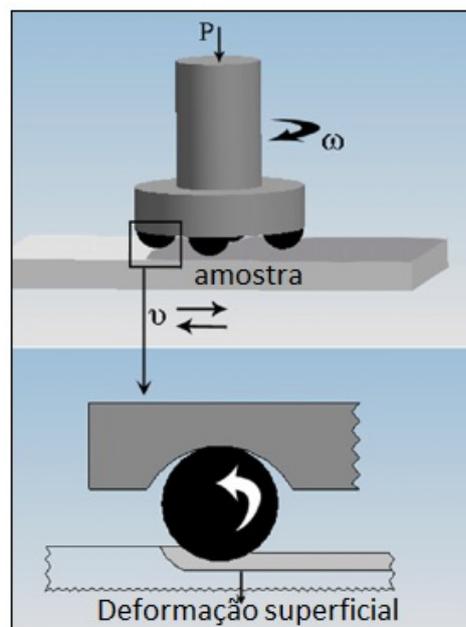


Valiev (2004)

A Extrusão em Canal Angular (ECA) é um processo mecânico de deformação por cisalhamento puro que consiste em fazer passar uma amostra de material na forma de barra em dois canais sequenciais que se interceptam fazendo entre si ângulo de 90° ou 120°. O material é inserido nesses canais através de um punção. Neste processo não há alteração na seção transversal da amostra, portanto, a operação pode ser repetida diversas vezes, permitindo obter graus de deformação muito altos em amostras metálicas (BREKAILO; CINTHO, 2009).

Existem também métodos que produzem grãos menores apenas na superfície como o processo *Fast Multiple Rotation Rolling* (FMRR) que é uma técnica de deformação a frio da superfície do material utilizando esferas (CHUI et al., 2011). Esse processo é mostrado na Figura 3:

Figura 3: Nanoestruturação de Superfície pelo processo FMRR



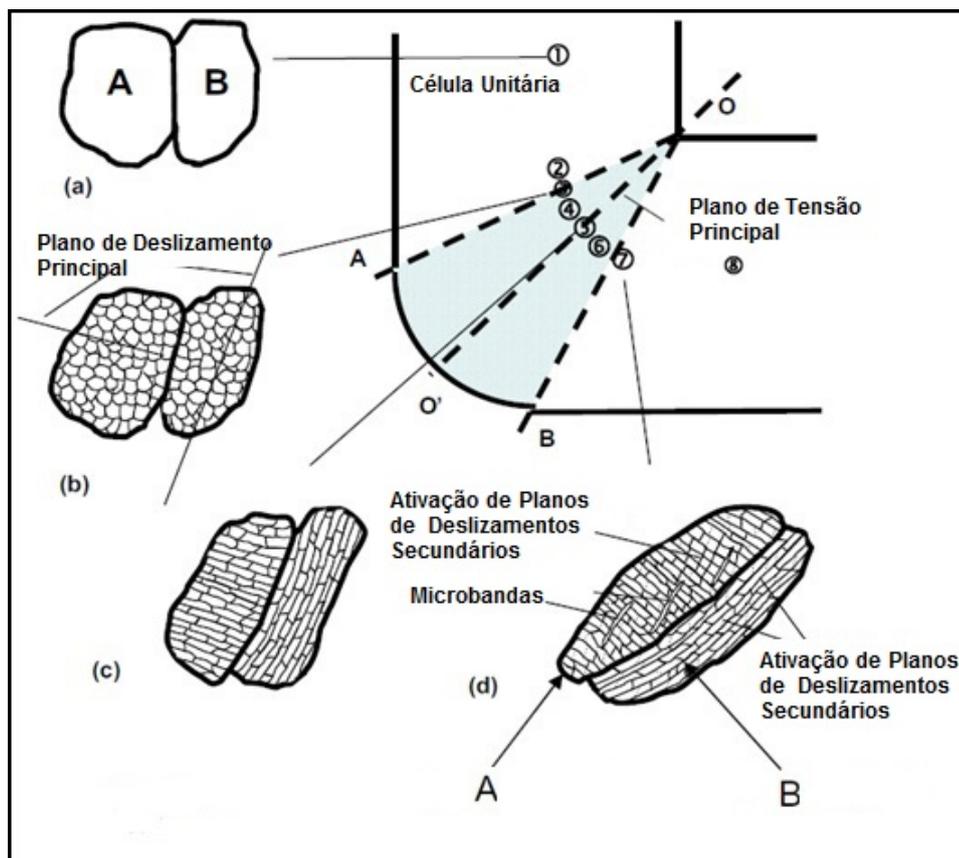
Fonte: adaptado de Chui 2011

Devido a simplicidade do equipamento utilizado no ECA, o processo apresenta baixo custo em relação a JLA e ao TAP, tornando-se um processo com grande potencial para a produção em grande escala na indústria.

O diâmetro dos canais dependem do projeto da matriz, mas não há consenso sobre suas dimensões. Alguns projetistas preferem matrizes com canais mais estreitos para que durante o processo ocorra contrapressão nas amostras. Outros preferem canais com maiores diâmetros devido ao menor atrito entre as paredes e, portanto, menor a pressão necessária para a prensa.

Durante a passagem do material pela matriz, os planos de deslizamentos começam a se sobreporem ao iniciarem a passagem pela intersecção entre os canais. Assim, ocorrem a quebra dos grãos formando novos planos de deslizamentos. Esse processo ocorre durante toda a passagem do material no canal. A Figura 4 mostra o processo de formação das novas subcélulas e dos novos planos de deslizamentos.

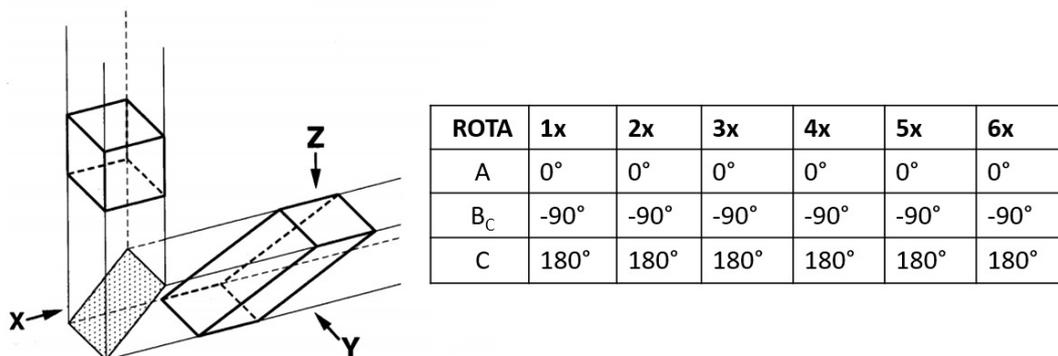
Figura 4: Processo de formação de grãos finos por meio de ECA



Fonte: adaptado de Beyerlein, 2005

Outra variável que pode influenciar na evolução da microestrutura do material por ECA é a rota de inserção do material na matriz a cada passe realizado. Verificou-se no trabalho de Furukawa et al. (1998) que há diferenças significativas na mudança da microestrutura quando se muda a rotação. Se o material é inserido sem mudança de direção entre os passes, a rota foi denominada como rota A. Se há rotação de  $90^\circ$  no sentido anti-horário a rota foi definida como  $B_c$ . Se há rotação a cada  $180^\circ$ , então essa rota é denominada como rota C. A Figura 5 mostram os planos e a direção das rotas a cada passe.

Figura 5: Rotas de extrusão pelo processo de ECA

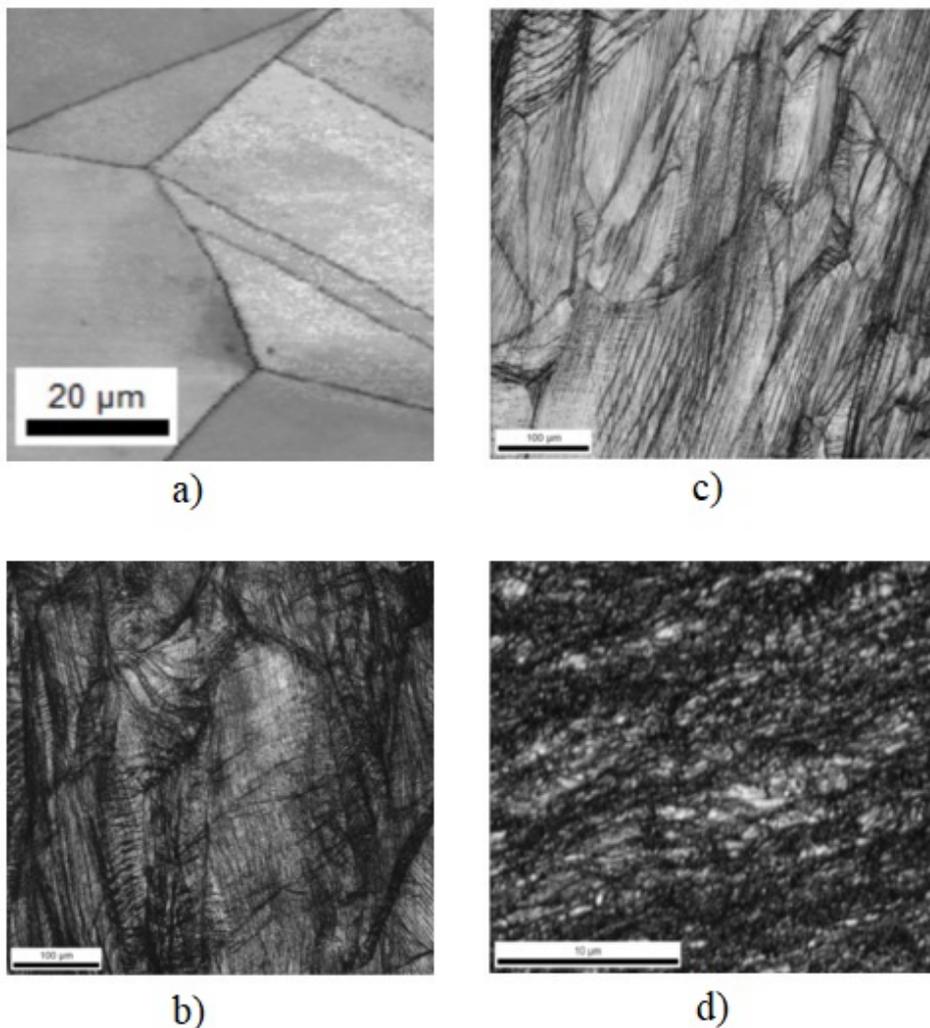


Fonte: adaptado de Furukawa et al. (1998).

Foi observado, nos resultados, que para a rota A ocorreram grandes deformações nos planos X e Y, mas no plano Z, as deformações foram insignificantes. O mesmo ocorreu com a rota C, enquanto que na rota B<sub>c</sub> ocorreu deformação nos planos X, Y e Z. Além disso, a análise microestrutural mostrou que conseguiu-se granulometria de ordem nanométrica com quantidade menores de passes utilizando a rota B<sub>c</sub>.

Independente da rota utilizada, a cada passe na matriz ocorre a formação de novos planos de deslizamentos, com grãos cada vez menores. A evolução da microestrutura formada após ECA realizado a 300°C, via rota A, no aço F138 é mostrada na Figura 6. As linhas escuras formadas após a passagem pela matriz indicam contornos de diferentes orientações, que podem ser contornos de grãos, subgrãos, maclas de deformação, zonas de alta densidade de discordâncias e zonas de cisalhamento. Com o aumento da deformação, ocorre acréscimo da concentração de contornos de alto ângulo e refino microestrutural.

Figura 6: Microestrutura aço F138 deformado a 300°C em ECA, rota A. a) material como recebido; b) ECA 1x; c) ECA 2x; d) ECA 4x.



Fonte: adaptado de Kliauga et al., 1998

Segundo Rollet e Wright (1998), o encruamento é dividido em etapas que podem ser divididos em estágios:

- Estágio I - A taxa de endurecimento é praticamente desprezível e está associada ao simples deslizamento das discordâncias (*single slip*) aparecendo apenas monocristais;
- Estágio II - A taxa de endurecimento é aumentada e está associada a deslizamentos em diferentes direções, fazendo com que os grãos tendam a deslizar uns sobre os outros, rompendo-se e formando grãos menores. Esse estágio é praticamente independente da temperatura ou da taxa de deformação;
- Estágio III - Nesse estágio a taxa de endurecimento é decrescente, associado com processos de recuperação dinâmica, deslizamento cruzado (*cross slip*). Esse estágio é mais influenciado pela temperatura e velocidade de deformação; e

- Estágio IV - Velocidade de endurecimento constante e tendendo a se estabilizar.

Para materiais com baixa energia de falha de empilhamento, como aços inoxidáveis austeníticos, ainda estão associadas outros estágios:

- Estágio I - Esse estágio é bem semelhante ao Estágio II descrito acima;
- Estágio II - É dependente da energia crítica de densidade de discordância crítica com as maclas existentes para o surgimento de novas maclas;
- Estágio III - Nesse estágio a taxa de maclas primárias formadas diminui; e
- Estágio IV - Está relacionado com as concentrações necessárias para o aparecimento de maclas secundárias.

A Equação 3.4 proposta por Estrin e Vinogradov (2013) é bastante satisfatório para o estágios I e II de endurecimento por deformação. Para os outros estágios são necessários modelos mais complexos para a população de discordâncias.

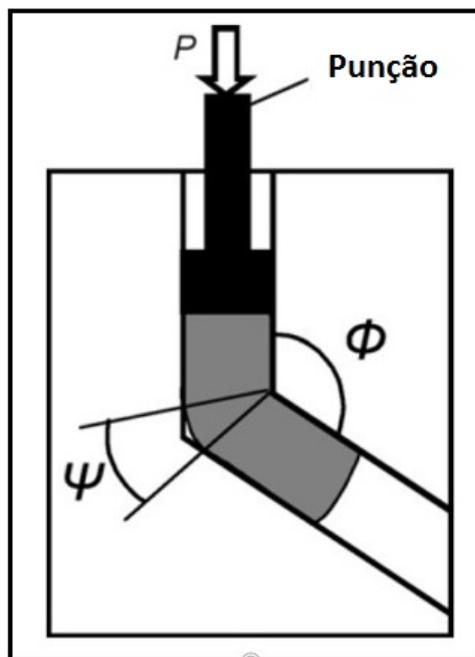
Segundo Iwahashi et al. (1996), a deformação equivalente produzida na deformação por ECA depende do número de passes e dos ângulos formados entre os canais como mostrado na equação Equação 3.6:

$$\varepsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left( 2 \cot \left( \frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \csc \left( \frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right) \quad (3.6)$$

onde:

- N - Número de passes, e
- $\Phi$  e  $\Psi$  - Ângulos formados entre os canais como mostrado na Figura 7.

Figura 7: Extrusão em Canal Angular - ângulos entre os canais



Fonte: adaptado de Azushima, 2008

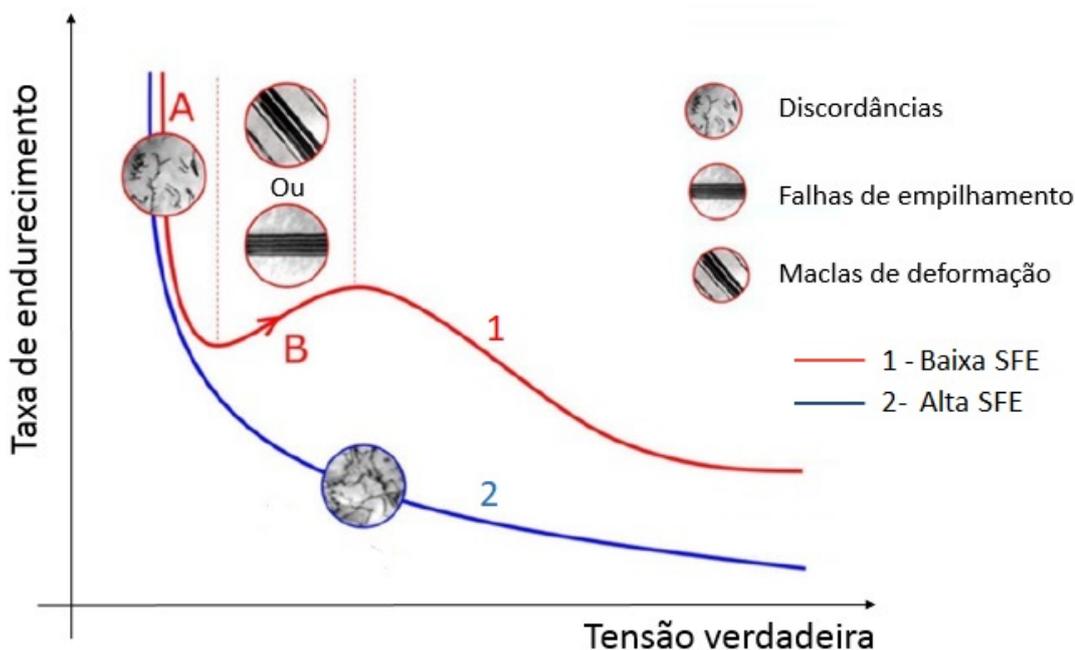
Esses trabalhos de deformação a frio (encruamento), apesar de aumentar a resistência mecânica dos materiais, são caracterizados por formarem grandes tensões internas no material. Por isso, geralmente após trabalhos de conformação, extrusão ou laminação a frio costuma-se realizar tratamentos térmicos para alívio de tensões. O aumento da temperatura faz com que ocorra redução na densidade de discordâncias devido à difusão dos átomos. Esse processo faz com que a microestrutura do material se torne mais compacta e com maior caminho livre entre os defeitos e também ocorra crescimento dos grãos.

Quando DPS é realizada em temperaturas mais elevadas, podem ocorrer diferença na formação da microestrutura. A microestrutura deformada é sensível a temperatura, a taxa de deformação e a composição química. Em temperaturas até  $700^{\circ}\text{C}$ , eventuais estruturas martensíticas, maclas de deformação e discordâncias podem ser ativadas (VINCENTIS et al., 2015).

Para materiais com baixa energia de falha de empilhamento (SFE), como os aços inoxidáveis austeníticos, latão, ligas de Al-Mg e ligas de Cu-AL, a DPS leva a formação de maclas e novos domínios ao invés de células de discordâncias, como ocorre em materiais com alta energia de falha de empilhamento (ZHANG; TAO; LU, 2008).

A Figura 8 compara a evolução do endurecimento de materiais com baixa energia de falha de empilhamento com materiais com alta energia de falha de empilhamento.

Figura 8: Comparação da taxa de endurecimento e evolução microestrutural de materiais com baixa energia de falha de empilhamento (curva 1) empilhamento com alta energia de falha de empilhamento (curva 2)



Fonte: Adaptado de Tian, 2015

A redução da tensão de escoamento para os materiais que sofreram deformação em temperaturas mais elevadas pode estar relacionada a energia de falha de empilhamento (SFE). A SFE é muito sensível à composição química e a temperatura. Segundo Huang e Logé (2016), quando os processos de DPS são realizados em materiais cristalinos em temperaturas elevadas, as discordâncias acumuladas podem ser eliminadas por dois processos distintos: recuperação dinâmica e recristalização dinâmica.

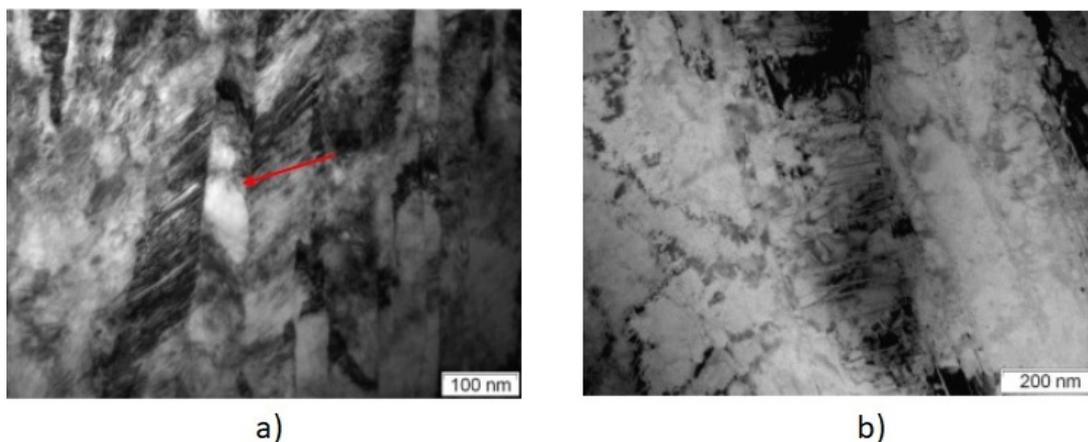
No processo de *recuperação dinâmica* ocorre a eliminação de discordâncias e a formação de subgrãos e subcontornos uniformes. Em materiais com alta SFE, esses processos de endurecimento devido à deformação e à perda de resistência mecânica devido ao processo de recuperação entram em equilíbrio. Já em materiais com baixa SFE, a densidade de discordâncias aumenta para níveis sensivelmente mais elevados, aumentando a resistência mecânica.

Eventualmente, a energia local devido à diferença de densidade de discordâncias são grandes o suficiente para levar o material a iniciar uma nova recristalização durante a deformação. Esse processo é chamado de *recristalização dinâmica*. Cada recristalização dinâmica leva a eliminação de grandes números de discordâncias pelo deslocamento de contornos de alto ângulo. O aumento de temperatura também faz com que ocorra uma redução na formação de maclas e crie-se mais planos para escorregamento de discordâncias.

No trabalho de Kliauga, Sordi e Dobatkin (2014), foi realizado DPS por meio de

ECA em temperatura ambiente e com temperaturas de 100°C, 200°C e 300°C. A Figura 9 mostra a comparação microestrutural em relação a formação de maclas.

Figura 9: Comparação microestrutural em relação a formação de maclas. a) Amostra deformada à temperatura ambiente; b) amostra deforma à 300°C.

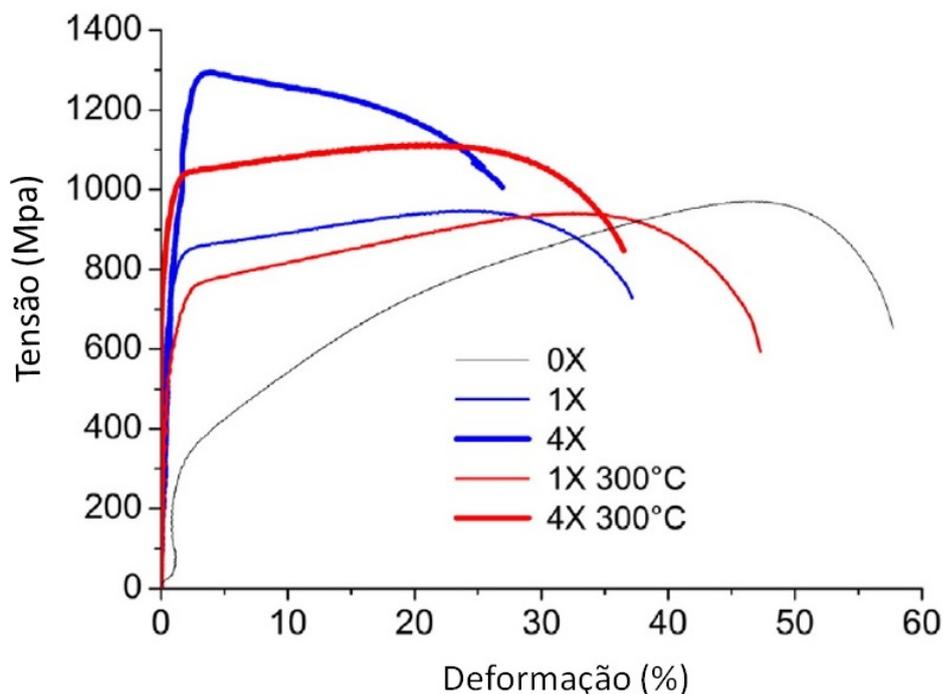


Fonte: adaptado de Vincentis et al. (2015)

Nas amostras deformadas a temperatura ambiente (a), observa-se maclas de deformação, enquanto em b), nas amostras deformadas a morno (300°C), não há presença de maclas. Isso fez com que a a tensão de escoamento se reduzisse em temperaturas mais elevadas.

O processo térmico de alívio de tensões do material também pode ser realizado durante o processo de deformação. No trabalho de Vincentis et al. (2014) foram analisadas as evoluções das propriedades mecânicas e da microestrutura formada após um, dois e quatro passes no ECA a frio e a morno. Os resultados estão mostrados no gráfico da Figura 10.

Figura 10: Comparação das propriedades mecânicas no ECA a frio e a morno

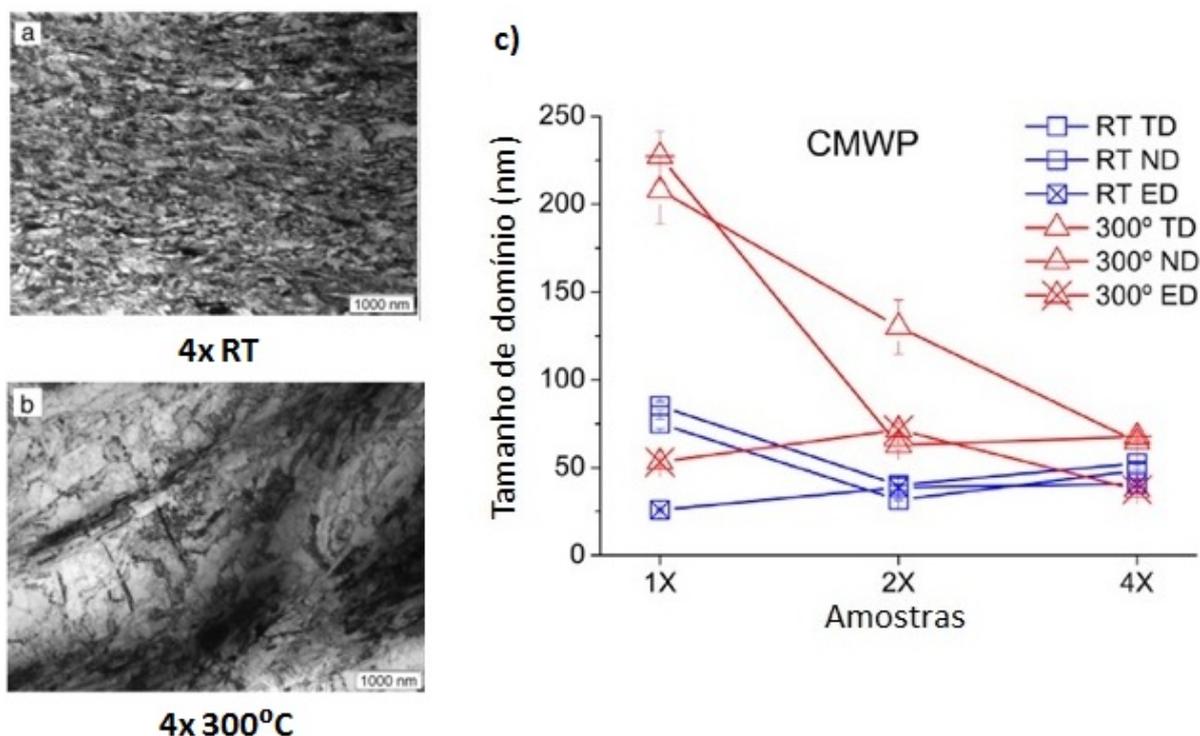


Fonte: adaptado de De Vincentis, 2013

Verificou-se que a 300°C ocorre maior recuperação e que o material teve aumento na SFE, o que modifica o mecanismo de deformação devido à modificação no processo de escorregamento de discordâncias e maclação mecânica. Como consequência prática, a deformação a 300°C leva à menores aumentos da resistência mecânica e a um tamanho de células de discordâncias maior que a temperatura ambiente.

Comparando apenas os processos de deformação a frio, justifica-se o aumento da dureza devido a redução de domínios a cada passe na matriz. No trabalho de Vincentis et al. (2015), foi realizada análise do tamanho dos domínios nos planos normal (ND), transversal (TD) e de extrusão (ED) do aço F138 para cada passe na matriz do ECA em temperatura ambiente (RT) e a 300°C. Os resultados estão mostrados na Figura 11.

Figura 11: Microestrutura 1x e 4x em temperatura ambiente e a 300°C



a) 4 passes em temperatura ambiente; b) 4 passes a 300°C e c) Gráfico de comparação de redução de tamanho de domínio 1x e 4x para as duas condições de temperatura (Fonte: adaptado de Vincentis et al. (2015))

Verifica-se que o diâmetro dos domínios cristalinos diminui com o aumento do número de passes e que, para a temperatura ambiente, houve uma grande redução no tamanho dos domínios já no primeiro passe na matriz e que após 4 passes um tamanho de domínio de 50 nm foi atingido nas duas temperaturas.

### 3.3 Corrosão Intergranular em Aços Inoxidáveis Austeníticos

#### 3.3.1 Formação de Precipitados e Fases Intermetálicas em Aços Inoxidáveis Austenítico

A principal característica dos aços inoxidáveis austeníticos é que, além da austenita apresentar uma estrutura estável, o filme passivo formado em sua superfície apresenta grande aderência e resistência à corrosão. Segundo Mischler et al. (1991), a resistência mecânica para aços inoxidáveis austeníticos é maior para filmes com grande concentração de cromo e menor para filmes com alta quantidade de Fe.

A composição da camada de óxido também depende do meio ao qual o material é exposto. Os filmes formados em soluções ácidas consistem em três subcamadas: a pri-

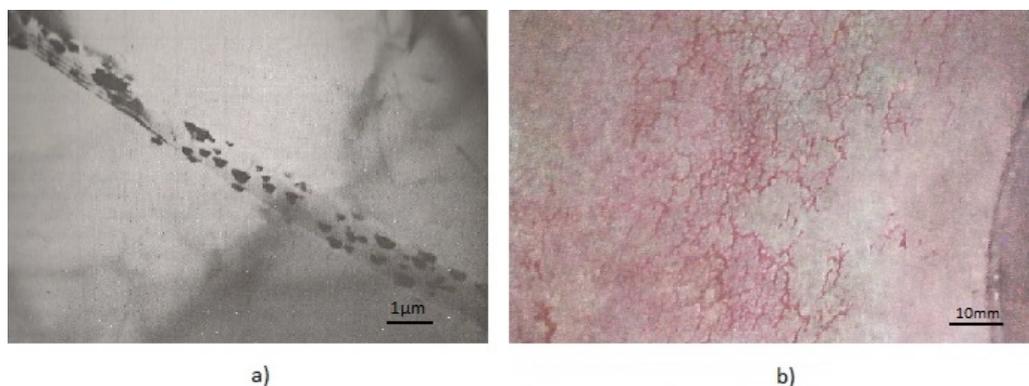
meira camada, mais próxima a interface material/filme é enriquecida em níquel devido a oxidação seletiva do Fe e Cr; a camada intermediária apresenta grande quantidade de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ); e na camada mais externa é formado um filme basicamente composto por hidróxidos (OLSSON; LANDOLT, 2003). A adição de outros elementos de liga também alteram a composição do filme. A adição de molibdênio faz com que ocorra substituição parcial de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  por óxido de molibdênio aumentando a passividade do filme (DOH et al., 2003).

A espessura desses filmes está geralmente entre 10 e 1000 Å, mas essa espessura pode ser alterada devido a diversos fatores como pH, concentração de cloretos no eletrólito e também devido a composição. Pesquisadores mostraram que o aumento do pH produziu filmes mais espessos com maior quantidade de óxido de ferro em menor quantidade de  $\text{Cr}^{3+}$  para um aço inoxidável com 18% de cromo e 8% de níquel (MISCHLER et al., 1991).

Esse filme de óxido pode ser deteriorado por diferentes mecanismos. Um desses processos faz com que ocorra sensitização da região dos contornos de grão devido a precipitação de fases ricas em cromo, como  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  ou fase  $\sigma$  em contornos de grão. Isso deixa regiões próximas aos contornos de grão pobres em elementos de ligas que compõem a camada passivadora, fazendo com que fiquem mais susceptíveis a corrosão intergranular. Esse tipo de corrosão é o processo de degradação mais sério que ocorre dentro dos Geradores de Vapor, na intersecção entre o circuito primário e secundário em usinas termonucleares (GUPTA et al., 2013).

Segundo Padilha e Guedes (1994), os locais onde formam esses precipitados em materiais solubilizados e envelhecidos são: contornos de grão, contornos incoerentes de maclas, contornos coerentes de maclas e interior dos grãos em discordâncias. A Figura 12 mostra a precipitação de carbonetos do tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  em contornos de grãos e o resultado do efeito macroscópica que desintegra o material ao longo de seus contornos de grãos.

Figura 12: Corrosão Intergranular



Fonte: adaptado de a) Pohl e Schild (1983) e b) Jambo e Fófano (2008)

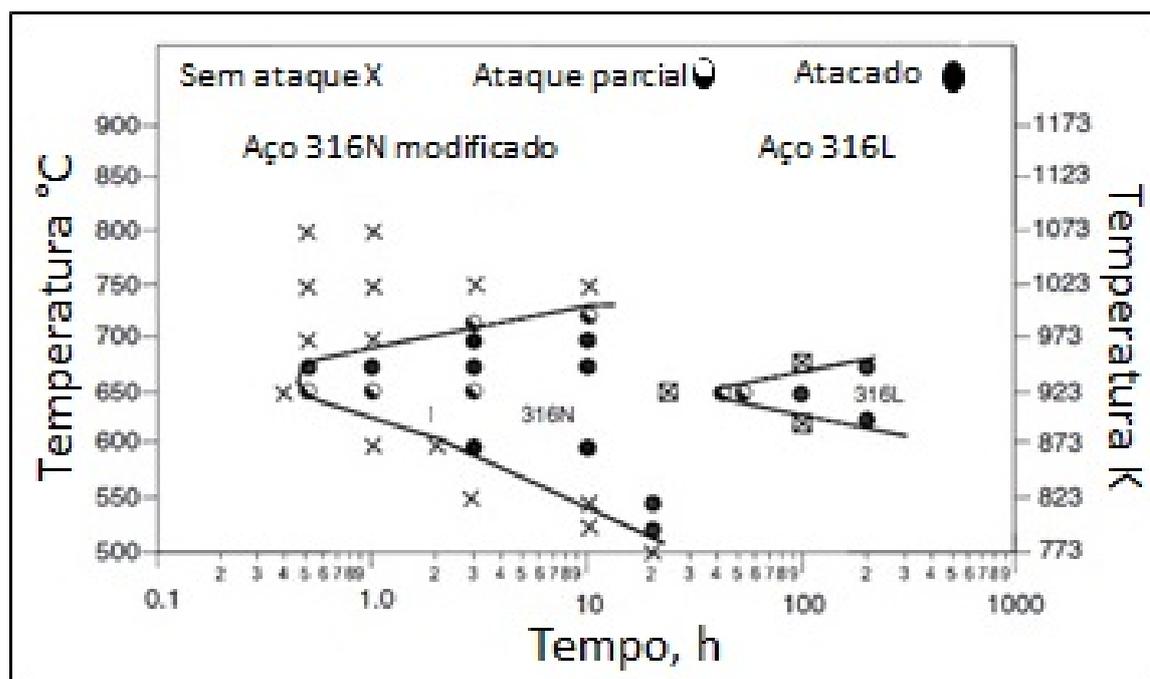
Na Figura 12, observa-se em a) um estado avançado do resultado das precipitações

e, conseqüentemente, em b) o efeito da corrosão intergranular do material comprometendo sua resistência estrutural.

O tempo de exposição e a temperatura são variáveis que influenciam no processo de sensitização. Assim, a deterioração do material ocorre em uma combinação tempo-temperatura que seja suficiente para a precipitação de carboneto de cromo e insuficiente para redifundir o cromo dentro da austenita. Por exemplo, o aço inoxidável 304 com 0,039% de carbono por 10 horas em 700°C resulta na formação de carboneto de cromo próximo as regiões de contorno de grão, resultando em uma perda de resistência a corrosão nessas regiões (INTERNATIONAL, 2003).

Para cada aço inoxidável austenítico, existe um diagrama de tempo-transformação-sensitização para determinar as regiões onde podem ser formados precipitados. A Figura 13 mostra duas curvas de sensitização para os aços inoxidáveis austeníticos 316N modificado e 316L.

Figura 13: Curva TTS 316N e 316L



Fonte: adaptado de Parvathavarthini et al. (2006)

Verifica-se, neste diagrama, que para alguns aços pode ser necessário centenas de horas para que ocorra o processo de sensitização.

Os precipitados formados em aços inoxidáveis austeníticos podem ser divididos em dois grupos: carbonetos e fases intermetálicas.

Para tentar reduzir a formação dos carbonetos utilizam-se aços inoxidáveis com baixo teor de carbono chamados de linha L (*Low Carbon*) e outros elementos de liga que

apresentam maior afinidade pelo carbono, chamados de elementos estabilizadores. Por outro lado, uma consequência dessa estabilização é o excesso de formação de outras fases intermetálicas, como a fase  $\sigma$ , fase  $\chi$  e fase de Laves.

Existem quatro tipos de carbonetos: MC,  $M_6C$ ,  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  formados em aços. Os três primeiros não serão discutidos nesse trabalho pelos seguintes motivos: o aço estudado nesse trabalho não contém os elementos estabilizadores formados no carboneto MC ( $M=Zr, Ti, Nb$  e  $V$ ); a quantidade de precipitados do tipo  $M_6C$  formado nesses aços é desprezível, não influenciando nas propriedades mecânicas do material. Os carbonetos do tipo  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  são encontrados de acordo com o teor de carbono, sendo que o  $M_7C_3$  não é encontrado em aços com teores de carbono menores que 0,1% (PADILHA; GUEDES, 1994). Além disso, segundo Hwang, Lee e Lee (1998), o carboneto do tipo  $M_{23}C_6$  é mais estável no estado recozido, fazendo com que tenha maior probabilidade de aparecer no material estudado.

Os carbonetos  $M_{23}C_6$  ( $M=Cr, Fe$  ou  $Mo$ ) apresenta 116 átomos por célula unitária, sendo 92 átomos metálicos e 24 de carbono. A quantidade de níquel neste carboneto é geralmente baixa. A estrutura cristalina, composição química aproximada, respectivos parâmetros de rede dos carbonetos e das fases intermetálicas estão mostrados nas Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 6: Composição química aproximada (% em massa) e estrutura dos precipitados e fases intermetálicas encontradas em aços inoxidáveis austeníticos.

Precipitado	Estrutura	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
$M_{23}C_6$ (intergranular)	CFC	0,2	73	1,2	14,1	2,9	8,6
$M_{23}C_6$ (intragranular)	CFC	0,4	61,5	2,5	15,1	3,9	16,6
$\eta$	HC	1,8	17,5	0,7	41,7	3,8	34,5
$\chi$	CCC	-	17		56	-	27
$\sigma$	TCC	0,7	35	1,4	48	3,6	11,3

Fonte: Adaptado de Lo, Shek e Lai (2009)

Tabela 7: Parâmetros de rede dos precipitados e fases intermetálicas encontradas em aços inoxidáveis austeníticos.

Precipitado	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$M_{23}C_6$	10,65	10,65	10,65	90	90	90
$\eta$	4,6594	4,6594	7,7433	90	90	120
$\chi$	8,92	8,92	8,92	90	90	90
$\sigma$	8,800	8,800	4,544	90	90	90

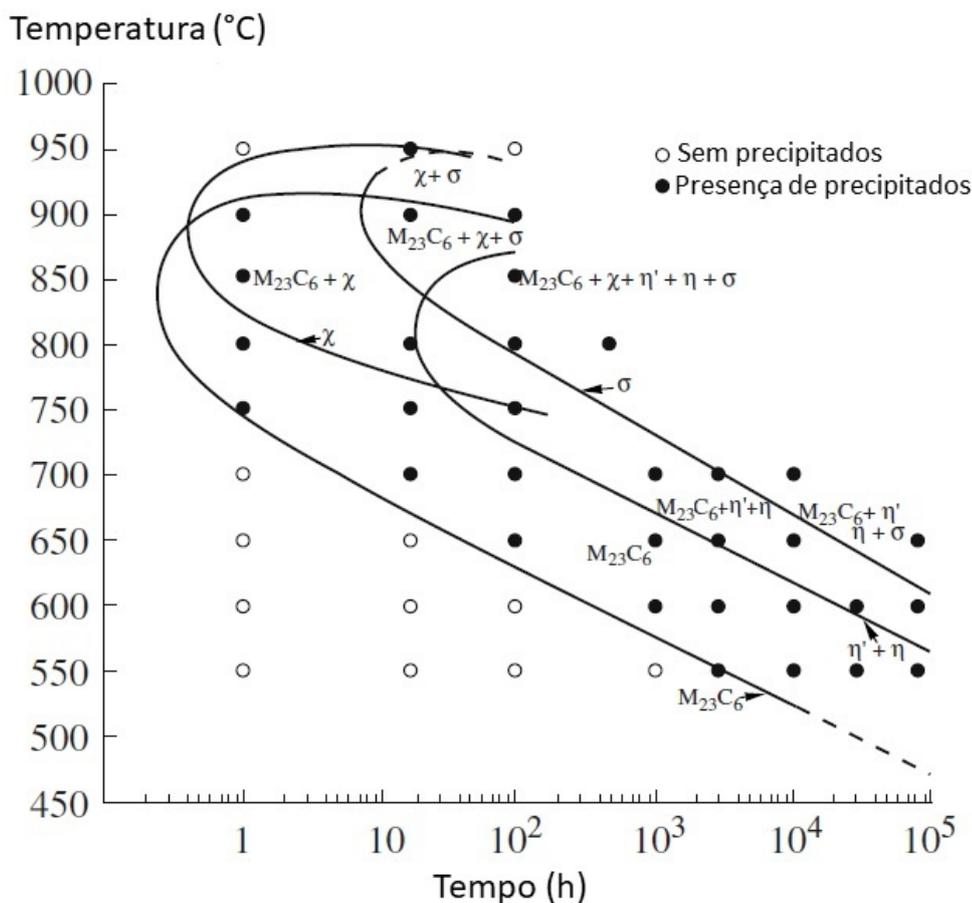
Fonte: Crystallography Open Database (COD)

Como verifica-se na Tabela 6, a fase  $\sigma$  apresenta grande quantidade de Cr. Assim, a difusão desse elemento geralmente é associada a um dos fatores que controlam sua precipitação. Além disso, no trabalho de Sasikala, Ray e Mannan (2003), utilizando aço do tipo 316 (N), foi mostrado que outros elementos substitucionais, principalmente Mo, auxiliam na formação desse precipitado. O estudo realizado por Sasikala, Ray e Mannan (2003), mostrou que a formação da fase  $\sigma$  ocorre em dois estágios: primeiramente ocorre a formação de carbonetos para depois ocorrer a formação da fase  $\sigma$ . Segundo os autores, o primeiro estágio envolve a difusão do Cr para os contornos de grão. Com o carboneto totalmente formado, começará ocorrer difusão de Mo, para enfim formar a fase  $\sigma$ .

A microestrutura dos grãos em aços inoxidáveis também é um fator relevante para a formação da fase  $\sigma$ . A influência do tamanho, formato e orientação dos grãos foi mostrada no trabalho de Schwind et al. (2000), o qual utilizou dois tipos de aços da família 321 e 347 com baixo teor de carbono. Nesse trabalho, foi enfatizado que a diminuição no tamanho de grão formou maior quantidade de contornos que propiciou a formação da fase  $\sigma$ .

A precipitação de carbonetos e evolução para outros precipitados intermetálicos também dependem da temperatura de exposição, como mostrado na Figura 14, gráfico obtido no trabalho de Kriaa, Hamdi e Sidhom (2008), utilizando aço do tipo 316L.

Figura 14: Precipitação de carbonetos nos contornos de grãos e fases intermetálicas em aço 316L.



Fonte: adaptado de Kriaa, Hamdi e Sidhom (2008)

A formação dos precipitados intermetálicos  $\chi$  e fase de Laves ( $\eta$ ) geralmente ocorre antes da fase  $\sigma$  e só aparecem em aços que contém Mo. O Mo, quando em solução sólida, confere grande resistência a corrosão por pite. A fase  $\chi$  também é um precipitado intermetálico formado por processo de envelhecimento, mas com maior quantidade de Mo. Segundo (ERNEMAN et al., 2004), a fase  $\chi$  depois de longo processo de envelhecimento transforma-se na fase  $\sigma$ .

A fase de Laves tem a composição do tipo  $Fe_2M$  ( $M=Mo,Nb,Ti$ ) e apresenta grande estabilidade para temperaturas abaixo de  $815^\circ C$  para aços com baixo teor de Mo.

### 3.3.1.1 Mecanismos de Corrosão em Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os mecanismos de corrosão são diferentes para os determinados tipos de corrosão e podem ser influenciados pelo meio em que o material é exposto e por fatores microestruturais diferentes.

O mecanismo de corrosão por pite, por exemplo, pode ser dividido em três etapas: iniciação, propagação metaestável e propagação estável de pites. O primeiro passo é deter-

minado principalmente pela quebra da camada passiva devido a presença dos ânions no meio. No entanto, quando os pites ainda são rasos, eles podem repassivar, formando a camada de óxido espontaneamente, essa etapa é conhecida como propagação metaestável de pites, ou seja, a corrosão por pite pode ou não ser interrompida. O estágio de propagação estável é atingido quando não é mais possível formar a camada de óxido protetora.

A composição química do aço inoxidável pode influenciar na facilidade ou dificuldade da quebra do filme e também na repassivação. O Mo é considerado o principal elemento o qual aumenta a resistência de corrosão por pites. Acredita-se que o Mo pode agir de duas formas no material. A primeira, diz respeito a modificação da polaridade da camada passiva devido a formação de molibdatos (composto que contém um oxianion com Mo no seu mais elevado estado de oxidação de 6). A presença do íon  $\text{MoO}^{n-}$  na parte mais externa da camada faz com que a camada passivadora torne-se catiônica, induzindo a formação de uma camada bipolar, a parte mais externa aniônica e a mais interna catiônica. Isso faz com que  $\text{O}_2$  migre para parte mais externa formando uma camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mais estável. A segunda hipótese é que o Mo promove um processo de repassivação durante o início de formação de pites devido a formação de uma camada insolúvel em regiões ativas. Isso ocorre devido ao enriquecimento de  $\text{Mo}^{6+}$  na região ativa, o que bloqueia a atividade de troca iônica na superfície por formação de oxihidróxido de Mo ou molibdato de Cr-Fe (PARDO et al., 2008).

Em relação a corrosão intergranular, diversos mecanismos têm sido propostos para explicá-la. Segundo Abe e Kanebo (1990), esses mecanismos podem ser divididos em dois grandes grupos, que são diferenciados pela influência da corrosão intergranular devido a composição do material ou, então, pela dissolução de compostos.

O primeiro grupo foi sugerido inicialmente por Bain, Aborn e Rutherford (1933) como a *teoria da zona empobrecida*, o qual descreve que a precipitação dos carbonetos ricos em cromo provoca empobrecimento deste elemento na matriz adjacente. Estas regiões pobres em cromo seriam atacadas preferencialmente em determinados meios. Um dos primeiros trabalhos onde verificou-se, por meio de métodos computacionais, que as zonas empobrecidas eram de formato lenticular com a dimensão maior acompanhando o contorno de grão foi no trabalho de Schüller, Schwaab e Schwenk (1962). Foi observado que até mesmo para uma região com pouca densidade de carbonetos poderiam formar uma zona empobrecida de cromo nos contornos de grão deixando-a mais susceptível a corrosão intergranular. No primeiro grupo também estão incluídas as teorias que relacionam a corrosão intergranular à presença de fósforo e silício em meios contendo cátions que provocariam a despolarização da curva catódica, causando aumento do potencial de corrosão e, conseqüentemente, maior taxa de corrosão.

O outro grupo faz referência a dependência da corrosão intergranular em relação ao composto. Neste caso, a causa do ataque preferencial seria a dissolução de compostos

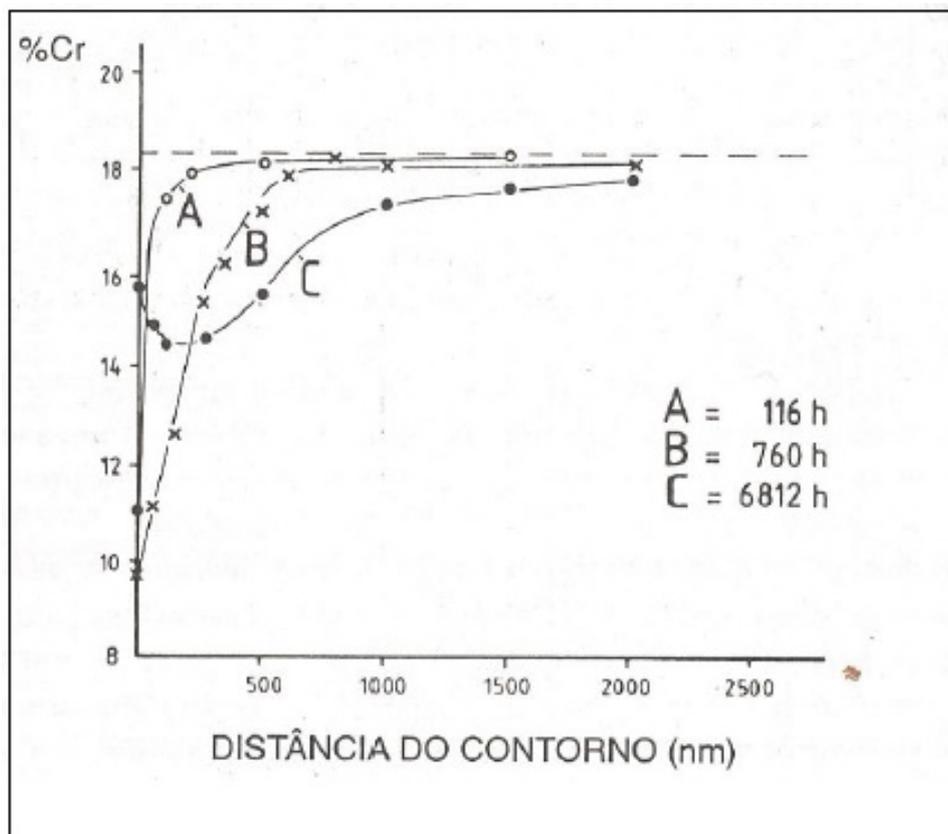
intermetálicos precipitados nos contornos como a fase  $\sigma$ , fase  $\chi$  e fases de Laves .

Padilha e Guedes (1994) dividem esses casos em cinco grupos para descrever esses mecanismos:

1. Empobrecimento das regiões adjacentes aos contornos de grãos em elementos de liga responsáveis pela formação de óxidos resistentes à corrosão;
2. Formação de constituintes microestruturais, que podem ser removidos seletivamente em determinados meios;
3. Enriquecimento do contorno de grão em elementos que produzem dissolução anódica;
4. Tensões de coerência nas vizinhanças dos contornos de grãos; e
5. Formação local de células, onde o carboneto, quimicamente mais estável que a matriz adjacente, atua como cátodo.

No trabalho de Pohl e Schild (1983) foi analisada a composição química em um aço 304 por meio de um microscópio eletrônico de transmissão (MET) na região dos contornos de grãos, verificando uma menor quantidade de Cr nessas regiões (Figura 15). Esse e outros trabalhos mais recentes ((TALBOT; TALBOT, 2018), (QIAN et al., 2016), (SOLOMON; SOLOMON, 2017)) fizeram com que a primeira teoria ainda seja a mais aceita.

Figura 15: Porcentagem de Cr em relação a distância do contorno de grão (aço inoxidável austenítico: C=0,049%; Cr=18,3%; Mo=0,19%; N=0,029%; Ni=11,7%).



Fonte: adaptado de (POHL; SCHILD, 1983)

No gráfico da Figura 15, consegue-se observar que para os aços inoxidáveis que permaneceram por menos tempo a temperatura de 650° C (curvas A e B), a porcentagem de Cr é maior nas regiões próximas ao contorno de grão, enquanto na curva C, a porcentagem de Cr nas regiões de contorno de grão é menor. Isso deve-se a maior precipitação de fases ricas em cromo nessas regiões. Segundo Henthorne (1972), isso ocorre porque tratamentos térmicos de recozimento ou recuperação, em que o material permanece em temperaturas elevadas por longos períodos, faz com que o cromo da matriz se difunda em zonas empobrecidas.

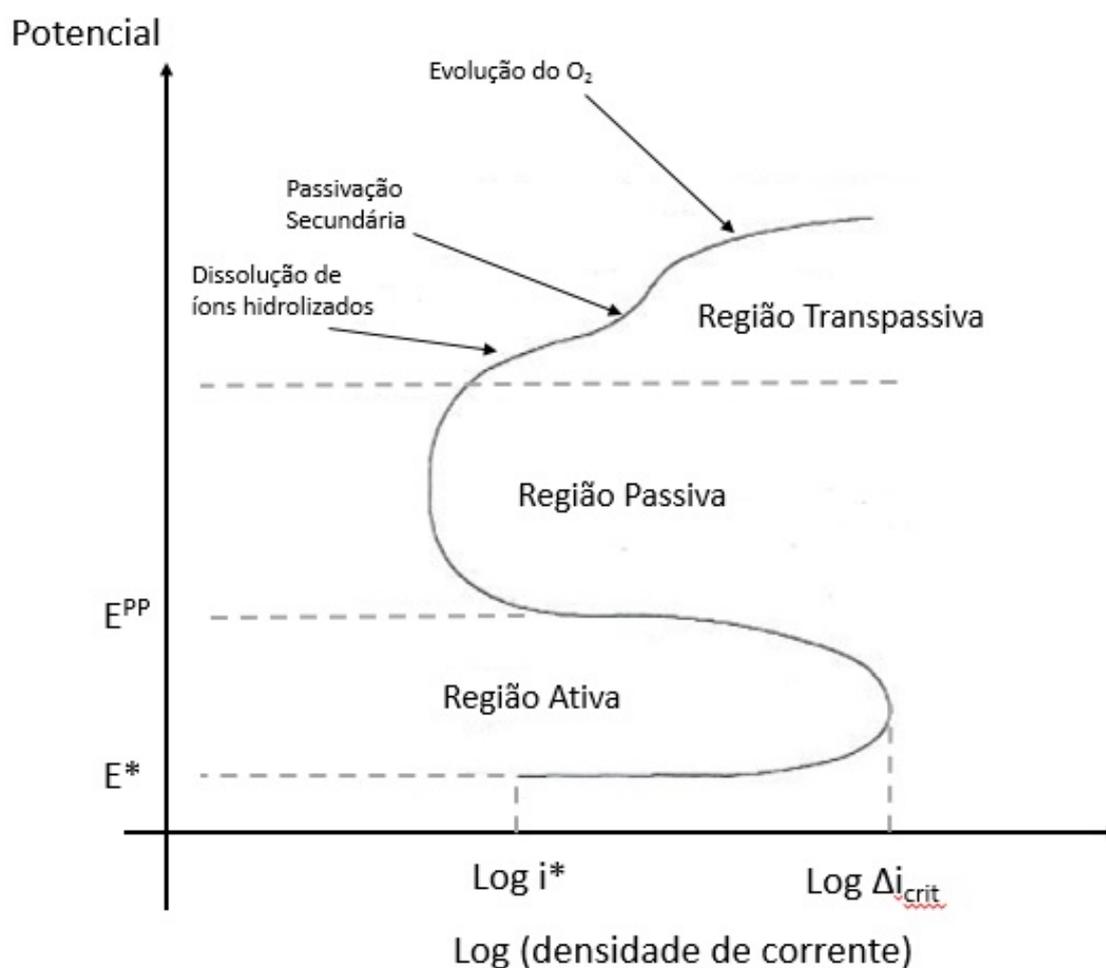
### 3.3.1.2 Influência do Meio Corrosivo nos Processos de Corrosão de Aços Inoxidáveis

Nos circuitos primário e secundário de plantas nucleares do tipo PWR, utiliza-se subsistemas para o controle da quantidade de elementos presentes nos fluidos para evitar tanto a ativação dessas partículas devido a radiação, como reações com elementos oxidantes e outros elementos metálicos. Deve-se também realizar o controle de pH, cloretos, oxigênio e outros elementos que possam levar a deterioração dos equipamentos devido a processos corrosivos. Para isso, utiliza-se hidrazina para retirar oxigênio e etanolamina

para o controle do pH.

O pH e íons dissolvidos no meio podem alterar o potencial de corrosão do material. Para isso utiliza-se testes eletroquímicos para verificar a influência do meio nos processos corrosivos. Nesse tipo de teste analisa-se a resposta do sistema ao potencial ou corrente externa aplicada acima do potencial de circuito aberto (potencial de corrosão), esse potencial é conhecido como potencial de polarização. Quando o material é imerso no eletrólito, a densidade de corrente aumenta rapidamente até que seja atingido o potencial de equilíbrio ( $E^*$ ) da reação de formação do óxido como mostrado na Figura 16:

Figura 16: Curva esquemática de polarização potenciodinâmica de aço inoxidável austenítico



Fonte: adaptado de (ALONSO-FALLEIROS; MAGRI; FALLEIROS, 1995)

Acima deste potencial, haverá a formação de um filme superficial, que confere proteção ao metal, reduzindo drasticamente a taxa de corrosão. Esta condição é denominada passivação, e o potencial onde isso ocorre é chamado potencial de passivação ( $E_{pp}$ ). O potencial de passivação delimita duas regiões de potenciais: a ativa ( $E^* < E < E_{pp}$ ) e a passiva ( $E > E_{pp}$ ). A máxima taxa de corrosão obtida antes da passivação do aço é denominada

densidade de corrente crítica ( $\Delta i_{(\text{crit})}$ ).

Em potenciais ainda mais elevados, a película de óxido pode se redissolver sob a forma de íons hidrolizados. Este fenômeno é conhecido como transpassividade e é acompanhado acompanhado por um aumento da taxa de corrosão. A passivação secundária, é uma nova redução na taxa de aumento da corrente, provocada por uma forte adsorção de oxigênio, ou mais provavelmente pela redeposição de um óxido com valência mais elevada. Logo acima desta região está a curva de evolução de oxigênio, dada pela reação da Equação 3.7:



O potenciostato detecta um aumento de corrente por causa dos elétrons fornecidos pela reação acima e não porque o metal esteja dissolvendo a uma taxa elevada.

Em plantas nucleares de reprocessamento de combustíveis nucleares, existem processos que utilizam ácido nítrico ( $HNO_3$ ) durante a fase de diluição do combustível utilizado. Nesses meios, dependendo da concentração do ácido, os aços inoxidáveis das famílias com baixa concentração de carbono, como os aços 304L e 316L, podem sofrer maior influência da corrosão intergranular. Isso deve-se ao fato de seus potenciais de corrosão passarem para o domínio transpassivo. Segundo Fauvet et al. (2008), existem três casos de aumento do potencial de corrosão em meios que utilizam soluções de  $HNO_3$ :

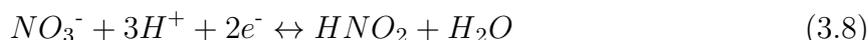
- soluções com ácido nítrico puro, em que a reação catódica é a reação de redução do  $HNO_3$ ;
- meios que possuem espécies oxidantes; e
- meios contendo elementos metálicos eletroquimicamente mais nobres que os aços inoxidáveis.

As soluções de ácido nítrico são utilizadas em ensaios para acelerar o processo corrosivo e verificar a susceptibilidade dos aços utilizados em instalações do tipo PWR.

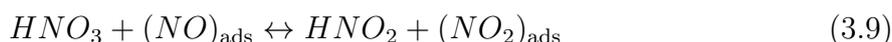
Embora esses aços inoxidáveis formem a camada de óxido protetora com alto teor de Cr e Mo, em meios ácidos com concentrações elevadas podem fazer com que ocorra quebra da película passivadora, mudando para o domínio transpassivo, o que faz com que eles sofram degradação por corrosão generalizada ou localizadas, dependendo de como o filme é quebrado.

Na maioria dos meios ácidos contendo ácido nítrico, a reação eletroquímica global relacionada a corrosão é a redução de ácido nítrico em ácido nitroso, mostrada na equação

Equação 3.8:

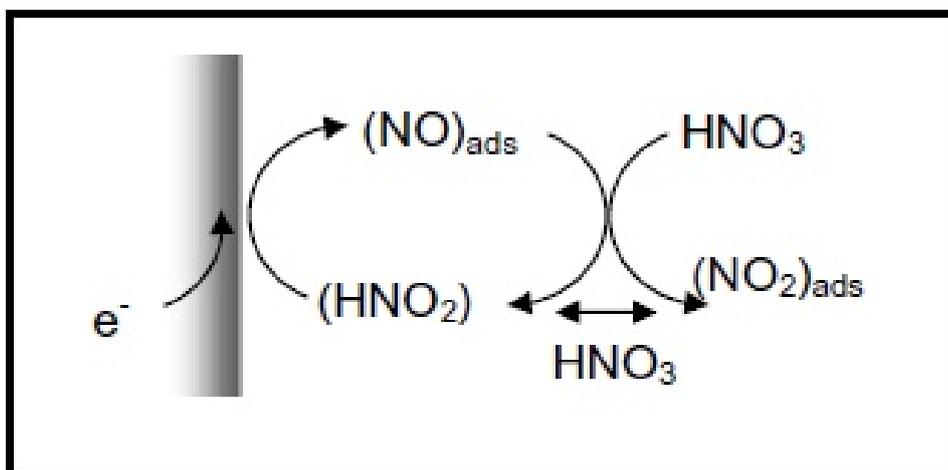


Mas, segundo Balbaud et al. (2000), o mecanismo atuante em aços inoxidáveis em meios com alta concentração de ácido nítrico é dada pela redução do ácido nítrico indiretamente por uma reação autocatalítica, mostrada na equação Equação 3.9:



O mecanismo da reação eletroquímica é mostrado na Figura 17:

Figura 17: Mecanismo de reação autocatalítica



Fonte: adaptado Balbaud et al. (2000)

Nesta reação eletroquímica ocorre a redução de ácido nítrico em ácido nitroso. Assim, o potencial de redução do Fe aumenta com o aumento da concentração do ácido, consequentemente a taxa de corrosão intergranular do aço aumenta (TAKEUCHI; WHILLOCK, 2002). Se ocorrer produtos resultantes da corrosão no meio, como íons de ferro, podem acelerar a reação de redução do  $\text{HNO}_3$ . Esse processo é conhecido como reação autocatalítica.

Existem diversos métodos de ensaios para avaliar a susceptibilidade dos aços inoxidáveis. Esses testes geralmente são divididos em três principais grupos:

- Ensaios em serviço;
- Ensaios em serviço simulado; e
- Ensaios acelerados

Os ensaios em serviço são normalmente difíceis de serem realizados devido a necessidade de parada da planta, ou como também para serviço simulado, devido a morosidade na obtenção dos resultados dos ensaios. Já ensaios acelerados são muito utilizados, mesmo que o meio não seja o mesmo utilizado em serviço. Mesmo assim, consegue-se prever condições metalúrgicas que possam vir a ocorrer provocando falhas no material. Os principais ensaios realizados para aços inoxidáveis estão previstos nas normas ASTM A262 como mostrado na Tabela 8.

Tabela 8: Ensaios de susceptibilidade à corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos

Ensaio	Características
Ataque em Ácido Oxálico (Prática A)	Geralmente constitui-se de um exame metalográfico após ataque eletrolítico por 1,5 minuto a uma densidade de corrente de 1 A/cm <sup>2</sup> , em uma solução 10% em peso de H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , mas os parâmetros utilizados podem ser diferentes, de acordo com o que se deseja identificar na amostra e do material a ser atacado.
Sulfato de Cobre - Ácido Sulfúrico (Práticas E e F)	Existem duas variações desse ensaio para aços inoxidáveis austeníticos. A prática F da norma ASTM A262 consiste na imersão do corpo de prova em uma solução de 16% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 6% Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> em ebulição, juntamente com pedaços de cobre metálico por 24 horas. Somente a susceptibilidade associada à precipitação de carbonetos ou nitretos ricos em cromo é detectada, a avaliação é verificada pela perda de massa. A outra variação, prática E da ASTM A262, diferencia-se na concentração do ácido, 50%, no tempo, 120 horas e na forma de avaliação, neste caso, profundidade por tempo.
Sulfato Férrico - Ácido Sulfúrico (Prática B)	Esse ensaio é conhecido com teste de Streicher e consiste da prática B da ASTM A262. O teste prevê a permanência da amostra por 120 horas em uma solução de 50% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> e detecta a susceptibilidade ao ataque intergranular associado a precipitação de carbonetos ou nitretos de cromo, além da susceptibilidade associada a fase $\sigma$ e a fase $\chi$ .
Ácido Nítrico (Prática C)	Esse ensaio consiste na imersão do material em uma solução com concentração de 65% de HNO <sub>3</sub> em ebulição em períodos (3 a 5) de 48 horas. Esse ensaio ataca carbonetos e fases intermetálicas, principalmente a fase $\sigma$ .
Ácido Nítrico - Ácido Fluorídrico (Prática D)	Esse ensaio constitui a prática D da ASTM A262. Nesse ensaio a amostra é imersa em uma solução de 10% de HNO <sub>3</sub> e 3% de HF a 70°C. Esse método apresenta a desvantagem de manter a solução á essa temperatura.

Fonte: adaptado da Norma ASTM (2002)

O teste de corrosão utilizando ácido oxálico geralmente é utilizado apenas para aceitação de um material, não para sua rejeição. Por ser um teste simples e rápido, ele é utilizado primeiramente para a classificação das estruturas antes de serem utilizados outros testes de corrosão. As estruturas metalográficas obtidas nesse teste podem ser

classificadas em:

- *step*: são observados degraus entre os grãos, sem valetas;
- *dual*: além dos degraus contém algumas valetas, mas sem completar os contornos de um único grão;
- *ditch*: alguns grãos são totalmente circundados por valetas;
- *interdendritic ditches*: nesse caso são valas interconectadas;
- *end-grain pitting I*: apresenta corrosão por pites profundos juntamente com pites rasos;
- *end-grain pitting II*: apresenta grande quantidade de pites profundos; e
- *ilhas de Ferrita*

Um dos ensaios complementares do teste de ácido oxálico para avaliação da corrosão intergranular é o teste utilizando imersão de corpo de prova em ácido nítrico. Essa técnica é conhecida como teste de Huey e foi o primeiro teste a ser incluído na norma ASTM *Book of Standards* para detectar e medir quantitativamente a susceptibilidade ao ataque intergranular em aços inoxidáveis austeníticos. Ele consiste na Prática C da norma ASTM A262. No teste, o grau de corrosão intergranular é acelerado pela presença de  $\text{Cr}^{+6}$ , o qual se forma com 48 horas após o início do teste. Esse teste é muito sensível ao acabamento superficial do corpo de prova.

### 3.3.1.3 Corrosão em Aços Inoxidáveis com Grãos Ultrafinos

A redução do tamanho de grãos para ordem de nanômetros apresenta grande influência no comportamento mecânico e em processos de corrosão em ligas metálicas (KUMAR; SHARMA; MAHATO, 2011).

Em relação a resistência a corrosão de materiais nanocristalinos, o primeiro a publicar resultados comparando a corrosão entre grãos grosseiros e grãos ultrafinos de Ni-P em meio ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por meio de polarização anódica foi Rofagha et al. (1993). Em seus resultados, observou-se uma menor passivação para a liga com grão refinado. No entanto, a maioria dos trabalhos publicados, principalmente para aços inoxidáveis em meios ácidos, mostram que a resistência à corrosão aumenta com a diminuição do tamanho de grão para escala nanométrica, como mostrado nos trabalhos de Ralston e Birbilis (2010), Gupta e Birbilis (2015) e Kobayashi, Kobayashi e Watanabe (2016).

A capacidade do material ser mais susceptível à corrosão, tanto da corrosão generalizada, como por pites ou intragranular, depende da passivação do material, ou seja, da

estabilidade da camada de óxido formada. A princípio, a resistência dessa camada se deve a maior difusão de cromo e outros elementos de liga como o Mo (GOVINDARAJU; CHERUVU; NATESAN, 2010). A Tabela 9 compara a evolução da capacidade de passivação após o material passar por DPS.

Tabela 9: Capacidade de passivação em relação à diminuição do tamanho do grão de diversas ligas metálicas em meio ácido e de NaCl

Material	Meio	Capacidade de passivação
Fe10Cr	0,05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,25M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	↑
Fe20Cr	0,05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	↑
Fe10Cr	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	↓
309SS	0,05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,5M NaCl	↑
304SS	3,5% NaCl	↑
316L	3,5%NaCl	↑

Fonte: Adaptado de Gupta e Birbilis (2015)

Para os aços 304L e 316L, o aumento da passividade é direcionada à rápida difusão de Cr e grande estabilidade termodinâmica entre a interface metal e a camada de óxido, promovendo uma maior aderência para a condição nanoestruturada (ESKANDARI; YEGANEH; MOTAMEDI, 2012) (PAN et al., 2013). O aço 309SS também apresentou uma camada de filme compacta e homogênea para o material com granulometria menor. Para as ligas Fe10Cr e Fe20Cr imersas em 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,25M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente, foram observados maiores potenciais de passivação, menor densidade de corrente crítica devido a maior difusão de cromo (GUPTA et al., 2013) (MENG; LI; WANG, 2006). Já para a liga Fe10Cr imersa em 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ocorreram microrrupturas nas camadas de filmes, provocando diminuição na resistência do filme.

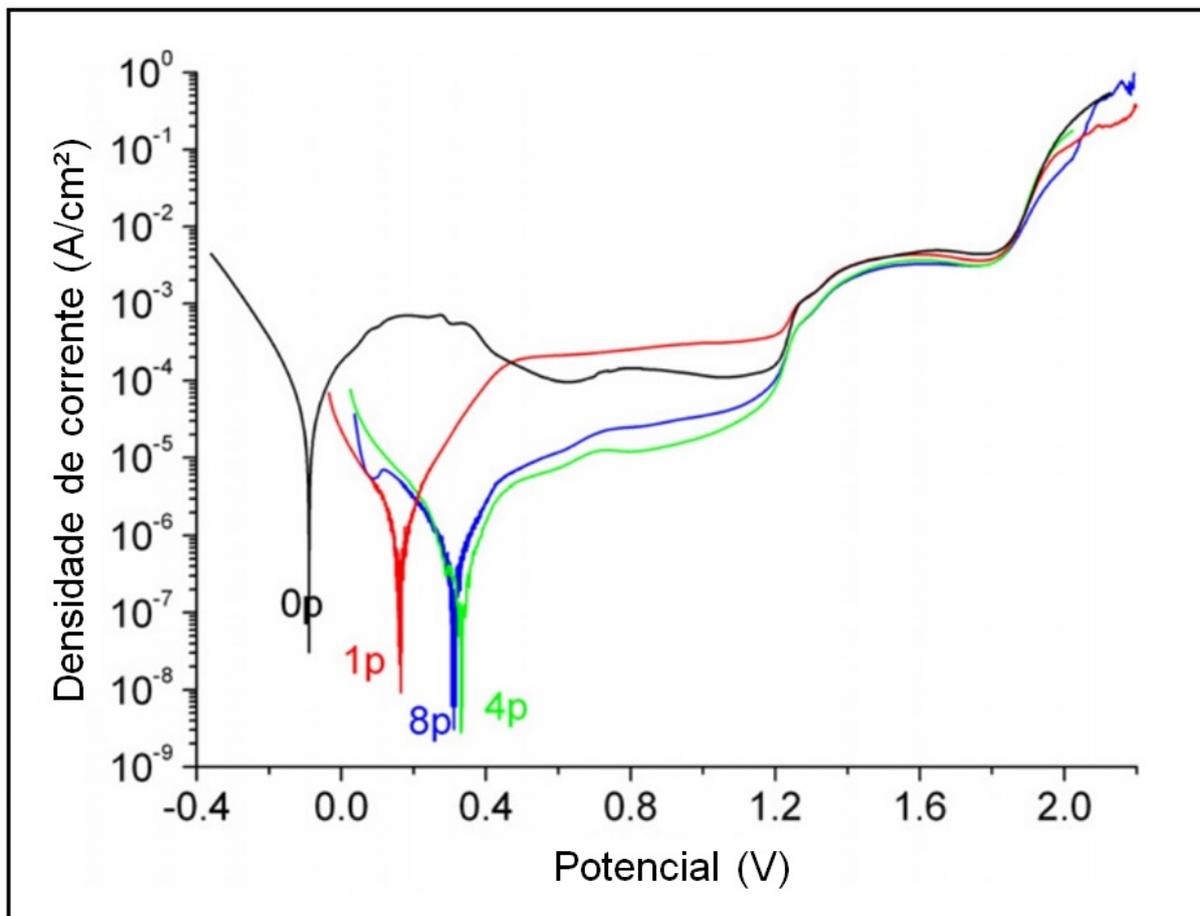
A influência da resistência da camada de óxido e, conseqüentemente, para ligas metálicas com estruturas nanocristalinas apresenta dependência de diferentes variáveis. Segundo (LIU; LI; WANG, 2010), a dissolução ativa na nanocristalização acelera as reações de corrosão. Se os produtos de corrosão são solúveis, a taxa de corrosão é aumentada em grãos ultrafinos; se os produtos de corrosão são insolúveis, a taxa de corrosão diminui porque os produtos de corrosão atuam como uma camada de bloqueio para retardar a dissolução. Na passivação, a presença de grãos ultrafinos altera a composição do filme passivo e resulta em diferentes processos morfológicos e de crescimento do filme passivo, ambos melhoram a formação de filme compacto e influenciam a propriedade semicondutora. A

influência da passivação é dependente da rápida difusão dos elementos e da capacidade de absorção. A redução do tamanho de grão aumenta a difusão dos elementos, o que leva a diferentes composições de filme passivo (enriquecimento de elementos passivos, como Cr, Ti). O pequeno tamanho de grão também altera a condição da superfície, o que influencia a adsorção de íons.

O tipo de processo mecânico para a produção de grãos ultrafinos também pode influenciar no comportamento da corrosão, tanto para materiais nanoestruturados apenas na superfície, como para materiais que passaram por DPS (GUPTA et al., 2013). Apesar de alguns trabalhos mostrarem aumento de resistência a corrosão para materiais com grãos ultrafinos somente na superfície do material (WANG; LI, 2002) (TAVARES et al., 2010), a maioria dos trabalhos apresentaram resultados com menor resistência a corrosão. Segundo Fabijan et al. (2012), isso pode ser devido a influência dos defeitos gerados no processo ou pela contaminação de elementos com diferentes eletronegatividades. Por exemplo, utilizando técnicas para produzir grãos de ordem nanométrica na superfície por meio de ultrassom, e fazendo testes em solução com 0,05 M de  $H_2SO_4 + 0,05M Na_2SO_4$ , Li, Wang e Liu (2004) mostraram que para grãos com ordem de tamanho menor que 35 nm, a taxa de corrosão aumentou significativamente. Utilizando método de refino de grão FMR, verificou-se também que as propriedades mecânicas aumentaram consideravelmente, mas a taxa de corrosão (corrosão por pite e intergranular) em uma solução de 3,5% NaCl ou com  $FeCl_3$  foram maiores do que as amostras com grãos grosseiros (CHUI et al., 2011).

Os trabalhos que utilizaram técnicas para nanoestruturação por DPS apresentaram resultados diferentes. No trabalho de Zheng et al. (2012) foram utilizados métodos eletroquímicos para análise da influência do tamanho de grão na resistência a corrosão no aço inoxidável austenítico 304. Nesse trabalho foi analisada a densidade de corrente de cada amostra imersa em solução de 0,5M  $H_2SO_4$  ao aplicar uma tensão acima do potencial de corrosão. A densidade de corrente aumenta com a dissolução do material no meio, indicando maior taxa de corrosão. O resultado desse trabalho pode ser visto no gráfico mostrado na Figura 18.

Figura 18: Influência do tamanho de grão na corrosão



Fonte: adaptado de Zheng, 2012

Quanto mais passes realizados na matriz de canal angular, menor é a granulometria do material. Assim, o menor tamanho de grão nesse experimento é encontrado no material que passou oito vezes pela matriz de canal angular. Portanto, verifica-se no gráfico da Figura 18 que a densidade de corrente diminui para materiais com menor granulometria apresentando uma susceptibilidade à corrosão menor. Nesse trabalho também verificou-se por meio de análise realizada por XPS (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) que o filme passivo apresentou maior compactação e aderência nas amostras com grãos menores.

No trabalho de Atapour, Dana e Ashrafizadeh (2016), amostras de aço inoxidável austenítico 304L com grãos nanocristalinos foram fabricadas por Junção por Laminação Acumulada (JLA) e avaliado o comportamento da corrosão em função do tamanho de grão por meio de experimentos de polarização cíclica em solução com 0,1M de HCL. Os resultados mostraram um aumento de resistência a corrosão por pite.

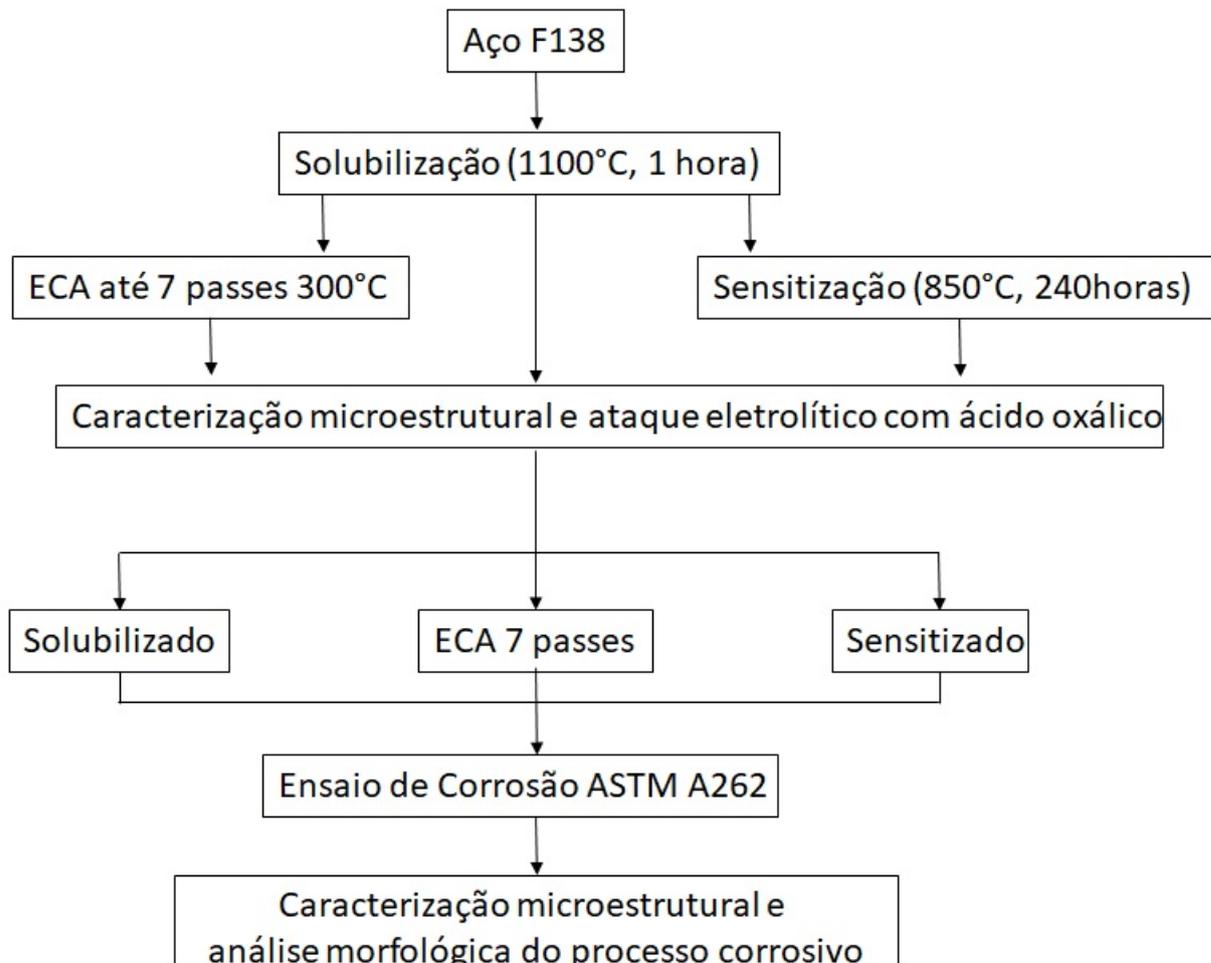
Assim, em relação a corrosão, não há um consenso entre os pesquisadores para materiais com estruturas nanocristalinas. Acredita-se que a não-homogeneidade eletroquí-

mica na superfície metálica, devido ao excesso de áreas de alta energia com muito maior grau de desordem, podem tornar esses materiais mais anódicos (KIRCHHEIM et al., 1992), conseqüentemente, para materiais nanoestruturados, a taxa de corrosão deveria ser maior do que em materiais com grãos grosseiros, como mostrado nos trabalhos de Rofagha et al. (1991), Kim et al. (2003) Yu, Woo e Erb (2007) e Barbucci et al. (1998). Mas a maioria dos trabalhos mostram um comportamento diferente, ou seja, os materiais nanocristalinos apresentaram maior resistência a corrosão (KIRCHHEIM et al., 1992).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo mostra os materiais utilizados, a composição do aço, como foram preparadas as amostras, os passos para a realização dos ensaios e os métodos de caracterização utilizados. Para determinar a susceptibilidade a corrosão intergranular do aço inoxidável F138, tanto para microestrutura de grãos grosseiros quanto para grãos refinados, foram realizados ensaios de corrosão baseados na norma ASTM A262 - Prática C e ensaio de ácido oxálico. A Figura 19 mostra o fluxograma desde a preparação das amostras até a caracterização das amostras após os ensaios de corrosão.

Figura 19: Fluxograma das das atividades experimentais realizadas durante o desenvolvimento do trabalho



### 4.1 Materiais

Nesse trabalho foi utilizado uma liga de aço inoxidável austenítico ASTM F138, cuja a composição se aproxima do aço AISI 316 LV, como mostrado na Tabela 10:

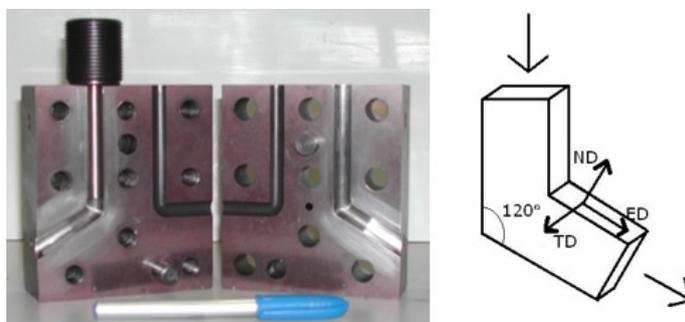
Tabela 10: Composição química do aço inoxidável austenítico F138 % em peso

Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	N	C	P	S
Bal.	17,33	14,31	2,79	1,79	0,3	0,09	0,079	0,015	0,022	0,002

## 4.2 Deformação ECA

Para produção das amostras, tarugos com 70 mm de comprimento e 9,8 mm de diâmetro foram deformados em uma matriz ECA com canal cilíndrico de 10 mm de diâmetro e ângulo interno de 120° na Universidade Federal de São Carlos, como mostrado na Figura 20.

Figura 20: Matriz para extrusão em canal angular esquema ilustrando direções e ângulos



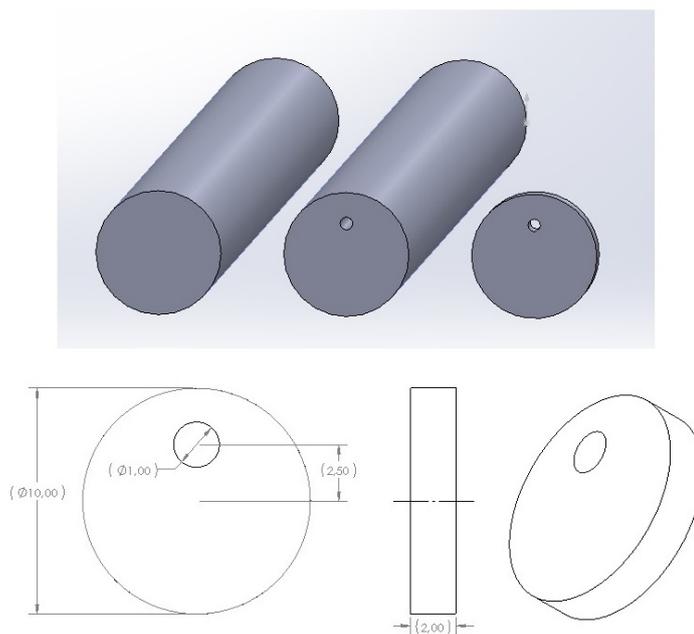
Adaptado de Vincentis (2014)

O processo de deformação foi realizado dentro de uma mufla a temperatura de 300°C. Foram produzidos e separados cilindros com 1, 2, 4, 6 e 7 passes. A partir do cilindro com 7 passes foram produzidas amostras por meio de corte por eletroerosão com as mesmas dimensões e características das amostras que passaram por tratamento térmico.

## 4.3 Tratamentos Térmicos

Foram produzidas amostras para tratamento térmico por meio de corte por eletroerosão a partir de uma barra cilíndrica. Todas as amostras foram produzidas com 2 mm de espessura e 10 mm de diâmetro com um furo não concêntrico como, mostrado na Figura 21.

Figura 21: Ilustração das amostras produzidas a partir de uma barra cilíndrica



A Figura 22 mostra o corpo de prova final.

Figura 22: Corpo de prova final para ensaios de corrosão



As amostras foram solubilizadas utilizando uma mufla a 1100°C durante uma 1 hora e, em seguida, resfriadas em água. Após esse processo, foram separadas parte das amostras e o restante foi colocado novamente no forno a temperatura de 850 °C. A cada 24 horas foram retiradas amostras do forno até um período total de 240 horas. Para retirar a carepa formada durante o processo térmico, as amostras foram imersas em uma solução de ácido nítrico com concentração de 20% em volume aquecida a 60°C, utilizando uma placa aquecedora.

#### 4.4 Avaliação da Dureza

Com o objetivo de observar a evolução das propriedades mecânicas, foram realizados ensaios de dureza na Faculdade de Tecnologia de Sorocaba (FATEC), utilizando um microdurômetro Mitutoyo modelo HR-300 com carga de 100g durante 10s. Foram

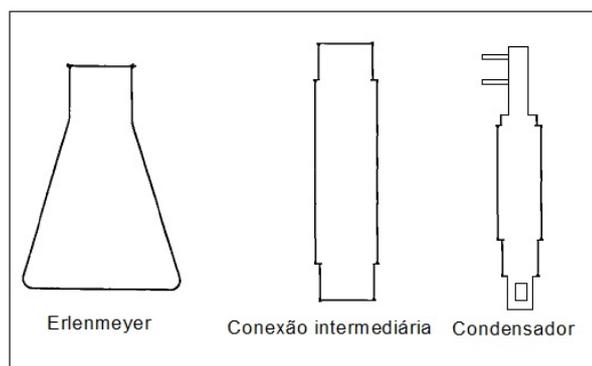
medidas as durezas das amostras solubilizadas, sensibilizadas e amostras que sofreram DPS (1x, 2x, 4x, 6x e 7x).

## 4.5 Ensaio de Corrosão Intergranular

### 4.5.1 Ensaio de perda de massa por Imersão em Ácido Nítrico

Os ensaios por imersão em ácido nítrico foram realizados na Faculdade de Engenharia de Sorocaba (FACENS). Esses ensaios foram realizados baseados na norma ASTM A262-Prática C devido a característica do material estudado. Foi utilizado um aparato experimental cedido pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMA-UFSCar). Esse aparato é constituído por um erlenmeyer acoplado a um condensador Allihn por meio de uma conexão intermediária como mostrado na Figura 23.

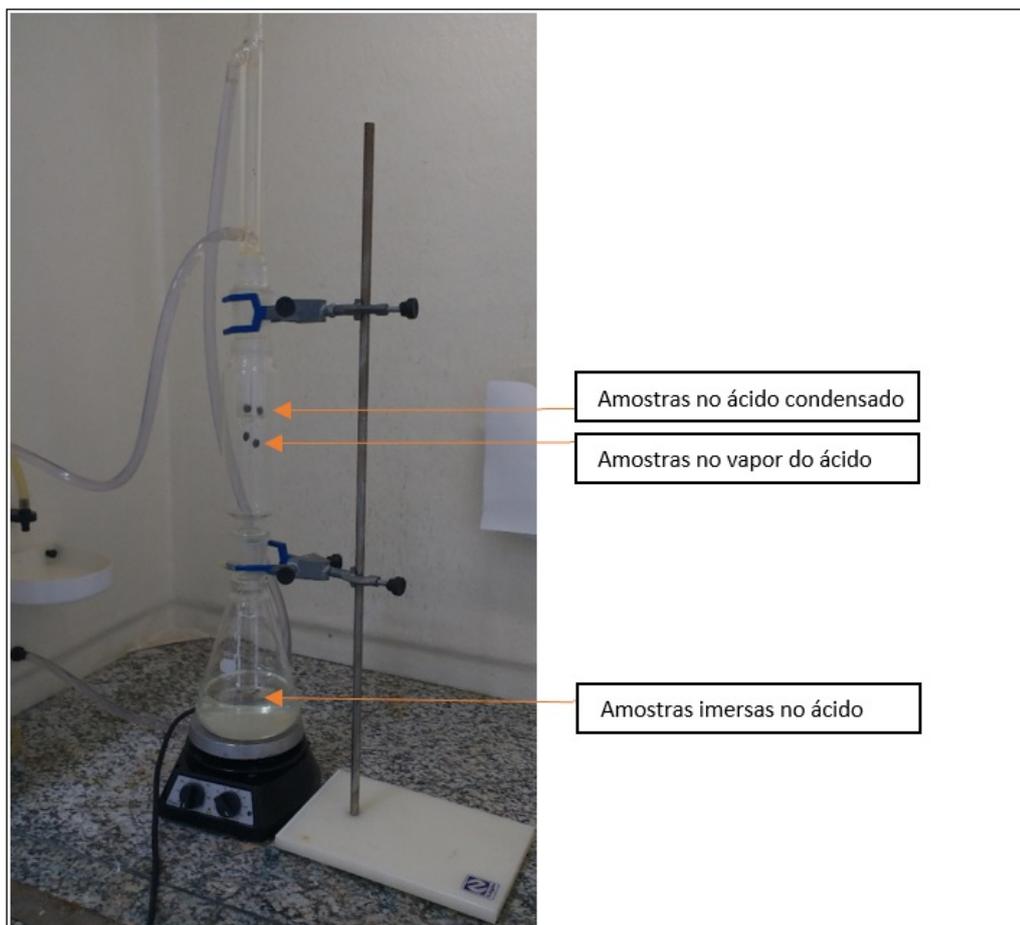
Figura 23: Esquema do aparato utilizado



Fonte: adaptado de ASM - METALS HANDBOOK, 2003

O furo não concêntrico em cada uma das amostras foi produzido com o objetivo de acoplar as amostras no aparato experimental, utilizando uma fita de teflon, de modo que elas não encostassem nas paredes do aparato. Para o experimento, utiliza-se uma solução de ácido nítrico com concentração de 65% em volume (11,5 Molar). Esse ácido é aquecido em uma até a ebulição. O vapor gerado é resfriado pelo condensador e, assim, o ácido retorna a parte inferior do erlenmeyer. O condensador é resfriado com água proveniente de uma fonte externa através de mangueiras flexíveis. A temperatura do ácido foi monitorada por um termômetro de bulbo colocado na parte inferior do aparato. Para cada ensaio foram utilizadas 6 amostras (amostras solubilizadas, sensibilizadas e amostras ECA) em que duas permaneceram imersas no ácido, duas no vapor e outras duas no condensado, todas acopladas ao equipamento com fita teflon. O equipamento e a posição das amostras estão mostrados na Figura 24.

Figura 24: Aparato Experimental para o ensaio de corrosão intergranular.



Antes do início dos ensaios, as amostras eram colocadas em acetona P.A. e secas, então pesadas em uma balança de precisão. A cada 48 horas, as amostras eram retiradas do aparato, limpas e pesadas novamente, colocadas em acetona e então inseridas novamente no aparato. Esse procedimento foi realizado durante 240 horas em períodos de troca do ácido a cada 48 horas.

Para estimar a taxa de corrosão, foram calculadas as perdas de massa a cada troca de ácido (48 horas) durante todo o período (240 horas), podendo assim determinar a taxa de corrosão ( $T$ ) em mm/ano por meio de Equação 4.1:

$$T = \frac{87480W}{adt} \quad (4.1)$$

Onde:

- $T$ - Taxa de corrosão (mm/ano)
- $W$ - Perda de massa (g)
- $a$ - Área da amostra ( $\text{cm}^2$ )

- d- Densidade da amostra ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
- t- Tempo (horas)

#### 4.5.2 Ensaio Eletrolítico com Ácido Oxálico

Para realização desse ensaio, as amostras foram lixadas até a lixa com 1200 mesh de granulometria e depois polidas em panos de  $6\mu\text{m}$ ,  $3\mu\text{m}$  e  $1\mu\text{m}$  respectivamente e, por último, realizou-se polimento automático com sílica coloidal. Segundo a norma ASTM A262 Prática A, utiliza-se corrente de  $1\text{A}/\text{cm}^2$ . Assim, para a área calculada do material estudado, utilizou-se uma corrente de  $0,55\text{A}$  durante um período de 90s com uma de solução 10% em peso de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . A norma ASTM A262 Prática A diz que amostras que apresentam contornos de grãos totalmente delineados (*ditch*) por precipitados são rejeitadas devido a susceptibilidade a corrosão intergranular. Mas se apresentarem apenas poucos carbonetos nos contornos são aceitas. Para quantificar os pites de corrosão foi feita uma análise quantitativa em imagens obtidas por MO e MEV.

### 4.6 Caracterização Microestrutural

Nessa parte do trabalho serão mostradas as técnicas de caracterização utilizadas juntamente com uma breve descrição do princípio de funcionamento dessas técnicas. Também será mostrado o método de preparação das amostras e os equipamentos utilizados. A caracterização microestrutural das amostras do aço F138 foi realizada antes e após os ensaios de corrosão. As técnicas utilizadas, assim como o objetivo dessa caracterização, está descrito na Tabela 11.

Tabela 11: Técnicas de caracterização microestrutural utilizadas no trabalho

Técnica	Objetivo
Microscopia Óptica (MO)	Avaliação da evolução microestrutural e da diminuição do tamanho de grão em função do número de passes para as amostras que passaram pelo ECA. Também foi analisada a evolução da sensitização das amostras.
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Utilizado junto à espectroscopia por dispersão de raios-X (EDS) para análise dos precipitados nos contornos de grão e para verificação dos tipo de ataque corrosivo para as amostras solubilizadas, sensitizadas e que passaram por ECA;
Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	Análise de orientação por padrão de difração.
Mapeamento da orientação cristalográfica por padrões de difração em MET	Verificação de padrões da estrutura cristalina (orientações) e forma dos grãos (baixo e alto ângulo), além da análise dos domínios.
Difração de Raios-X (DR-X)	Verificação de mudanças no parâmetro de rede entre as amostras solubilizadas e sensitizadas e também a variação da largura a altura média (B) para as amostras que passaram por ECA 1x, 2x, 4x e 6x e 7x.
Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	Analisar a composição química do óxido formado na superfície das amostras.

#### 4.6.1 Microscopia Óptica (MO)

O microscópio utilizado foi o microscópio Olympus BX51M e uma câmara fotográfica digital Olympus Q-Color 3TM localizados no LECMAT UFSCar campus Sorocaba. Para a caracterização das amostras por meio de microscopia óptica, preparou-se as amostras embutindo-as em resina acrílica. Após o embutimento, as amostras foram cuidadosamente lixadas em bancada manual utilizando lixas d'água com granulometria de 400, 600 e 1200 mesh. Em seguida realizou-se o polimento mecânico utilizando uma politriz em panos de  $6\mu\text{m}$ ,  $3\mu\text{m}$  e  $1\mu\text{m}$  sequencialmente e, por último, realizou-se polimento automático com sílica coloidal. Após esse processo, foi realizado o ataque com ácido oxálico como já descrito no item 4.5.2.

### 4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas análises para caracterização superficial utilizando um MEV - Philips XL-30 TMP com análise de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) no Laboratório de Caracterização Estrutural pertencente ao DEMa- UFSCar. O outro Microscópio utilizado foi o MEV de bancada Hitachi TM-3000 na UFSCar, campus Sorocaba. Essa análise foi realizada para verificar a variação de composição química das amostras, principalmente nas regiões de contornos de grãos e também identificar a composição química dos precipitados.

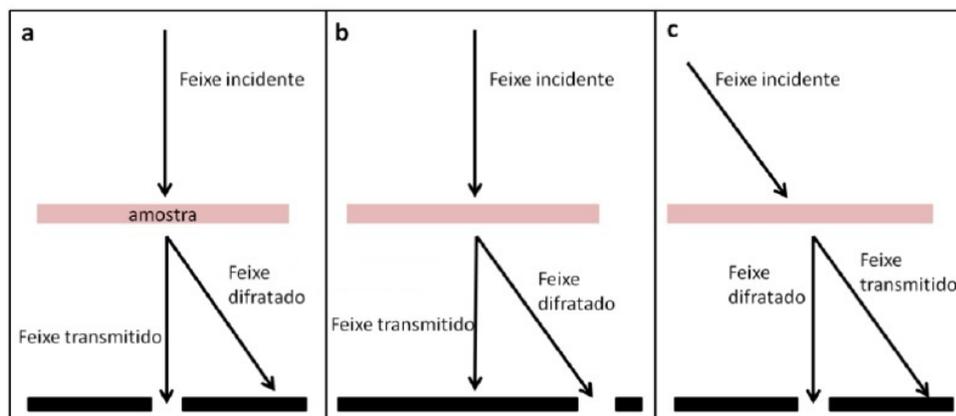
Para preparar as amostras para caracterização, utilizou-se o mesmo processo que foi realizado para caracterização por MO. Para as amostras que passaram por ensaios de imersão em ácido nítrico, também foi realizado um corte na transversal para verificar a profundidade de ataque.

### 4.6.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O equipamento utilizado para caracterização foi um MET-FEI TECNAI G2 S-TWIN 200 eV equipado com ASTAR localizado no LCE-UFSCar, campus de São Carlos, utilizando o sistema de campo escuro centrado para obter informações sobre padrões de difração que contêm informações da estrutura cristalina na sua rede e forma.

A caracterização por MET é uma das ferramentas mais versáteis sendo utilizada tanto para caracterização morfológica quanto cristalográfica. Apresenta resolução da ordem de ângstroms e as imagens são formadas através da difração de elétrons que atravessa a amostra. A mudança de amplitude e fase devido à interação dos elétrons emitidos pelo feixe e a amostra permite a formação do contraste por difração e fase, respectivamente (MOTTA, 2002). Pode-se fazer as imagens através do feixe de elétrons transmitidos sem sofrer difração, conhecido como campo claro, dos feixes difratados, chamado de campo escuro, ou então muda-se a posição do canhão de feixe de transmissão para que o feixe difratado fique centralizado, chamado de campo escuro centralizado, como mostrado na Figura 25.

Figura 25: Esquema ilustrativo dos diferentes tipos de imagens formadas por meio de MET.



a-Campo claro; b-Campo escuro; c-Campo escuro incidente.

Adaptado de Brocchi (2013)

As amostras foram preparadas por meio de polimento eletrolítico em solução com etanol e 20% ácido perclórico, a 0°C e tensão de 30V no Equipamento TENUPOLO no LCE (DEMa - UFSCar). A identificação da estrutura cristalina dos precipitados intermetálicos foi realizada utilizando o software *Digital Micrograph* da empresa GATAN, INC. Este programa é capaz de medir a distância entre planos cristalográficos obtidos nas imagens do MET para fazer comparação com estruturas já identificadas em bancos de dados como o *Crystallography Open Database (COD)*.

Para realizar o mapeamento de orientação cristalográfica, utilizou-se o ASTAR do MET. Esse modo analisa os elétrons emitidos da amostra devido ao feixe de elétrons os quais interagiram com a amostra. Nesse método, pode-se mapear a orientação cristalográfica e microestrutura de grãos individuais.

#### 4.6.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas em um espectrômetro XPS convencional (ScientaOmicron ESCA+) com um analisador hemisférico de alto desempenho (EAC2000-128 canais) com radiação monocromática Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV) como fonte de excitação. Os espectros de alta resolução XPS foram registrados com um passo em energia de 0,05 eV. Uma fonte de elétrons (CN10) foi utilizada durante as medidas para evitar o efeito de carregamento.

A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy-XPS*), ou também chamado de ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). É uma técnica que baseia-se na avaliação da energia dos elétrons emitidos de uma amostra atingida por raios-X monoenergéticos. Raios-X Mg K $\alpha$  (1253,6 eV) ou Al K $\alpha$  (1486,6 eV) são os mais utilizados (DAMIANI; TATSCH, 2000).

Os elétrons de baixa energia são adequados à investigação das superfícies por conta de seu pequeno livre caminho médio nos sólidos devido a grande interação coulombiana, que corresponde a apenas algumas camadas atômicas (0,5 a 3,0 nm). Nessa técnica, pode-se ser realizada por meio dos elétrons que incidem na amostra e causam a emissão de elétrons retroespalhados e secundários ou utilizar os elétrons que são emitidos por fótons irradiados. O primeiro caso inclui a emissão de elétrons de Auger, enquanto que a fotoemissão se enquadra no segundo caso (NASCENTE, 2008). A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) é uma das técnicas mais usadas para análise de superfícies, uma vez que possui a habilidade de não apenas identificar os constituintes da superfície, mas também os seus estados químicos.

Neste trabalho foram realizadas análises por XPS de filmes (de óxidos) crescidos em ácido sulfúrico potenciostaticamente na região passiva. O corpo de prova foi polido com pasta de alumina até  $1\mu\text{m}$ , lavado com água destilada, limpo com acetona e imerso em solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0,5 M. Logo após a imersão, a amostra foi polarizada potenciostaticamente a  $-1200\text{ mV}_{\text{ECS}}$  por 2 minutos para remoção dos óxidos formados ao ar e, a seguir, polarizado potenciostaticamente a  $+500\text{ mV}_{\text{ECS}}$  por 30 minutos. Para finalizar, as amostras foram lavadas com água destilada e secas com ar quente.

#### 4.6.5 Difração de Raios-X (DR-X)

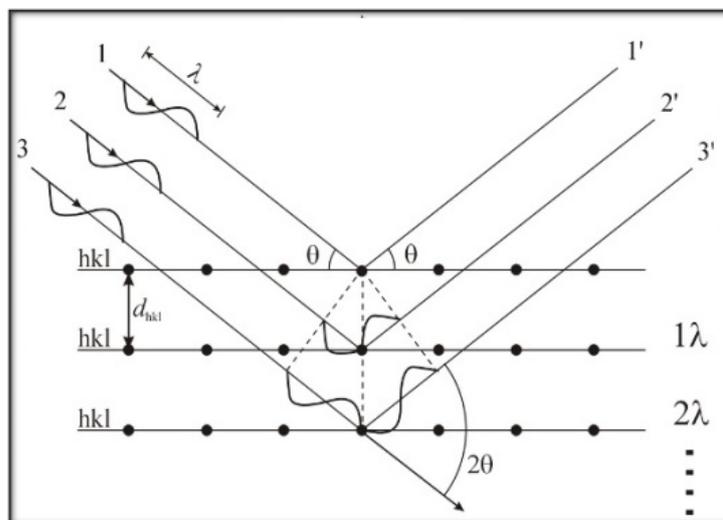
O equipamento utilizado para realizar o DR-X foi um Emperyan da empresa Malvern Panalytical como mostrado na Figura 26.

Figura 26: Equipamento de de DR-X da empresa Emperyan - Malvern Panalytical



Esse método de caracterização baseia-se na relação do feixe incidente de raios-X e os raios difratados pela amostra, de acordo com a Figura 27.

Figura 27: Desenho esquemático do princípio de funcionamento da Difração de Raios-X



Adaptado de Cabral (2017)

Caso a energia emitida apresente diferentes fases, ocorrerá a aniquilação dessas ondas. Caso as ondas estejam em fase ocorrerão picos construtivos, respeitando a Lei de Bragg, de acordo com a Equação 4.2.

$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (4.2)$$

onde:

- $d$  - distância entre os planos atômicos;
- $\lambda$  - comprimento de onda da radiação incidente; e
- $\theta$  - ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

Primeiramente, a DR-X foi utilizada para conseguir analisar se houve variação do parâmetro de rede entre as amostras solubilizadas e sensibilizadas devido a mudança de composição. Segundo Cullity e Stock (2014), combinando a Lei de Bragg e com a equação de plano espacial, obtém-se a Equação 4.3:

$$\frac{\operatorname{sen}^2 \theta}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (4.3)$$

onde:

- $a$  - parâmetro de rede; e
- $h k l$  - índices de Miller.

Da Equação 4.2 e Equação 4.3, obtém-se a Equação 4.4, a qual permite relacionar o parâmetro de rede com a distância entre os planos atômicos:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.4)$$

Com os resultados obtidos do DR-X, também foi possível verificar a variação do diâmetro do cristalito para as amostras que passaram por ECA 1x, 2x, 4x e 6x e 7x. Essa análise baseia-se na Lei de Scherrer, a qual é dada pela Equação 4.5:

$$B = \frac{0,9\lambda}{t \cos \theta} \quad (4.5)$$

onde:

- B - largura do pico á meia altura das contagens; e
- t - diâmetro do cristalito.

Segundo Cullity e Stock (2014), para o cálculo da Equação 4.5, largura de pico a meia altura, utiliza-se o valor de B em relação à uma referência inicial, que geralmente é da condição de recozimento, ou seja:

$$B^2 = B_i^2 - B_{\text{rec}}^2, \quad (4.6)$$

onde:

- $B_{\text{rec}}$  - B na condição de recozimento (referência); e
- $B_i$  - condição a ser analisada.

Para calcular a deformação residual ( $\varepsilon$ ) das amostras deformadas, foi utilizada a equação de Stokes, que relaciona a largura do pico com o ângulo de difração  $\theta$ , como mostrado na Equação 4.7.

$$\varepsilon = \frac{B \cos \theta}{4 \sin \theta} \quad (4.7)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados da avaliação da sensitização baseados nas propriedades mecânicas, técnicas de caracterização microestrutural e ensaio de imersão em ácido oxálico. Também serão analisados os resultados da evolução microestrutural e das propriedades mecânicas das amostras que passaram por ECA (1x, 2x, 3x, 4x, 6x e 7x). Por último, serão mostrados os resultados obtidos das taxas de corrosão dos ensaios de imersão em ácido nítrico para as amostras solubilizadas, sensitizadas e ECA 7x, comparando também as microestruturas dessas amostras e a composição química e o tipo de óxido formado nas camadas passivadoras e analisando a influência dessas variáveis no mecanismo e no tipo de ataque corrosivo.

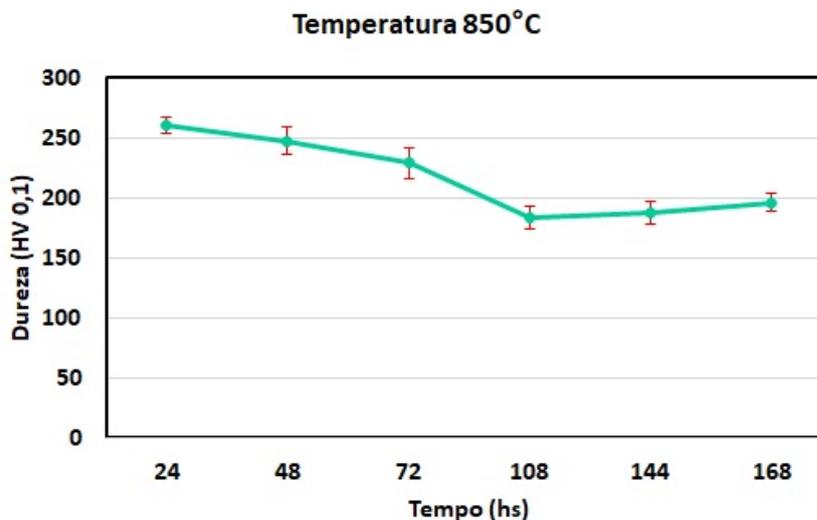
### 5.1 Avaliação da Sensitização

#### 5.1.1 Ensaio de Dureza

Processos térmicos que induzem a sensitização podem alterar as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos. No trabalho de Ritoni, Martins e Mei (2007), utilizando um aço inoxidável austenítico superligado (22Cr-25Ni-7Mo-0,3N), observou-se que, quanto maior o tempo de patamar a 900°C, mais elevada foi a dureza obtida. Segundo os autores, isso pode ter ocorrido devido a formação de precipitados, como nitretos de Cr, tanto no contorno de grãos quanto na matriz, impedindo a movimentação das discordâncias.

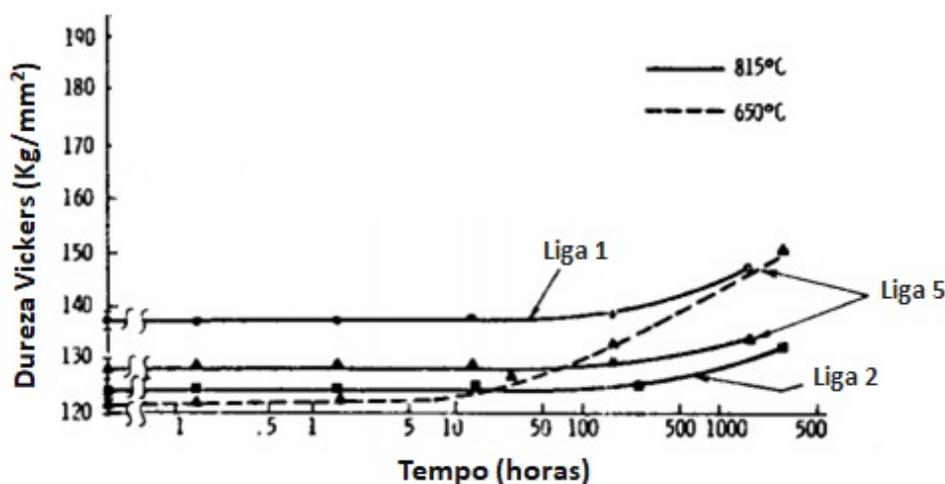
Para avaliar a sensitização das amostras foi então, primeiramente, analisado a variação da dureza das amostras do aço F138 sem ser realizado previamente a solubilização das amostras. O ensaio de dureza foi realizado nas amostras que permaneceram a temperatura constante 850°C. Foram retiradas amostras durante o período de 168 horas para realizar os ensaios. Os resultados obtidos mostraram redução nos valores de dureza para as amostras com tratamento térmico acima de 72 horas. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 28.

Figura 28: Ensaio de dureza Vickers HV(100g) - Avaliação da sensitização (850°C)



Nos estudos de Weiss e Stickler (1972), com aços 316 e 316L, foi mostrado que para ligas com baixa quantidade de carbono (ligas 1 e 2 - Figura 29) a dureza se manteve praticamente constante. Já para os aços com maior quantidade de carbono (liga 5) a dureza aumentou consideravelmente.

Figura 29: Avaliação da dureza de aços inoxidáveis austeníticos 316 e 316L expostos a temperaturas de 650°C e 850°C.



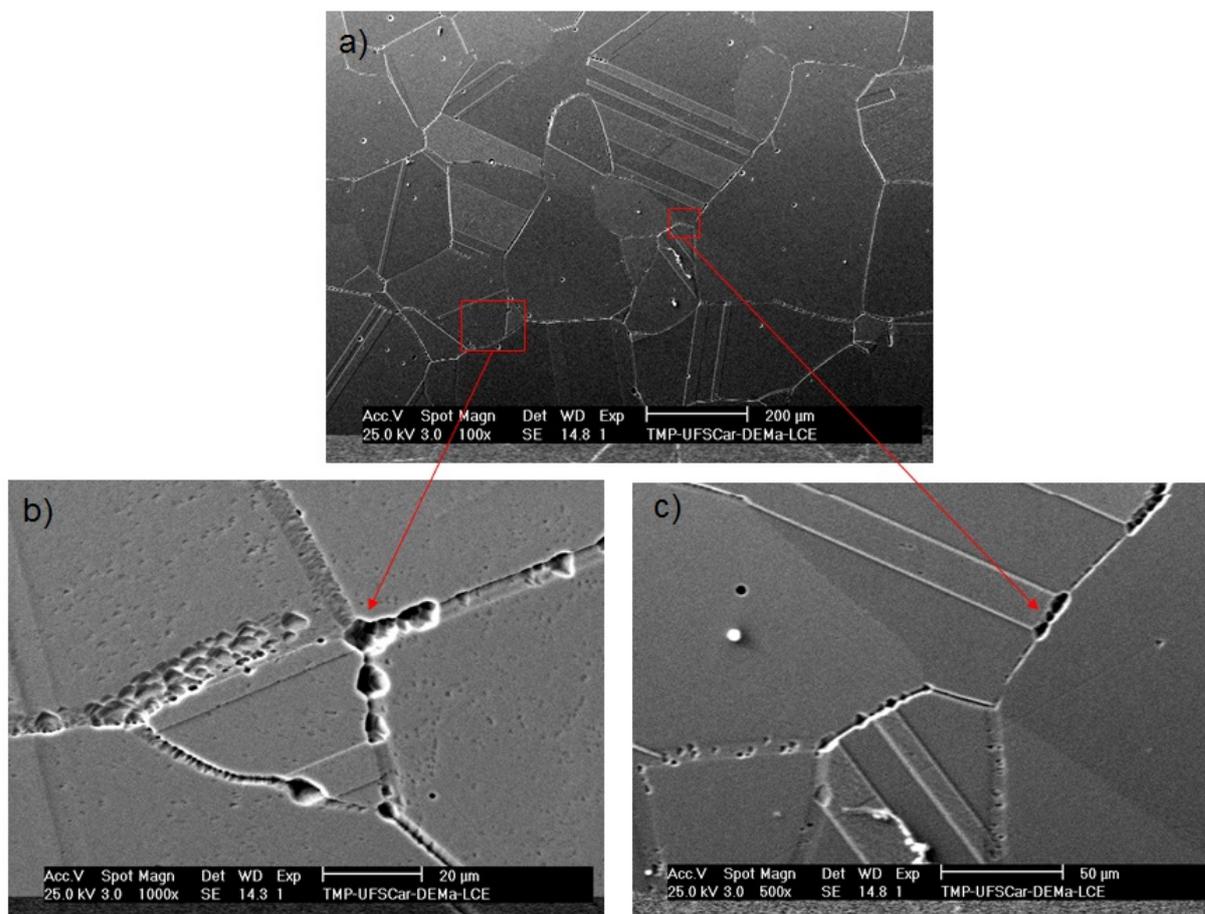
adaptado de Weiss e Stickler (1972)

Segundo o autor, a diferença dos dois processos se deve a quantidade de precipitados formados e as regiões em que foram formados. No caso do F138 com baixo teor de carbono (0,015%), o amolecimento observado após 100 horas de tratamento térmico pode estar associado a retirada de solutos em solução sólida e a formação de fases grosseiras no contorno de grão. Esta hipótese foi analisada pela caracterização microestrutural detalhada a seguir.

### 5.1.2 Ensaio Eletrolítico com Ácido Oxálico

Ensaios com ácido oxálico geralmente são utilizados para verificar a susceptibilidade de um material a corrosão intergranular ou pites por meio da caracterização microestrutural. Para análise de perda de massa e taxa de corrosão, utilizam-se testes complementares como ensaios de imersão preconizados nas Normas ASTM 262 B, C, D, E e F. O ácido oxálico ataca principalmente carbonetos de cromo. Assim, foram realizados ensaios de imersão com ácido oxálico, baseado na norma ASTM A262 Prática A, nas amostras tratadas termicamente para verificação da susceptibilidade à corrosão intergranular e/ou por pites. Primeiramente, foram realizados ensaios nas amostras solubilizadas, como mostrado na Figura 30.

Figura 30: Avaliação da susceptibilidade do ataque a corrosão por pites na amostra solubilizada - MEV. a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) na região dos contornos de grãos; b) detalhe do ataque nos contornos de grãos; e c) detalhe do ataque nos contornos de maclas de deformação.



Na Figura 30 é possível verificar a formação de estruturas do tipo *step* e estruturas do tipo *dual* (b). Já em (c), é possível observar que não ocorreu ataque nos contornos de maclas. O trabalho de Jones, Randle e Owen (2008) mostrou que o ataque em contornos incoerentes é mais intenso independente do material apresentar precipitados nessas regiões. Ainda foi mostrado no trabalho do autor, que não houve ataque em contornos

de maclas nas amostras estudadas. Isso pode ter ocorrido devido à estrutura atômica coerente e regular e também a baixa energia nas regiões de contornos de macla em relação aos contornos de grãos (LALEH; KARGAR, 2011). O trabalho de Shimada et al. (2002) utilizando aço da família 304L, foi avaliado o ataque de corrosão intergranular por meio do método de reativação potenciocinética eletroquímica para material com regiões de contornos de grão com alta porcentagem de sítios coincidentes (Coincidence Site Lattice - CSL) apresentaram maior resistência à corrosão intergranular.. Esse resultado foi atribuído principalmente à menor energia livre nos contornos.

Após a análise das amostras solubilizadas, foram realizados ensaios com as amostras sensibilizadas. A Figura 31 mostra os resultados obtidos por microscopia óptica das amostras que passaram pelos ensaios.

A amostra (a) refere-se a amostra ensaiada que permaneceu 24 horas no forno; a amostra (b) 72 horas; a amostra (c) 96 horas; a amostra (d) 120 horas; a amostra (e) 144 horas e a amostra (f) 168 horas. Na amostra (a) verifica-se a iniciação de corrosão por grande quantidade de pites rasos (*End-grain pitting I*), como mostrado na área destaca em 1. Na amostra (b) ocorre um aumento da quantidade de pites rasos. Em (c) e (d), juntamente com o aumento de pites rasos (área destacada 3), começa a iniciar a formação de pites profundos (*End-grain pitting II*) (áreas 4, 5 e 6). Em e) e f) formaram-se também valetas, além de alta taxa de corrosão. Com a utilização da rotina desenvolvida no software Matlab da empresa Mathworks, calculou-se a fração de área de pites dos ensaios com ácido oxálico. Os resultados estão mostrados na Tabela 12. O anexo B contém as imagens de cada área calculada.

Tabela 12: Fração de área de Pites

Tempo (horas)	24	72	96	120	144	168
Fração média de área de pites (%)	6,06	9,13	11,71	13,54	15,58	20,26
Desvio Padrão	0,21	0,54	0,33	0,66	0,73	1,19

A partir desses dados obtidos, construiu-se o gráfico de fração média de área de pites (Figura 32)

Figura 31: Avaliação da sensitizerização. Microscopia óptica das amostras sensitizerizadas ensaiadas com ácido oxálico: a) 24 horas; b) 72 horas; c) 96 horas; d) 120 horas; e) 144 horas e f) 168 horas (850°C).

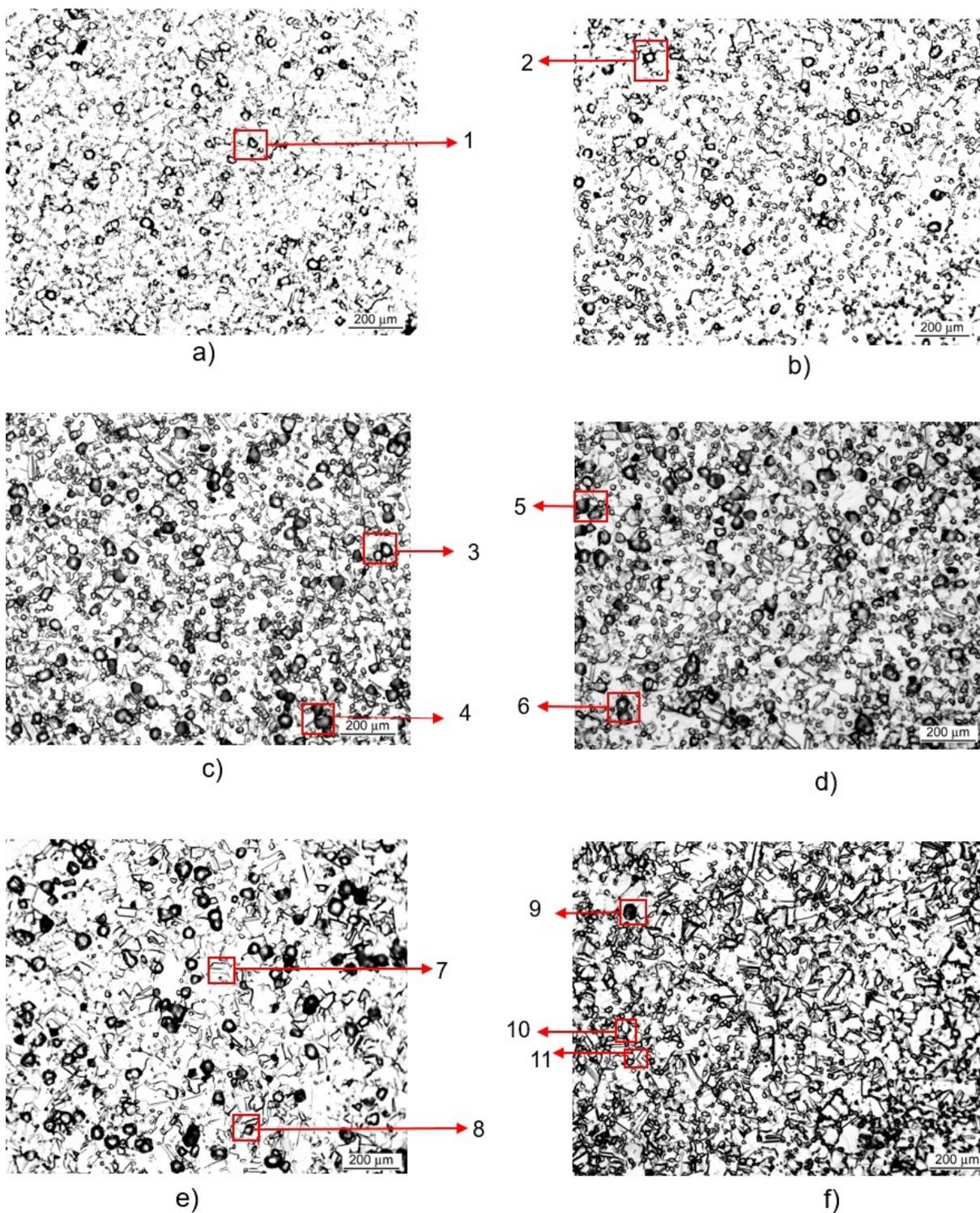
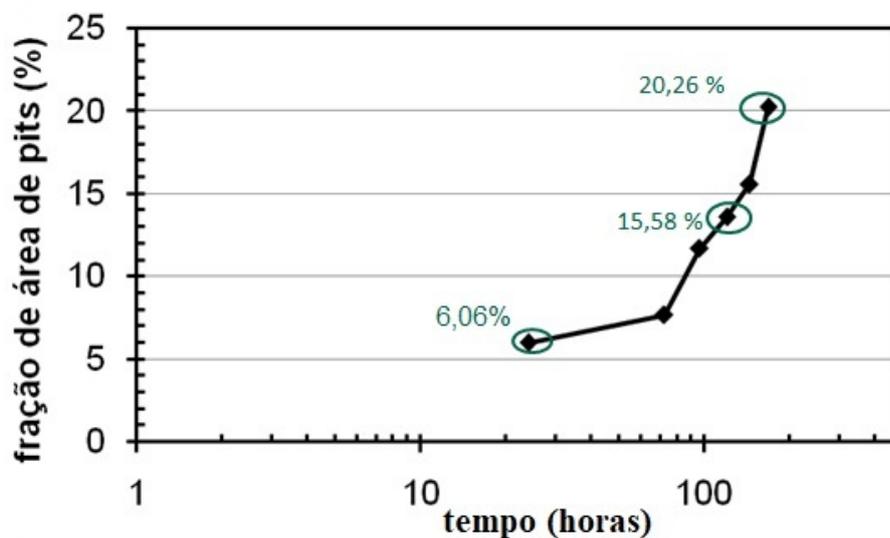


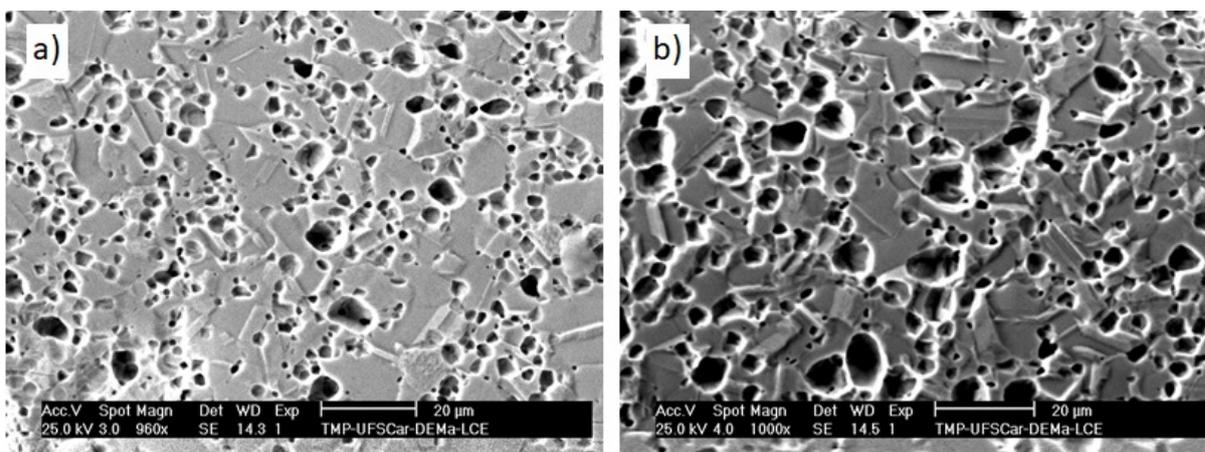
Figura 32: Fração de área de pite (%) em relação ao tempo de tratamento térmico



No gráfico, é possível observar que o aço F138 sofre maior ataque em função do tempo exposto a 850°C devido à maior quantidade de carbonetos formados. O anexo B contém a fração de área atacada a cada 48 horas.

Para verificar as regiões de pites, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) como mostrado na Figura 33.

Figura 33: Avaliação da sensitização - Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Tempo de tratamento térmico (850°C): a) 72 horas; e b) 120 horas.

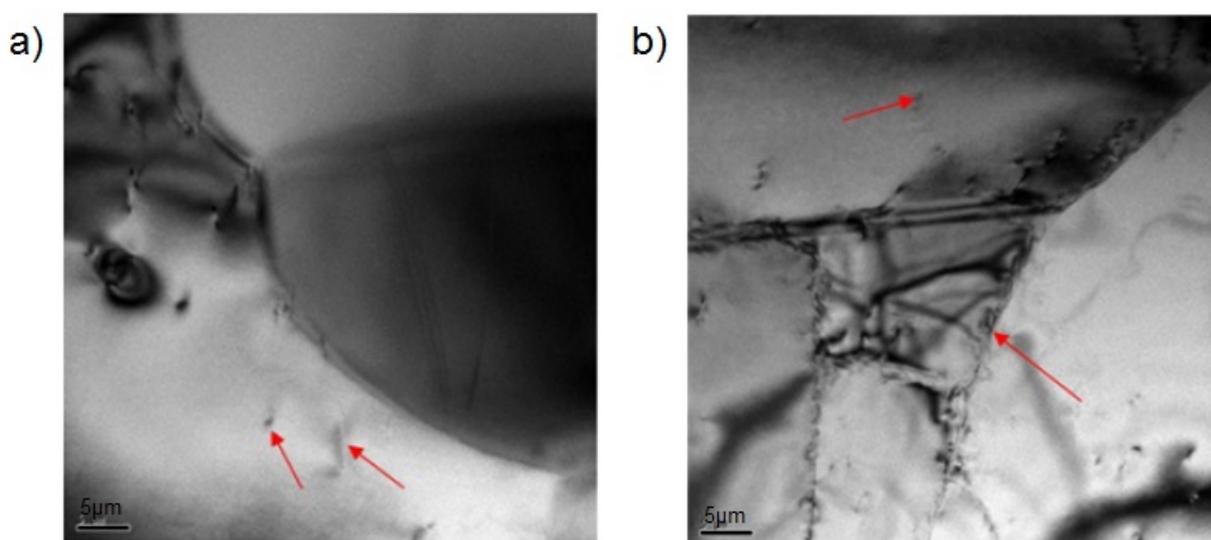


Verifica-se na Figura 33 que foram formados pites rasos e os pites profundos indicando formação de carbonetos no aço F138 a 850°C, sendo que a amostra tratada termicamente com 120 horas sofreu maior ataque.

### 5.1.3 Análise dos Precipitados Formados pela Sensitização

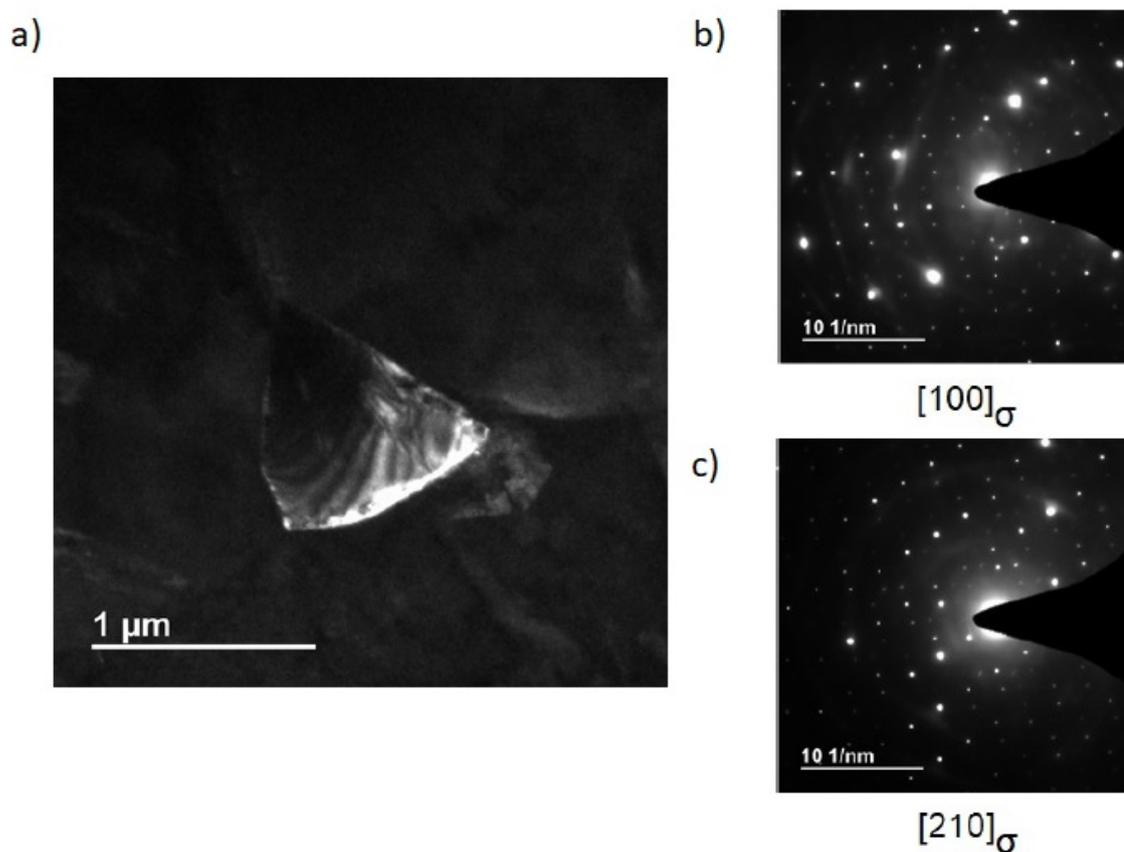
Para análise dos precipitados e das regiões próximas aos contornos de grão, foram realizadas caracterizações por meio de MEV, MET e DR-X. No trabalho de Kriaa, Hamdi e Sidhom (2008) estudando o aço 316L, foi mostrado que, durante a sensitização, primeiramente ocorre a formação dos carbonetos  $M_{23}C_6$  para depois ocorrer a transmutação para precipitados intermetálicos. A Figura 34 mostra os precipitados formados após tratamento térmico de 140 horas do aço F138.

Figura 34: Formação de precipitados - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). a) Precipitados observados na matriz; e b) precipitados observados nos contornos de grãos.



Os carbonetos ( $Cr_{23}C_6$ ), precipitados menores, se formam tanto na região dos contornos (b), quanto no interior do grão (a). Já os precipitados intermetálicos, precipitados maiores, se formaram apenas nas regiões do contornos (a). Segundo Behbahani e Pakshir (2015), quanto maior o tempo mantido a altas temperaturas, maior é a formação desses carbonetos e também maior a quantidade de precipitados intermetálicos formados. Primeiramente, analisou-se um dos precipitados maiores presentes nos contornos de grãos, como mostrado na Figura 35.

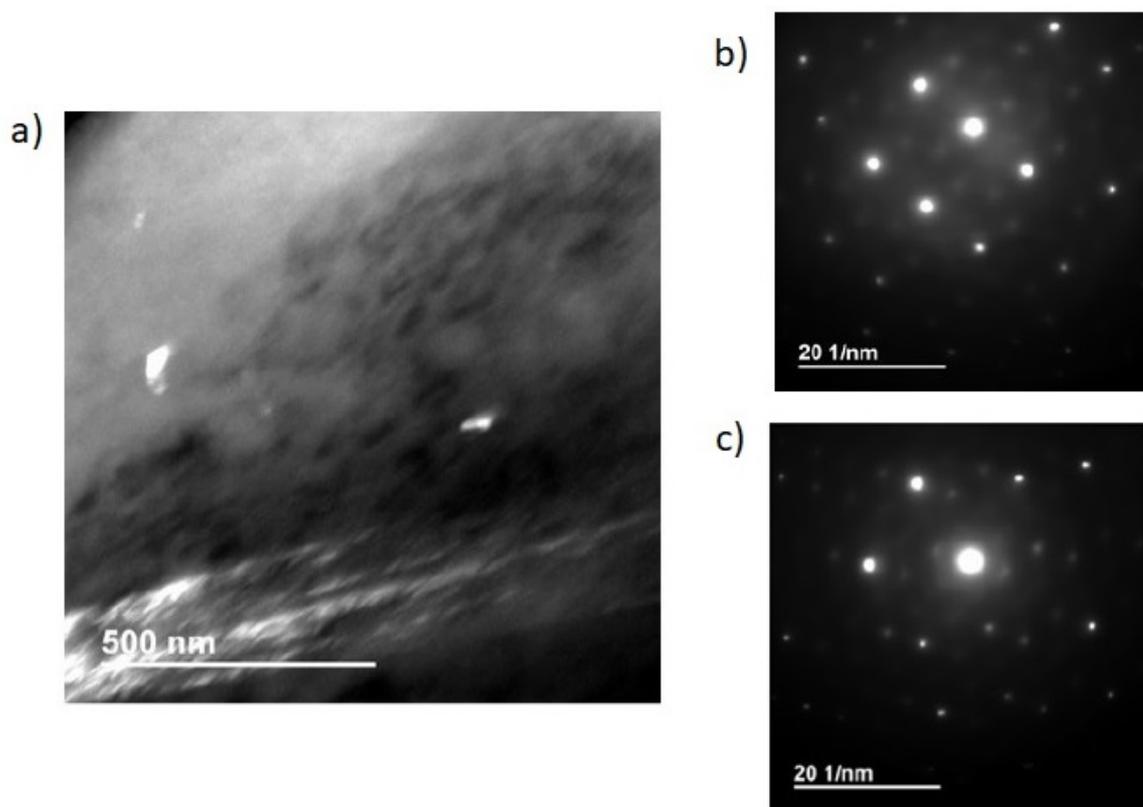
Figura 35: Estrutura de um dos precipitados maiores presentes nos contornos de grãos - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Em a) verifica-se a imagem do Precipitado; b) e c) são as imagens das estruturas cristalinas do precipitado.



O resultado obtido mostrou padrões com estruturas semelhantes de precipitados intermetálicos  $\sigma$  (estrutura tetragonal). A fase  $\sigma$  apresenta alto teor de Cr e Mo (LO; SHEK; LAI, 2009), o que indica que pode ter ocorrido grande perda de elementos formadores de óxido protetores que se deslocaram da matriz, concentrando-se nos precipitados na região dos contornos de grão.

O outro precipitado formado no interior do grão é mostrado na Figura 36.

Figura 36: Estrutura dos precipitados formados no interior do grão - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Em a) verifica-se a imagem do carboneto; b) e c) são as imagens dos padrões do carboneto.



Esses precipitados foram identificados como carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , pelo software *Digital Micrograf*, comparando os padrões identificados com os padrões da base de dados do COD.

Utilizou-se o microscópio eletrônico de transmissão na modalidade varredura (STEM) para analisar a composição química do material na região dos precipitados dos contornos de grão. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 13 e na Figura 37.

O fato mais importante verificado nesses resultados é que nos precipitados intermetálicos a composição de molibdênio é acima de 10%, enquanto que no interior do grão a quantidade de Mo é bem menor. O Mo, como já mencionado, apresenta capacidade de formação de óxido mais estável e com maior resistência mecânica (DOH et al., 2003). Isso pode ter influenciado na maior taxa de corrosão por pites ao redor dos contornos de grãos.

A Tabela 13 mostra a composição química dos precipitados intermetálicos. A Tabela 14 (% em massa) mostra a comparação da composição química do precipitado encontrado com a composição química da fase  $\sigma$  obtida nos trabalhos de Lo, Shek e Lai (2009), Weiss e Stickler (1972).

Figura 37: a) Imagem da região dos precipitados dos contornos de grão - Microscópio Eletrônico de Transmissão na modalidade varredura (STEM). b) Variação de composição química próximo à precipitados.

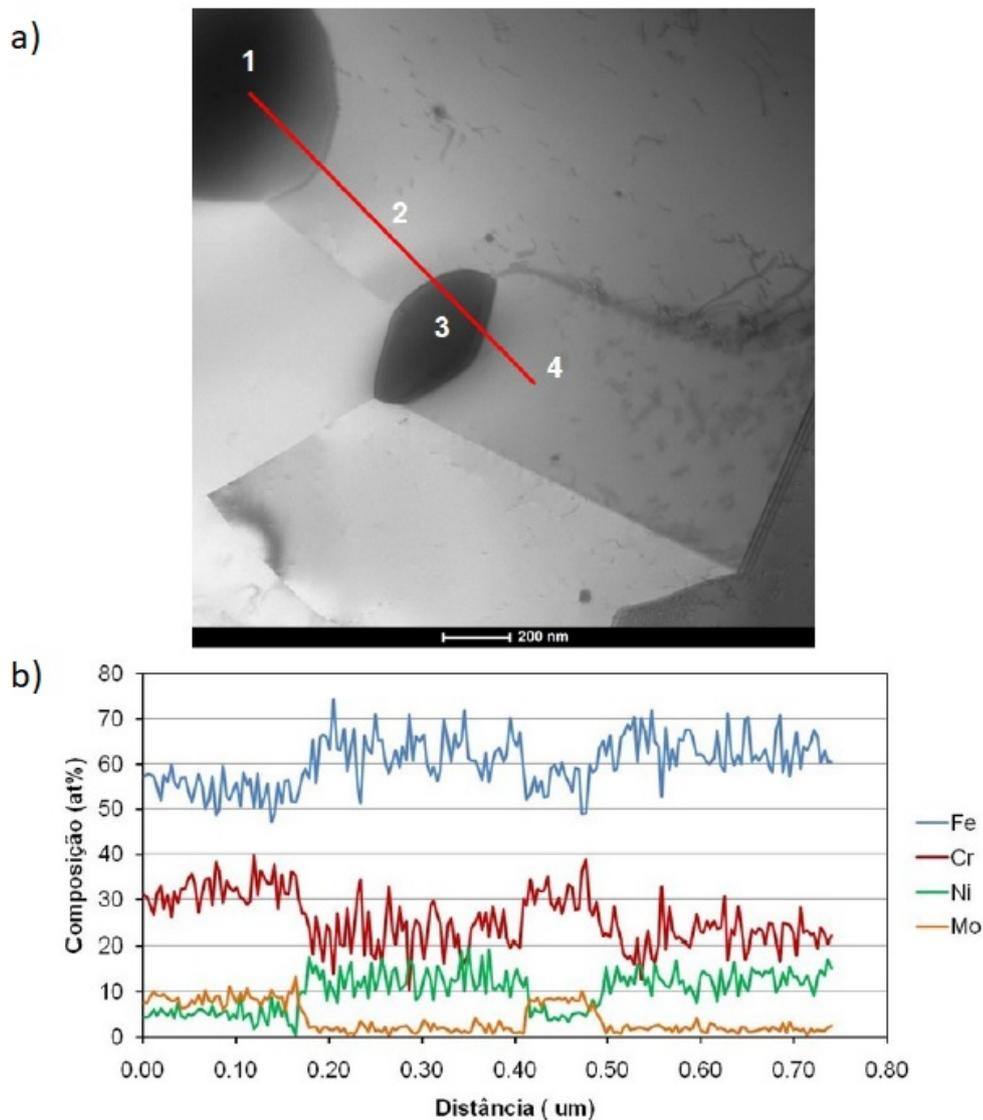


Tabela 13: Composição química (% em massa) aproximada na região dos precipitados

Posição	Fe	Cr	Ni	Mo
1	64,4	24,3	0,0	11,3
2	59,0	23,7	17,3	0,0
3	59,1	21,2	4,0	15,7
4	65,8	18,0	16,2	0,0

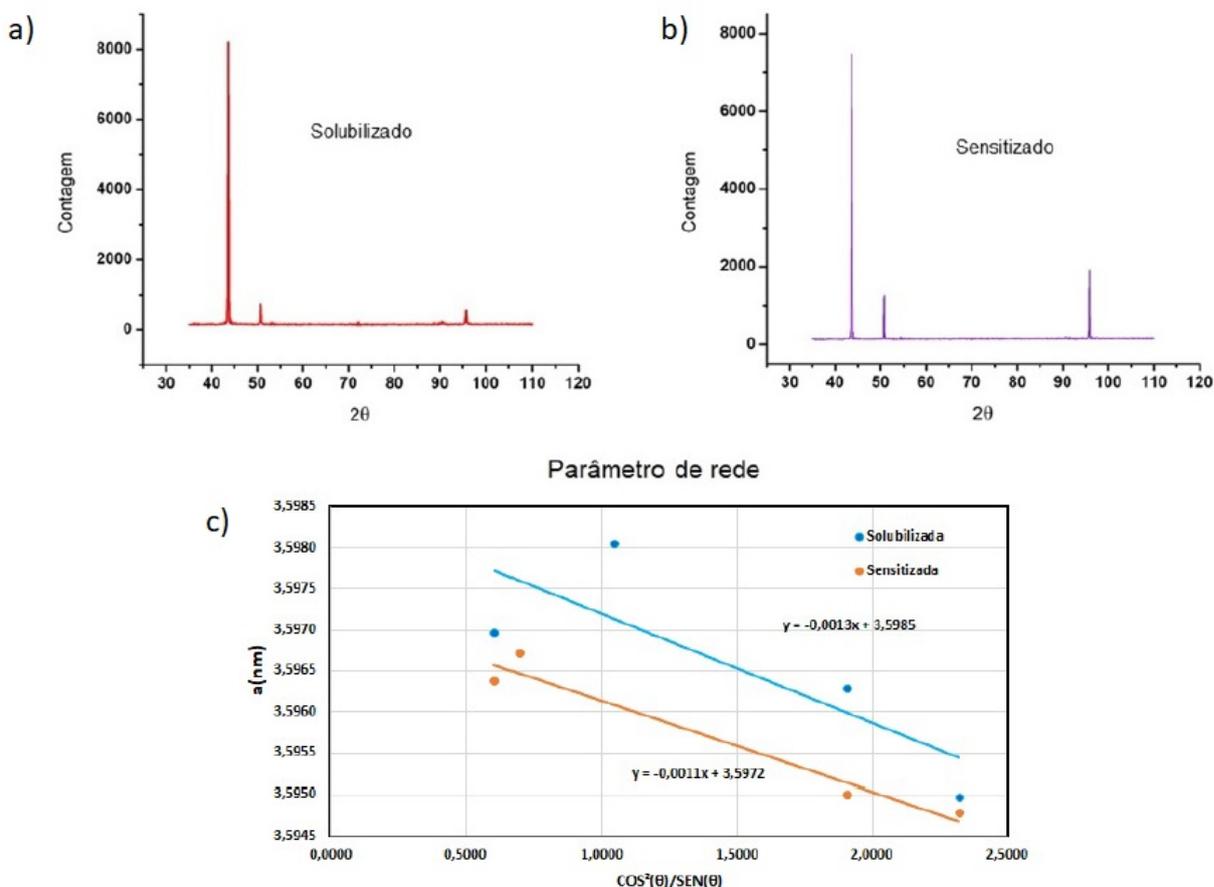
Tabela 14: Comparação da composição química em massa do precipitado encontrado com a composição química da fase Sigma

	Fe	Cr	Ni	Mo
Precipitado encontrado	64,4	24,3	-	11,3
Fase $\sigma$ (LO; SHEK; LAI, 2009)	48,0	35	3,6	11,3
Fase $\sigma$ (WEISS; STICKLER, 1972)	55,0	29	-	11,0

Assim, além da análise realizada pelo padrão de difração, a composição química também indica que o precipitado encontrado seja fase  $\sigma$ .

A formação desses precipitados nos contornos pode alterar o parâmetro de rede da estrutura cristalina por retirada de elementos de solução sólida. Para verificar se houve alteração do parâmetro de rede entre as amostras solubilizadas e sensibilizadas, realizou-se a análise por meio dos dados obtidos pelo DR-X. A Figura 38 mostra os resultados obtidos.

Figura 38: Análise do parâmetro de rede - Difração de raios-X (DR-X). a) Amostra solubilizada; b) Amostra sensibilizada (240 horas, 850°); e c) Comparação da variação do parâmetro de rede entre as duas condições: solubilizada e sensibilizada.



Extrapolando as curvas, obtêm-se que amostras solubilizadas apresentaram parâmetro de rede de 3,5985 nm, enquanto as amostras sensibilizadas apresentaram 3,5972 nm. A diminuição de elementos de liga da matriz em função de absorção pelos carbonetos e precipitados intermetálicos podem ser responsáveis por alterar os valores de parâmetro de rede. Aços com maior quantidade de molibdênio apresentam maiores valores de parâmetros de rede, por exemplo, segundo a base de dados *Joint Committee on Powder Diffraction - International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD)* (WONG-NG et al., 2001), o parâmetro de rede da austenita é 3,5990 nm, enquanto no trabalho de Tschiptschin e Pinedo (2010) foi verificado que para o aço inoxidável austenítico 316L o parâmetro de rede foi de aproximadamente 3,9500 nm.

Em resumo: durante o tratamento de sensibilização a 850°C foi observada a queda de dureza após 100 horas de tratamento térmico, associada à uma diminuição do parâmetro de rede da austenita causados pela retirada de Cr e de Mo da solução sólida e a formação da fase  $\sigma$  nos contornos grãos.

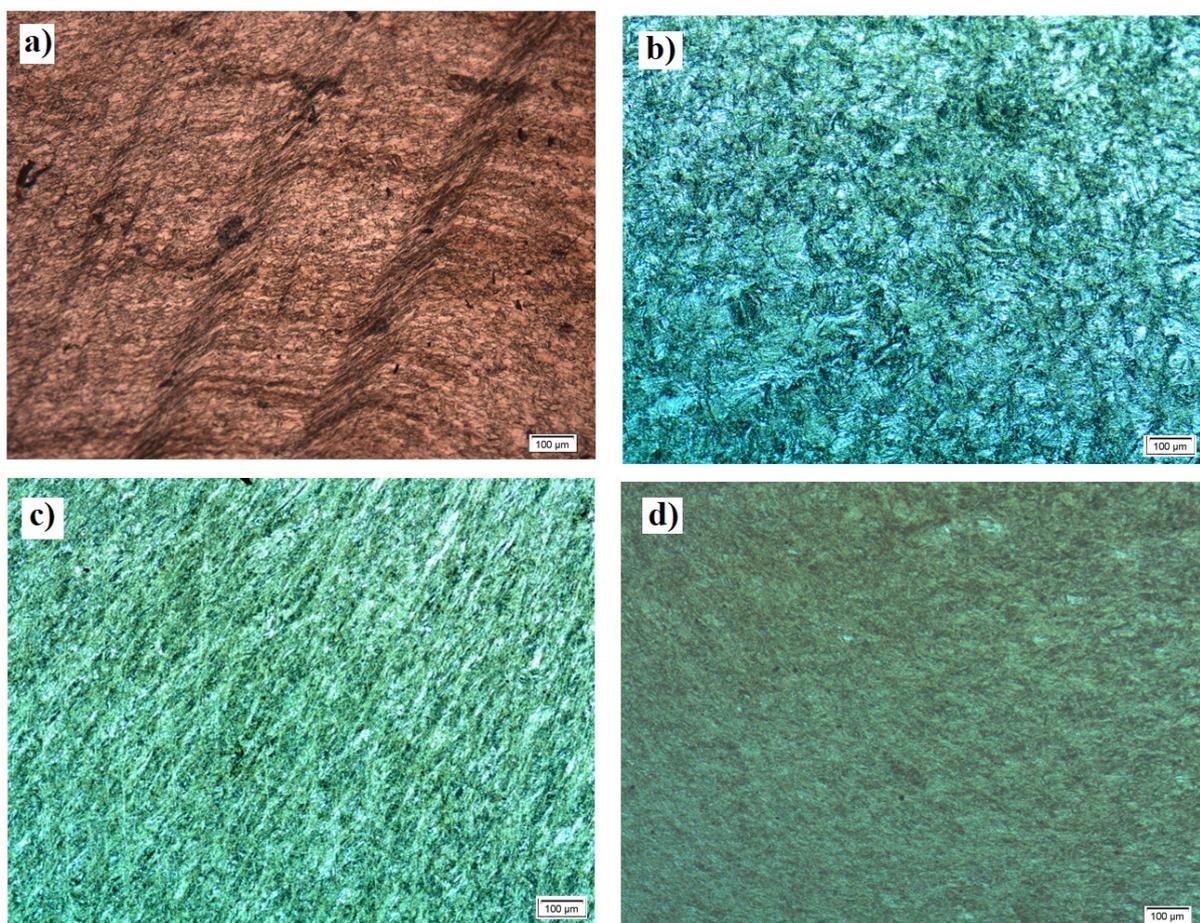
Para os ensaios de imersão em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), foram escolhidas as amostras com tratamento térmico de 240 horas, pois como mostrado na Figura 33, essas amostras

foram mais susceptíveis ao ataque nos contornos de grão devido a sensitização.

## 5.2 Avaliação da Deformação Plástica Severa - DPS

A Figura 39 mostra imagens de microscopia óptica obtida das amostras que passaram por deformação plástica severa por meio de extrusão por canal angular (ECA).

Figura 39: Microscopia Óptica - ECA. a) Amostra 1x na direção transversal (DT); b) Amostra 4x na direção de extrusão (DE); c) Amostra 7x na direção transversal (DT); e d) Amostra 7x na direção de extrusão (DE).



As amostras (a) e (c) foram analisadas nas direções transversais (DT) em relação a direção de extrusão. Já as amostras (b) e (d) foram analisadas na direção de extrusão (DE). Verifica-se que tanto em (a) como em (c) ocorre um direcionamento dos grãos na direção de cisalhamento imposta pela matriz de ECA. Observa-se também que a amostra 1x (a) apresenta bandas de concentração de deformação em intervalos de 400 microns. Nas figuras (b) e (d) verifica-se refino microestrutural após DPS.

Após as análises por MO, foram realizados ensaios de dureza (dureza Vickers). O ensaio foi realizado no plano DT.

Os resultados de dureza foram correlacionados com o limite de escoamento utilizando a Equação 5.1 obtida com os dados do trabalho de Vincentis et al. (2015). A deformação equivalente foi obtida por meio da Equação 3.6.

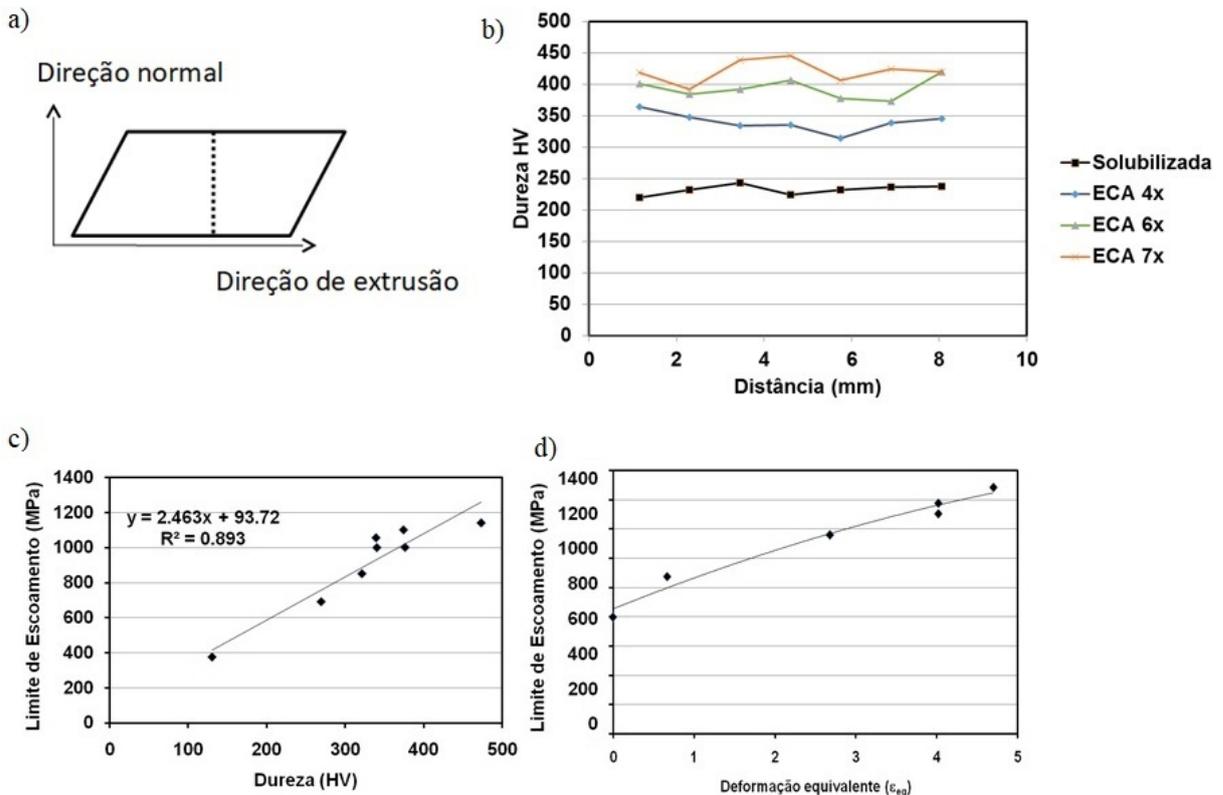
$$\sigma = 2,46HV + 93,72 \quad (5.1)$$

Onde

- $\sigma$ : Limite de escoamento;
- HV: Dureza Vickers.

Os resultados estão mostrados na Figura 40.

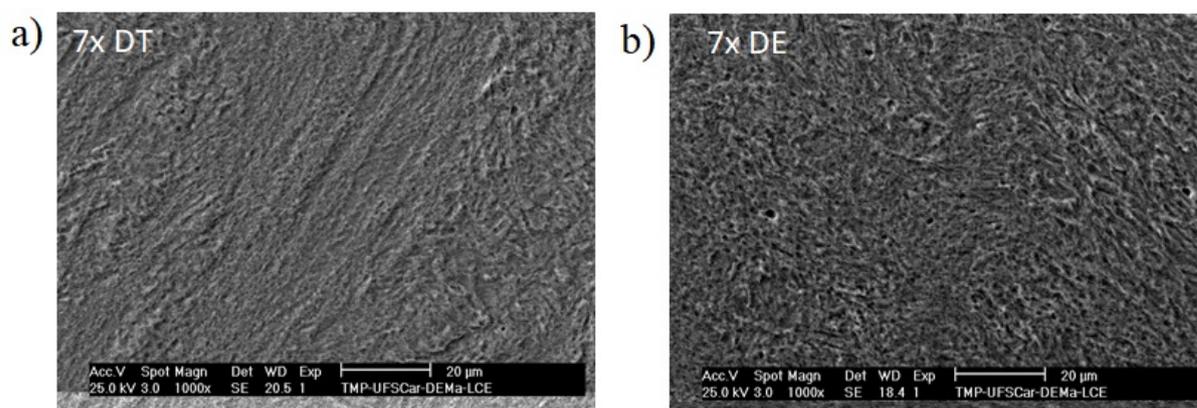
Figura 40: Limite de escoamento obtido por meio de medidas de dureza (carga 100g). a) Direção de extrusão; b) Dureza Vickers em relação ao número de passes; c) Limite de escoamento em função da dureza obtido no trabalho de Vincentis et al. (2015); e d) Limite de escoamento em relação à deformação equivalente.



Verifica-se, nos resultados, que há um aumento significativo da dureza nos primeiros passes, mas que com o aumento do número de passes os valores de dureza tendem a se estabilizarem. Esse aumento da resistência mecânica pode ser relacionado com efeito Hall Petch.

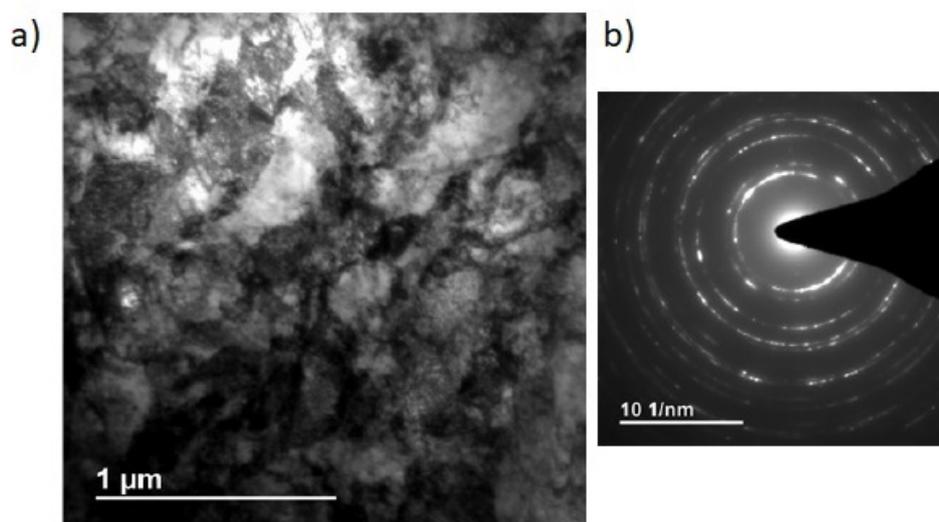
Na Figura 41, o ataque com ácido oxálico mostrou que as amostras com maior refinamento de grão sofreram maior ataque, pois com o aumento da deformação e das interfaces intensifica o ataque na superfície do material.

Figura 41: Ataque ácido oxálico. a) Amostra ECA7x na direção transversal (DT); e b) Amostra ECA7x na direção de extrusão (DE).



Verifica-se que a amostra é atacada de forma generalizada porque os pites são formados principalmente nos contornos de grão e, após passar 7 vezes pela matriz, praticamente tudo é contorno. Para análise da estrutura formada e as tensões induzidas pelo ECA, a amostra 7x DT foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão, como mostrado na Figura 42.

Figura 42: Imagem da amostra observada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) mostrando grandes contrastes de deformação (a). Em (b) observa-se o padrão de difração obtido na amostra ECAP7x, direção transversal (DT).

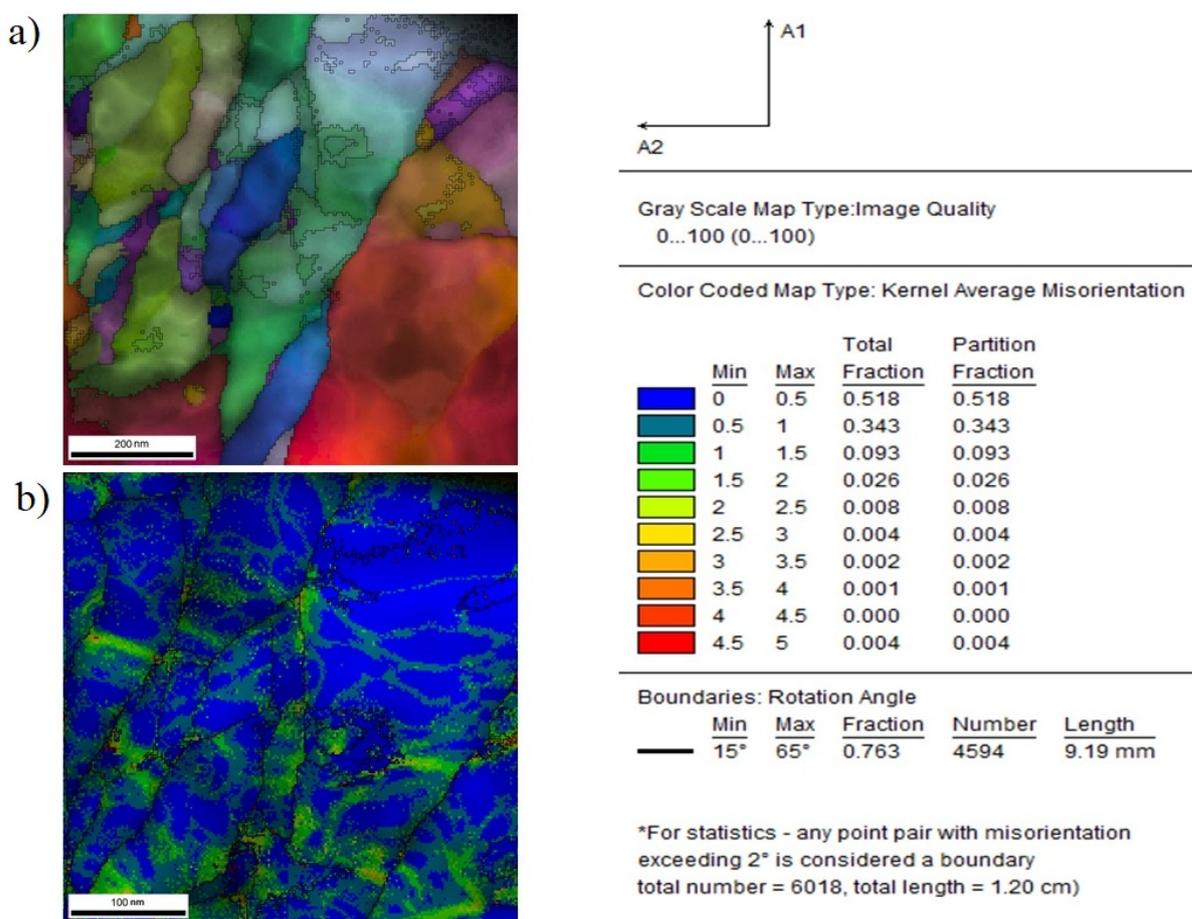


Consegue-se observar grandes níveis de tensões induzidas (regiões escuras) pelas discordâncias, arrançadas em subgrãos por toda a microestrutura. O padrão dos anéis de difração contínuos indicam grande subdivisão e acúmulo de tensões induzidas como também mostrado no trabalho de Kliauga, Sordi e Dobatkin (2014).

Uma melhor visualização dos grãos é dada pela caracterização por mapeamento de orientação cristalográfica da Figura 43 (a). Próximos aos contornos também se observa a formação de grãos menores, com cerca de 50 nm de diâmetro.

A microestrutura foi dividida em grãos alinhados com a direção de cisalhamento e com largura média de aproximadamente  $0,2 \mu\text{m}$  e com comprimento variando de  $0,5$  a  $1 \mu\text{m}$ .

Figura 43: a) Análise por mapeamento de orientação cristalográfica por padrões de difração da amostra ECA 7x; b) Desorientação entre quatro pontos vizinhos.



O mapeamento de *Kernel Average Misorientation* (KAM) da Figura 43 (b) mostra que as distorções no interior dos grãos formam subdivisões de baixo ângulo, marcadas por desorientações entre 4 pontos vizinhos.

Para a análise da evolução da microestrutura em função do número de passes, para o cálculo do diâmetro do cristalito e da deformação residual foram realizadas caracterização por DR-X. A análise por DR-X também detecta domínios, portanto as regiões de subgrãos aparecem nos resultados como subdivisões. Essa técnica só pode ser utilizada quando se tiver estrutura com regiões menores que  $1 \mu\text{m}$ . A Figura 44, Figura 45 e a Tabela 15 mostram os resultados obtidos dos padrões de difração, o diâmetro dos domínios

e o tamanho médio dos domínios. Os resultados foram obtidos por meio da Equação 4.2, Equação 4.3, Equação 4.4 e Equação 4.5.

Figura 44: Difração de Raios X (DR-X)

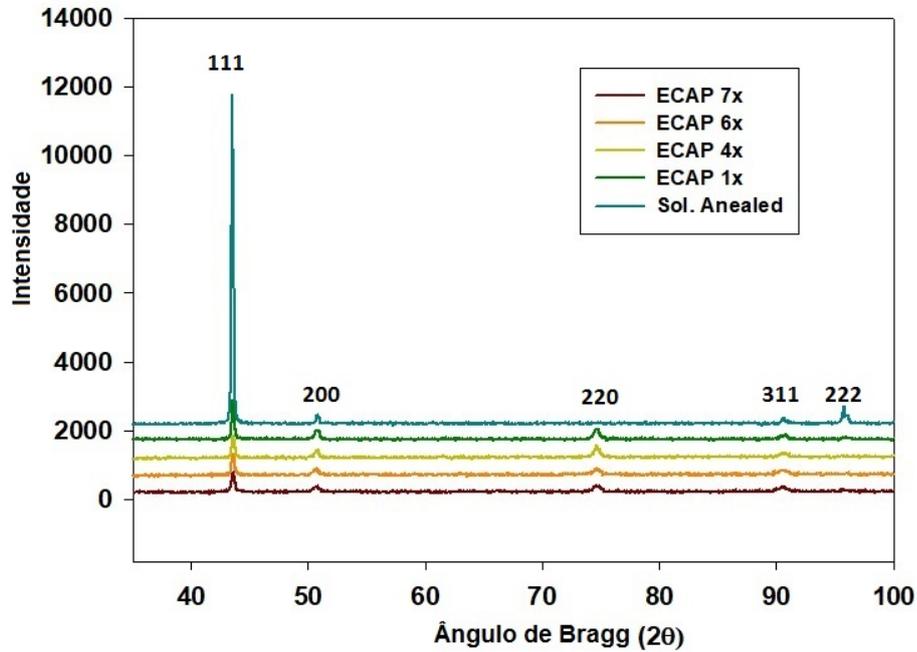
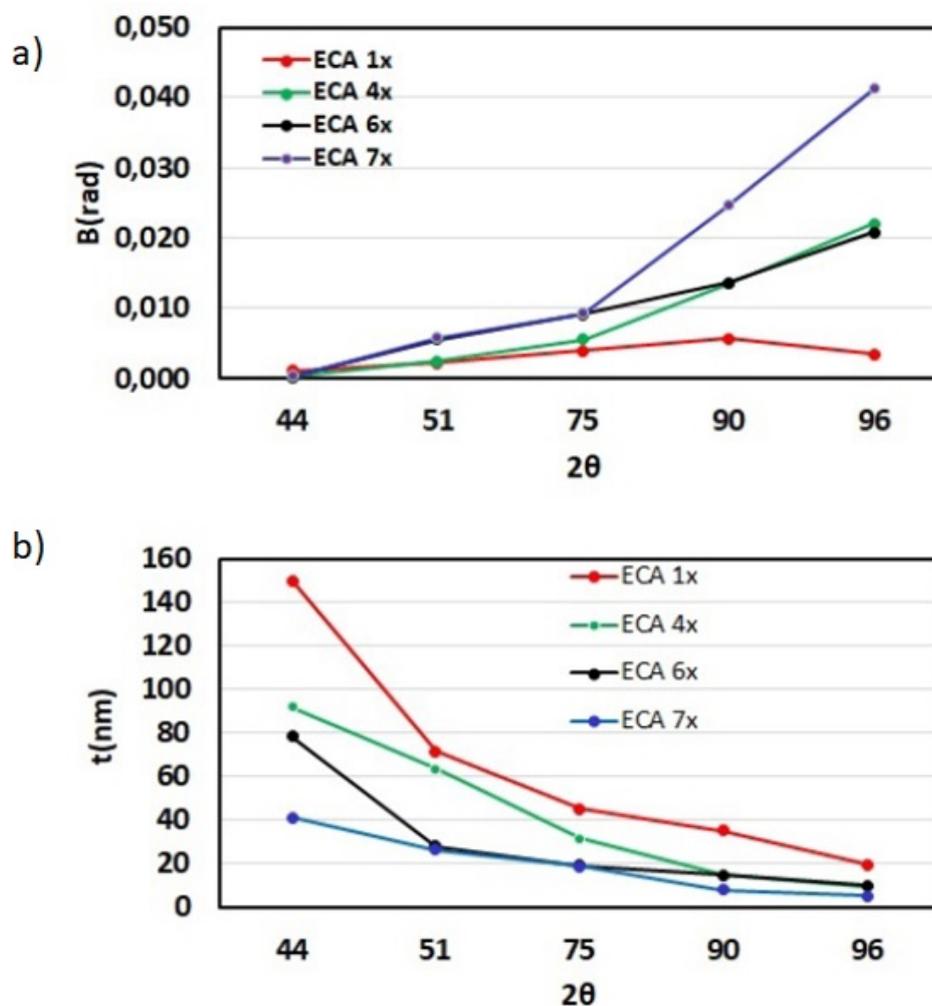


Tabela 15: Diâmetro médio dos domínios (nm)

	h k l	$B_{rec}$	$B_i$	B (rad)	t(nm)	Deformação residual ( $\times 10^{-3}$ )
ECA 1x	1 1 1	0,1095	0,1235	0,0010	150	2,4911
	2 0 0	0,0982	0,1574	0,0021	71,5	4,5274
	2 2 0	0,0390	0,2254	0,0039	45,0	5,0855
	3 1 1	0,2786	0,4259	0,0056	35,0	5,5841
	2 2 2	0,2176	0,2940	0,0034	19,3	3,1138
ECA 4x	1 1 1	0,1095	0,1099	0,0002	91,8	0,3812
	2 0 0	0,0982	0,1698	0,0024	63,5	5,1000
	2 2 0	0,039	0,3197	0,0055	31,5	7,2608
	3 1 1	0,2786	0,8223	0,0135	14,6	13,3657
	2 2 2	0,2176	1,2789	0,0220	9,4	19,8916
ECA 6x	1 1 1	0,1095	0,1101	0,0002	78,1	0,4785
	2 0 0	0,0982	0,3301	0,0055	27,9	11,6239
	2 2 0	0,039	0,5245	0,0091	19,1	11,9824
	3 1 1	0,2786	0,8266	0,0136	14,5	13,4708
	2 2 2	0,2176	1,2090	0,0207	10	18,6390
ECA 7x	1 1 1	0,1095	0,1115	0,0004	41,0	0,9113
	2 0 0	0,0982	0,3473	0,0058	26,4	12,2776
	2 2 0	0,039	0,5329	0,0093	18,8	12,1686
	3 1 1	0,2786	1,4381	0,0246	8,0	24,4091
	2 2 2	0,2176	2,3767	0,0413	5,0	37,4292

Figura 45: a) Largura a meia altura em função de  $2\theta$ ; b) Diâmetro do cristalito em função de  $2\theta$ .

Os resultados da Tabela 15 mostram que o tamanho dos domínios diminuíram em função do número de passes. No trabalho de Kliauga L. Sordi (2013), realizando DPS nos aços AA1050 e F138 por ECA, foi verificada maior redução do tamanho dos domínios nos primeiros passes. Essa redução ocorre porque, ao aumentar a deformação equivalente, os tamanhos dos domínios diminuem e a densidade de discordâncias aumenta até atingirem o limite de saturação, conforme mostram os estudos de Zhang, Tao e Lu (2008).

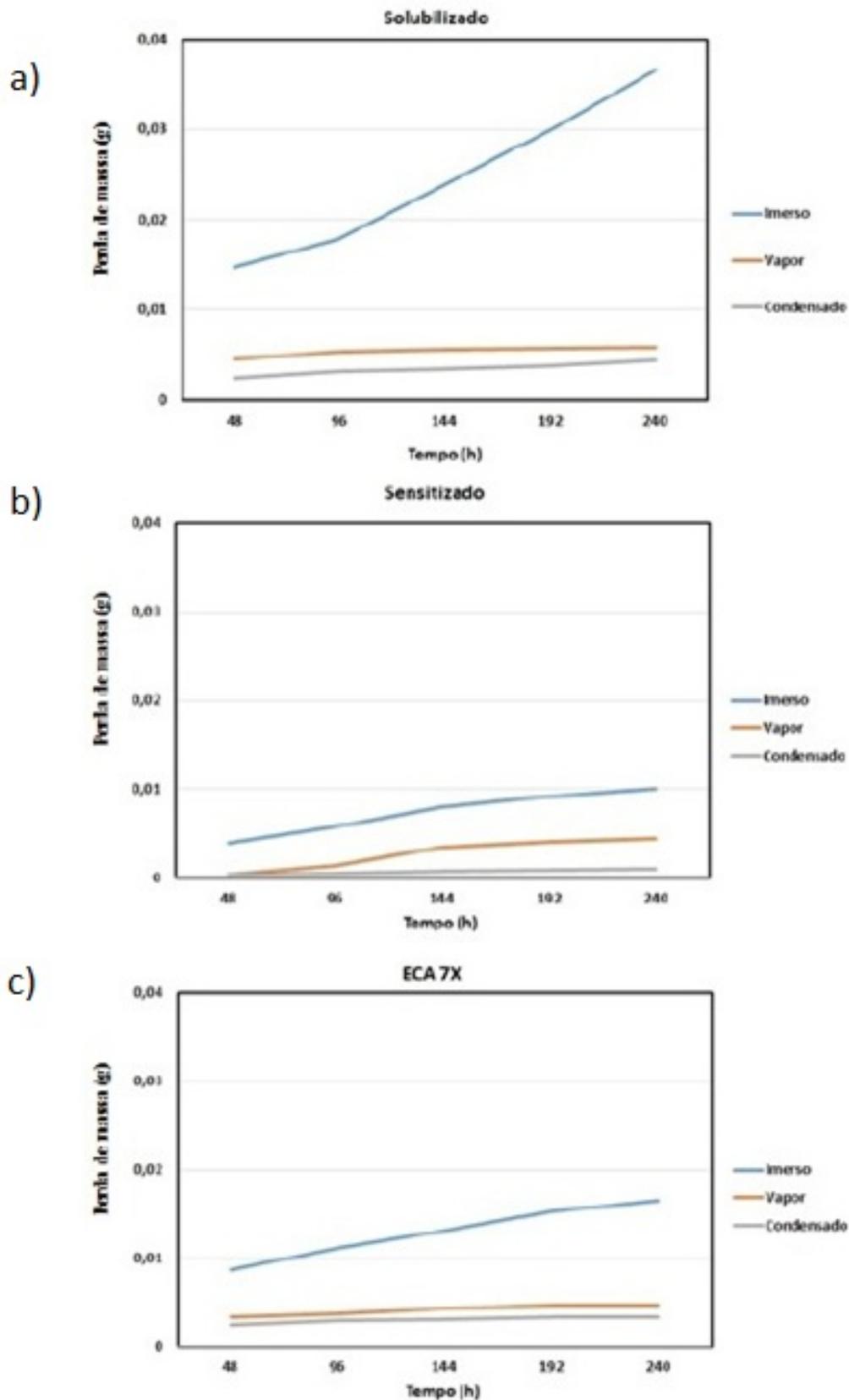
Assim, por meio da utilização das técnicas de caracterização por DR-X e MET, foi verificado que a utilização do ECA até 7 passes provocou grande redução no tamanho dos grãos, modificando a microestrutura do material e, com isso, alteração nas propriedades mecânicas.

Em resumo: A deformação por ECA até 7 passes provocou grande redução no tamanho dos grãos, de 200 para 0,2  $\mu\text{m}$ . O tamanho de domínio cristalino foi reduzido para 20nm e houve um aumento considerável na densidade de discordâncias. Toda a superfície do material deformada foi atacada no ensaio eletrolítico por ácido oxálico. Em relação as propriedades mecânicas, houve aumento de 76% do limite de escoamento.

### 5.3 Ensaio de Imersão - Ácido Nítrico

Após a avaliação de sensitização e caracterizar as amostras que passaram por DPS, foram realizados ensaios de imersão em ácido nítrico, baseados na norma ASTM A262, nas amostras solubilizada, sensitizada a 850 °C por 240 horas e deformadas até sete passes de ECA. Os resultados obtidos de perda de massa em função do tempo para as amostras estão mostrados na Figura 46. Lembrando que para cada ensaio foram colocadas duas amostras no vapor, duas no condensado e duas imersas no ácido.

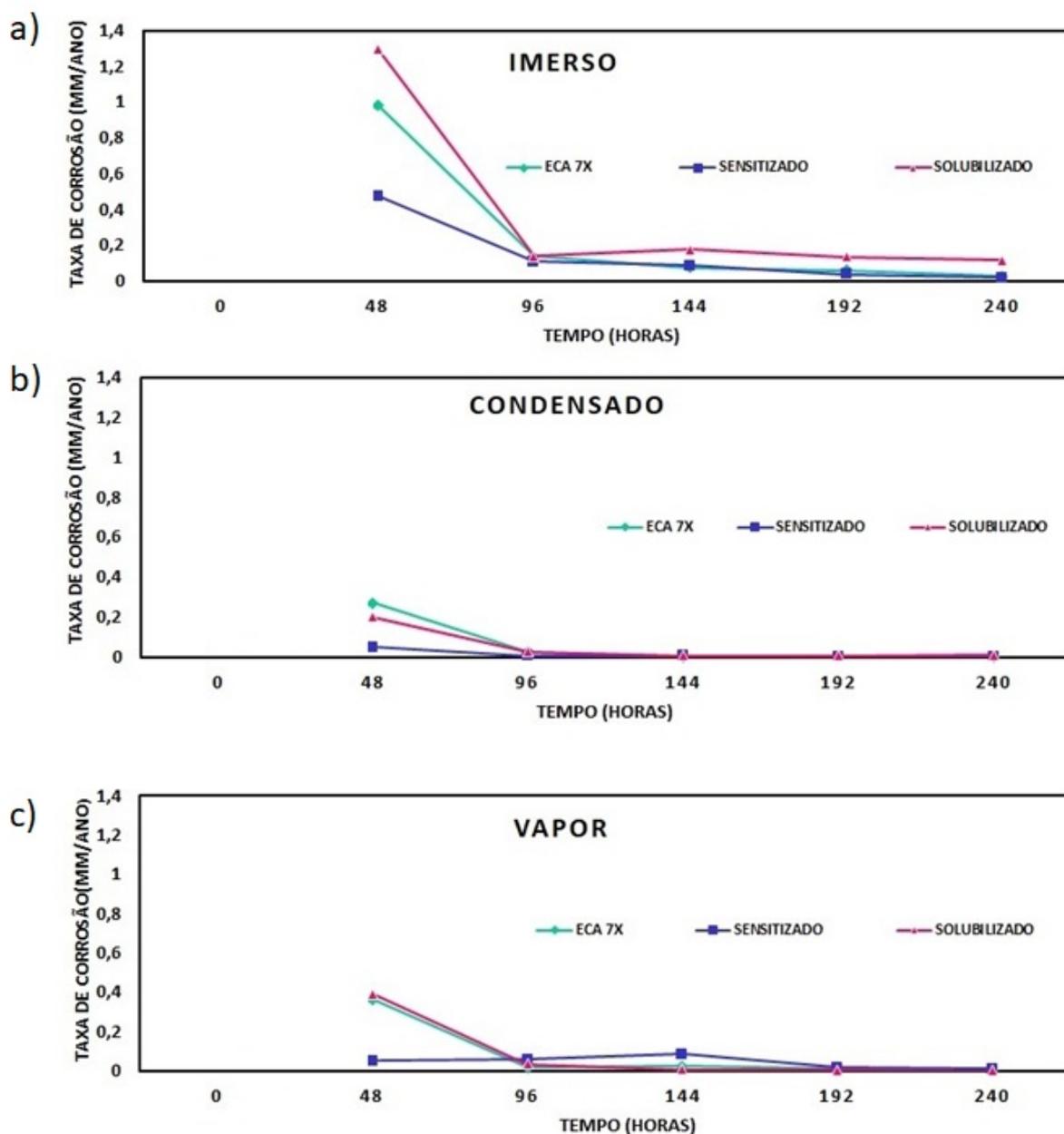
Figura 46: Perda de massa em solução de ácido nítrico segundo norma ASTM A262, Prática C. a) Amostra solubilizada; b) Amostra sensibilizada; c) Amostra ECA7x.



Em todos os ensaios é observado que a perda de massa acumulada é maior nas

amostras imersas, sendo que para as amostras solubilizadas na condição de vapor e condensado os valores de perda de massa foram aproximadamente iguais durante todo período. A partir dos dados de perda de massa, foi calculada a taxa de corrosão em mm/ano para os três tipos de amostras, como mostrado na Figura 47.

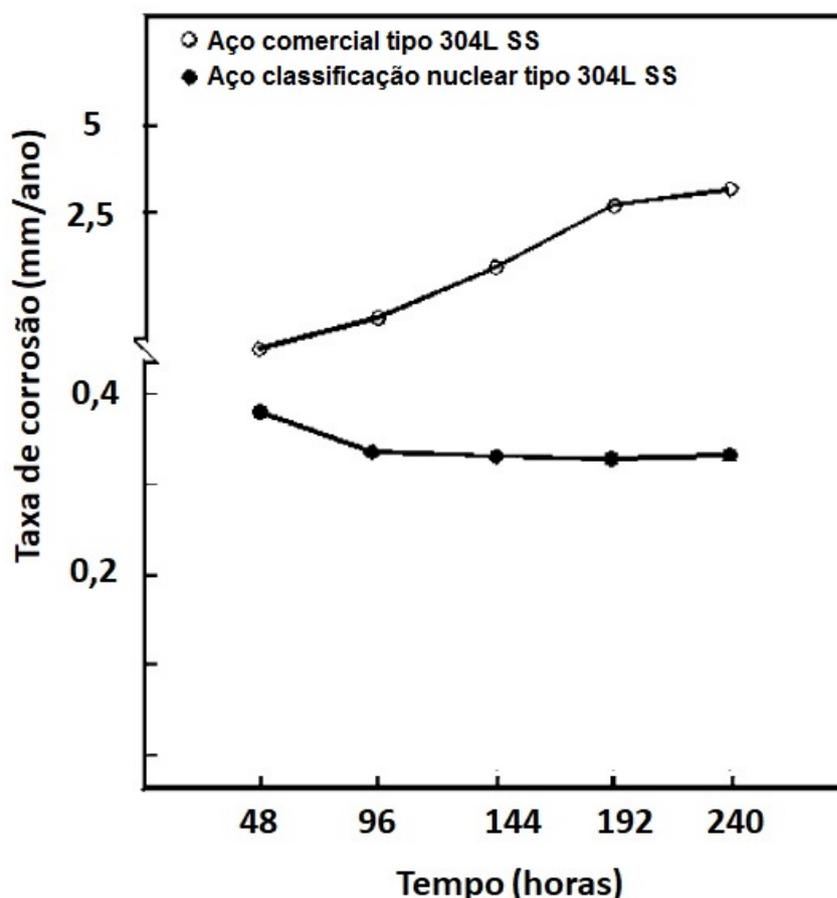
Figura 47: Taxa de corrosão das amostras ECA7x, sensibilizadas e solubilizadas. a) Amostras imersas no fluido; b) Amostras imersas no condensado; c) Amostras imersas no vapor.



Observou-se que na condição mais severa, imersas no ácido em ebulição, as amostras foram mais atacadas. Além disso, verificou-se que a maior taxa de corrosão para todas as amostras ocorreu nas primeiras 48 horas. No trabalho de Mudali, Dayal e Gnanamoorthy (1993), utilizando diferentes ligas em meio de  $\text{HNO}_3$ , de acordo com a ASTM A262 Prática C, foram realizados ensaios para comparação das taxas de corrosão. A Figura 48

mostra as taxas de corrosão para os aços inoxidáveis austeníticos 304L comercial e 304L classe nuclear. Aços de classe nuclear apresentam maior rigor nos processos de fabricação, no controle microestrutural e na composição química.

Figura 48: Taxa de corrosão - aço 304L comercial x aço 304L classe nuclear



adaptado de Mudali, Dayal e Gnanamoorthy (1993)

Observa-se que o aço 304L classe nuclear apresentou menor taxa de corrosão que o aço 304L comercial e também apresentou comportamento de taxa de corrosão semelhante ao aço F138, ou seja, maior degradação nas primeiras 48 horas e depois tendendo a estabilizar.

A segunda análise realizada foi a caracterização superficial por meio de MEV comparando-as com as amostras sensibilizadas, solubilizadas e ECA7x. A Figura 49, Figura 50 e Figura 51 mostram as análises realizadas nas amostras após o processo corrosivo. A Figura 52 mostra o corte transversal das amostras imersas dos três diferentes processos.

Figura 49: Amostras solubilizadas após ensaio em ácido nítrico. a) Solução em ebulição; b) Vapor; c) Condensado.

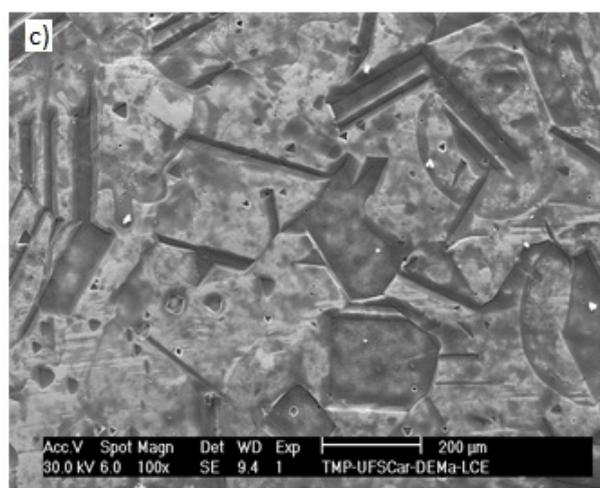
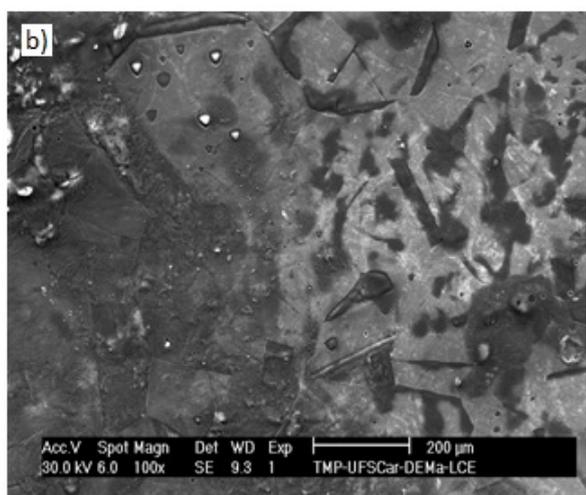
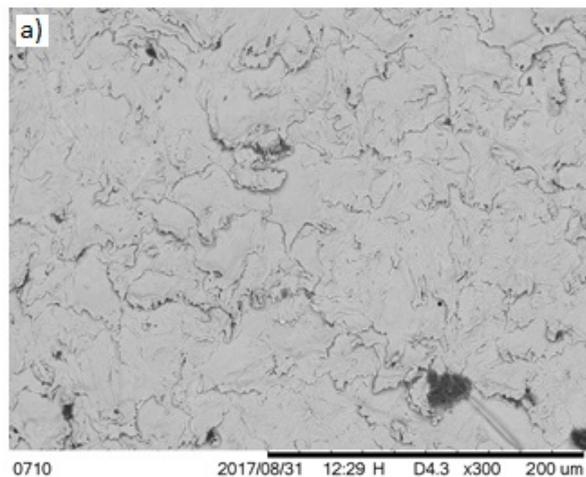


Figura 50: Amostras sensibilizadas após ensaio em ácido nítrico. a) Solução em ebulição; b) Vapor; c) Condensado.

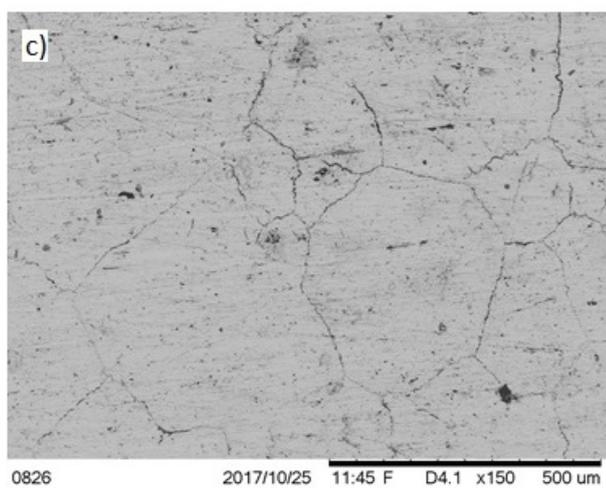
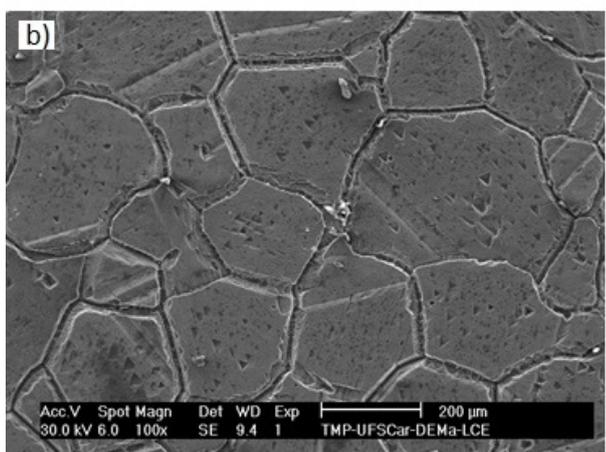
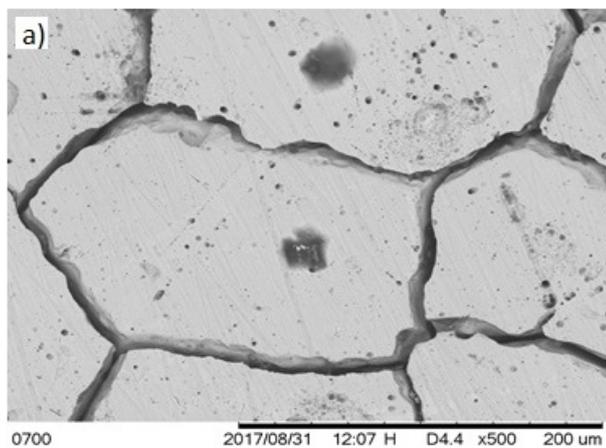


Figura 51: Amostras ECA7x após ensaio em ácido nítrico. a) Solução em ebulição; b) Vapor; c) Condensado.

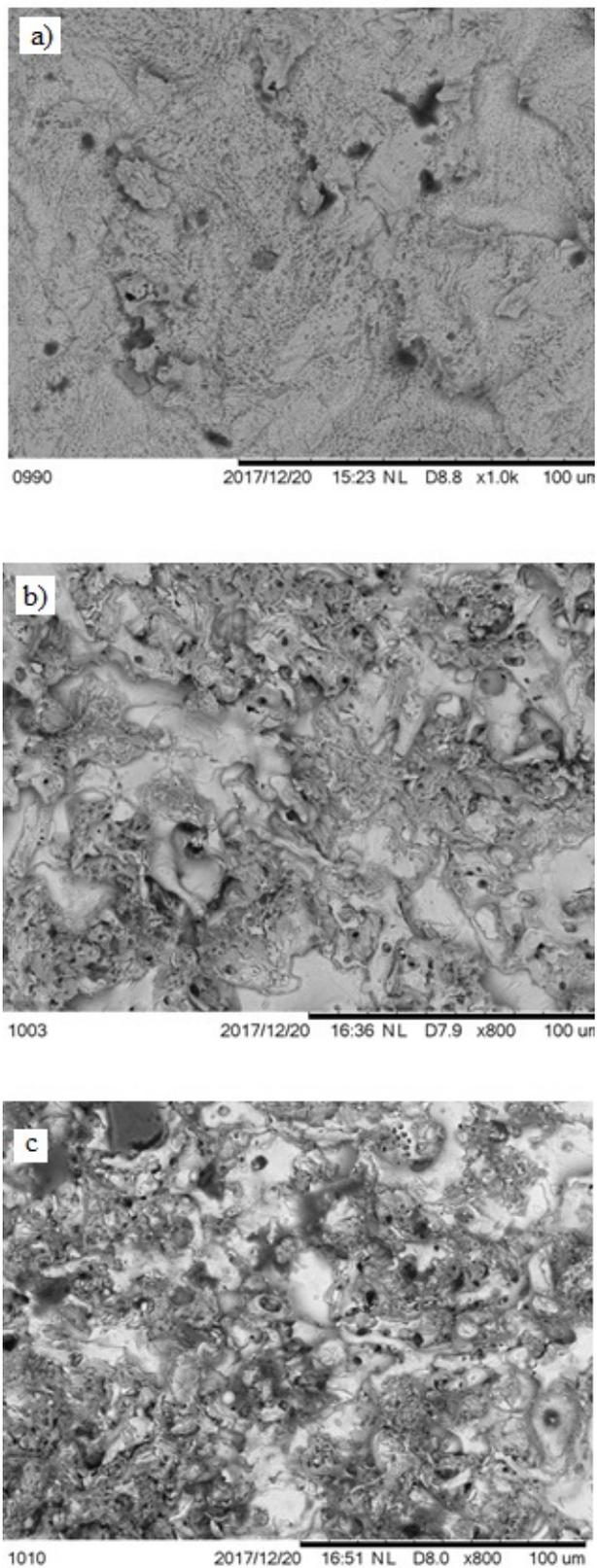
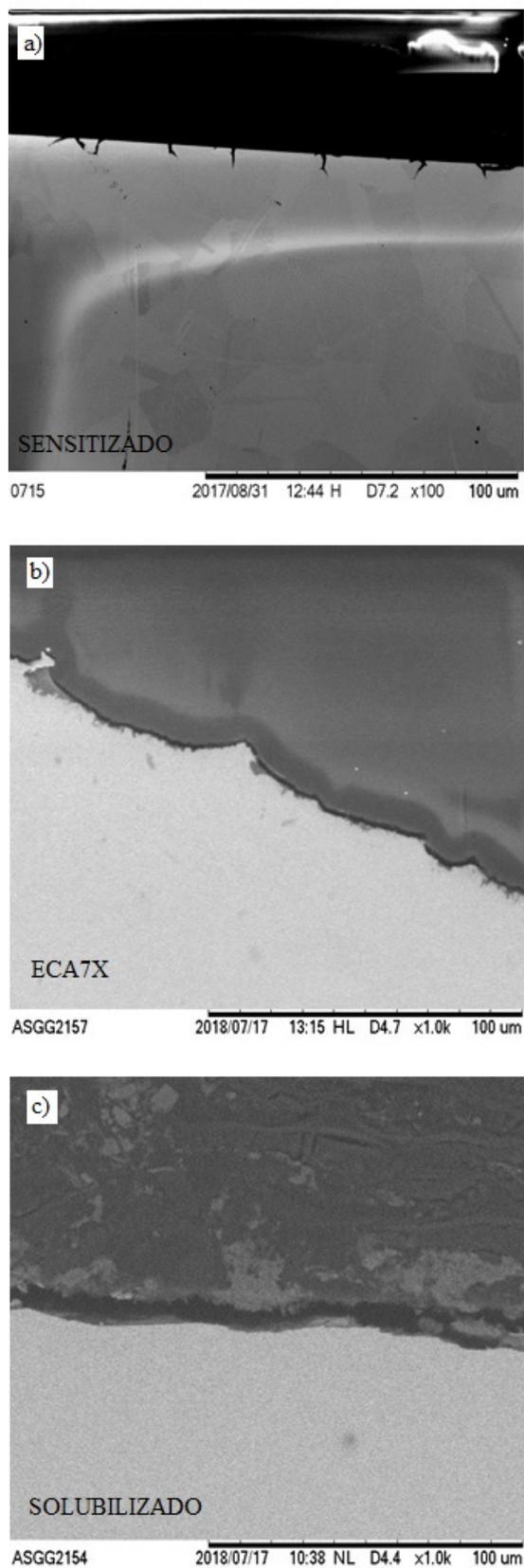


Figura 52: Corte transversal amostras sensitizada, solubilizada e ECA7x após ensaio de imersão em ácido nítrico na condição imersa em solução em ebulição. a) Sensitizado; b) ECA 7x; c) Solubilizado.

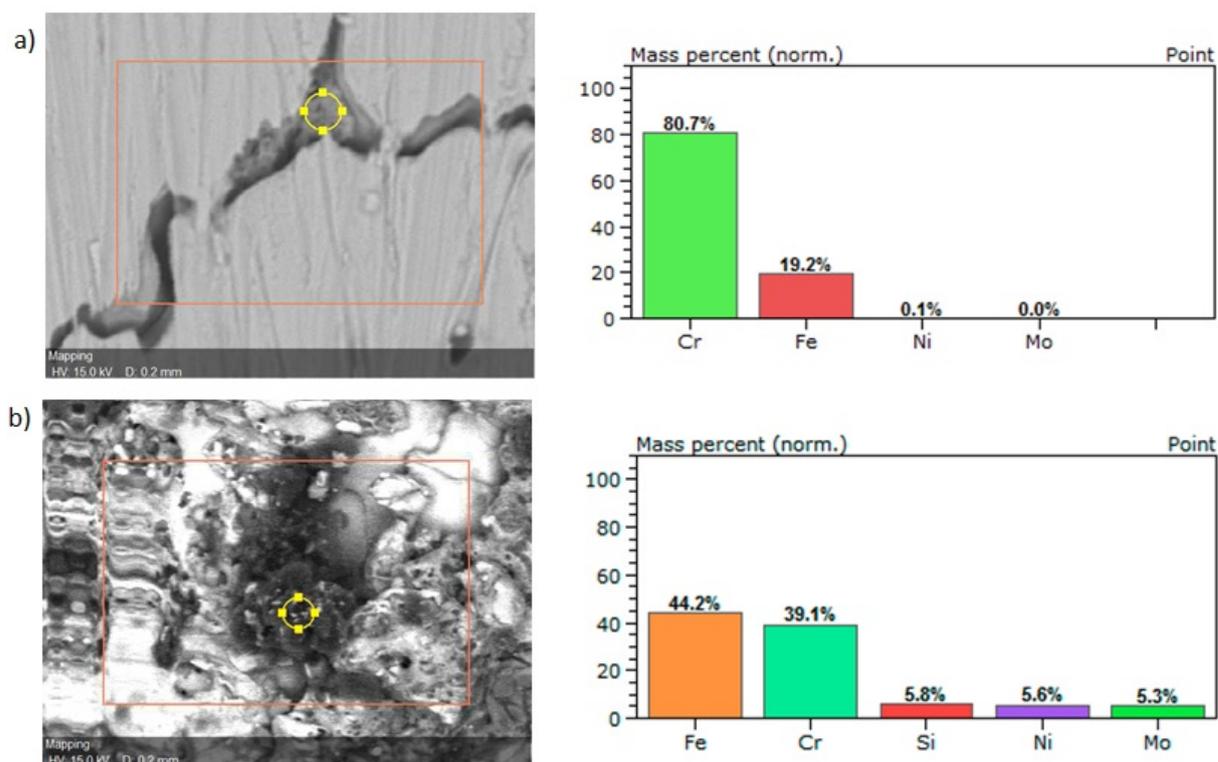


A análise de superfície mostra que ocorreram dois mecanismos de corrosão: as

amostras sensibilizadas sofreram ataque principalmente na região dos contornos de grão, enquanto as amostras solubilizadas e ECA7x apresentaram uma forma de corrosão generalizada. A Figura 52 mostra em detalhe um ataque mais profundo nas amostras sensibilizadas na região dos contornos de grãos.

A composição química na região dos contornos atacados da amostra sensibilizada e na amostra ECA7x foi obtida pela caracterização por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X), como mostrado na Figura 53.

Figura 53: Composição química das amostras sensibilizadas e ECA7x (% em massa). a) Amostra Sensibilizada; b) Amostra ECA7x.



Verifica-se que na amostra sensibilizada há em torno de 80% de Cr na região dos precipitados, fazendo com que a região ao redor fique mais susceptível a corrosão intergranular. Também verifica-se que não há presença de Mo nessa região, o qual também pode ter sido absorvido durante a formação de precipitados. Já na amostra ECA7x observa-se que ocorre maior distribuição de Cr na matriz e que há presença de Mo, isso pode limitar o processo de corrosão intergranular ou pites na região dos contornos.

Para a análise das camadas dos óxidos formados nas amostras, foram realizados a caracterização por XPS após crescimento de filme em ácido sulfúrico. Os elementos de liga constituintes e suas quantidades totais em %At estão mostrados na Figura 54 e na Tabela 16.

Figura 54: Espectros exploratórios de XPS da camada de óxido formada das amostras solubilizadas, sensibilizadas e ECA7x. a) Amostra Solubilizada; b) Amostra sensibilizada; e c) Amostra ECA7x.

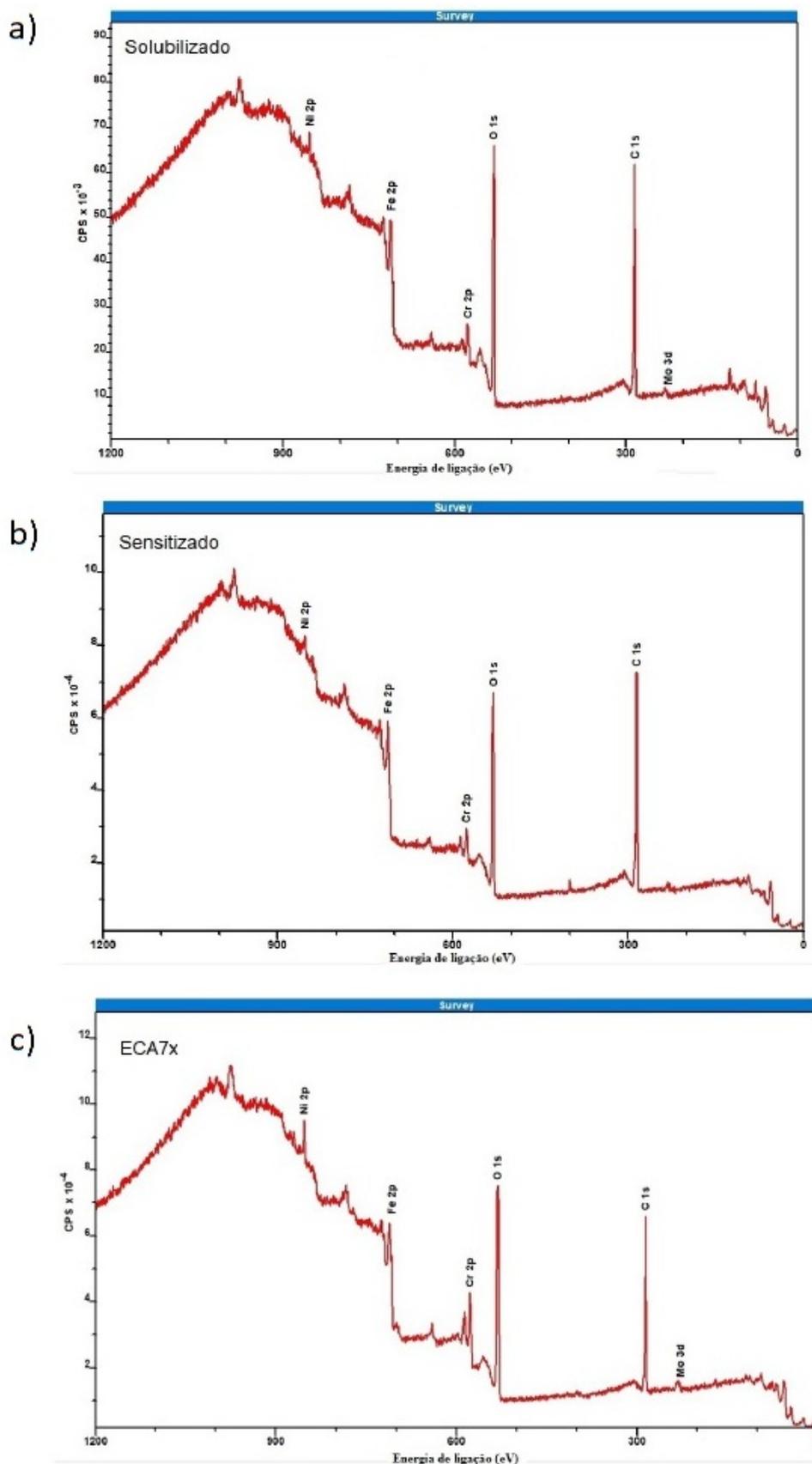


Tabela 16: Composição química (%atômica) da camada de óxido das amostras solubilizadas, sensitizadas e ECA7x

Amostra	Fe	Cr	Mo	Ni
Solubilizada	66,58	28,01	0,95	4,46
Sensitizada	77,34	19,38	-	3,28
ECA7X	35,40	58,08	0,84	5,68

Na Tabela 16 é possível observar que a amostra ECA7x apresentou maior quantidade de cromo em sua camada passiva e quantidade semelhante de Mo em relação a amostra solubilizada. É possível verificar também que a amostra sensitizada, além de apresentar menor quantidade de Cr, ainda não apresentou Mo. Segundo Liu, Li e Wang (2010), a composição química do filme passivo em grãos nanocristalinos pode ser alterada devido ao meio ou processos mecânicos de deformação, como DPS, e resultar em diferentes processos morfológicos, formando um filme compacto e menos condutor. A alteração da composição química em estruturas nanocristalinas está associada a rápida difusão dos elementos de liga. Em meios ácidos, independente do tamanho do grão, esse filme passivo formado em aços inoxidáveis austeníticos é composto por diferentes óxidos, cuja sua composição química é dependente dos elementos de liga. Em aços da família 316L, a resistência a corrosão da camada passivadora geralmente está relacionada aos óxidos de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e ao óxido de molibdênio  $\text{MoO}_3$ . O ácido nítrico em ebulição pode fazer com que ocorra oxidação do óxido Cromo III ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) para Cromo VI ( $\text{CrO}_3$ ) (PARDO et al., 2008). No trabalho de Hasegawa et al. (2015), foi analisada a influência do tipo de óxido formado (Cromo III e/ou Cromo VI) na taxa de corrosão do aço inoxidável austenítico R-SUS304ULC imerso em  $\text{HNO}_3$ . Os resultados deste autor mostraram que a taxa de corrosão foi aproximadamente 10 vezes maior para as amostras que apresentaram maior quantidade do óxido Cromo (VI) em sua superfície. No caso deste trabalho, verificou-se que a quantidade de Cromo VI encontrada na camada de óxido das amostras solubilizadas do aço F138 (Figura 55 e Tabela 17), quando comparado à amostra 7x.

Figura 55: Óxidos de cromo na camada passivadora indentificados pela análise por XPS nas amostras Solubilizadas e sensibilizadas

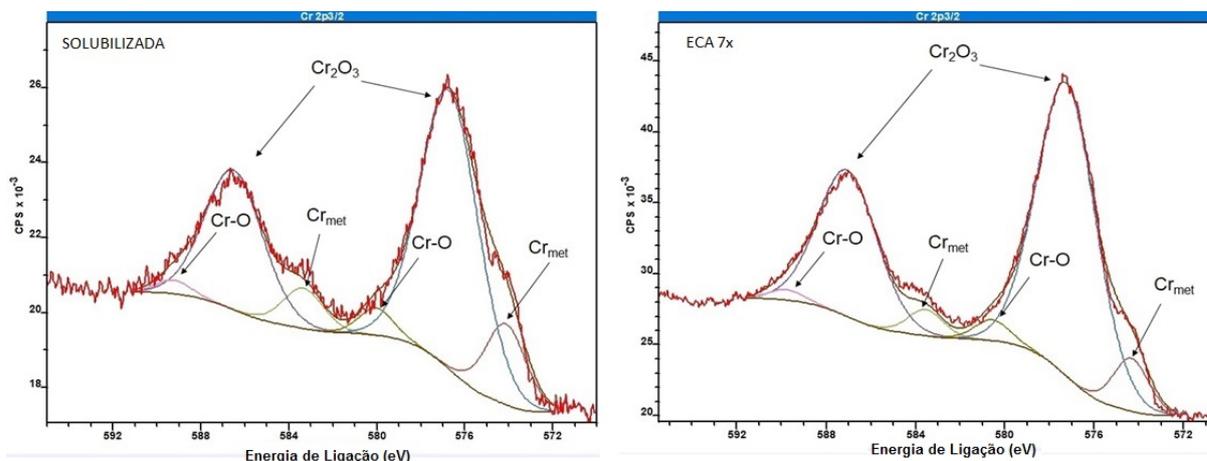


Tabela 17: Porcentagem atômica de óxido de cromo na camada passivadora

Amostra	Cr <sub>met</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>
Solubilizada	16,08	79,29	4,63
ECA7X	9,45	86,86	3,70

Essa diferença de Cromo VI encontrada pode ter sido responsável pela maior taxa de corrosão das amostras solubilizadas em relação as amostras ECA7x. Além disso, a quantidade total de cromo encontrado no filme da amostra ECA 7x foi superior a da amostra solubilizada.

Em relação ao Mo, os óxidos formados controlam a taxa de dissolução e as diferenças de potenciais superficiais, provocando uma passivação da liga (WEGRELIUS; FALKENBERG; OLEFJORD, 1999). No trabalho de Ameer, Fekry e Heakal (2004) foi mostrado que o aumento na quantidade de Mo promove um aumento na espessura da camada passivadora, fazendo com que a curva de polarização seja deslocada, aumentando da região de passivação. Também foi mostrado no trabalho de Heakal et al. (2004) que a resistência a corrosão intergranular é aumentada com a quantidade de Mo, independente do pH da solução. Os óxidos formados na camada passivadora com Mo são o trióxido de Molibdênio (MoO<sub>3</sub>) que, dependendo de condições termodinâmicas, pode se decompor no dióxido de molibdênio (MoO<sub>2</sub>), como mostrado na Equação 5.2:



O MoO<sub>3</sub> é um óxido mais estável, o que propicia uma maior resistência a corrosão. A quantidade de Mo nos óxidos formados nas amostras solubilizadas e ECA7x foram

de 0,95 %At e 0,85%At, respectivamente, em relação a composição química total da camada passivadora. As porcentagens atômicas dos óxidos formados  $\text{MoO}_3$  e  $\text{MoO}_2$  estão mostrados na Figura 56 e na Tabela 18.

Figura 56: Óxido de Mo na camada passivadora

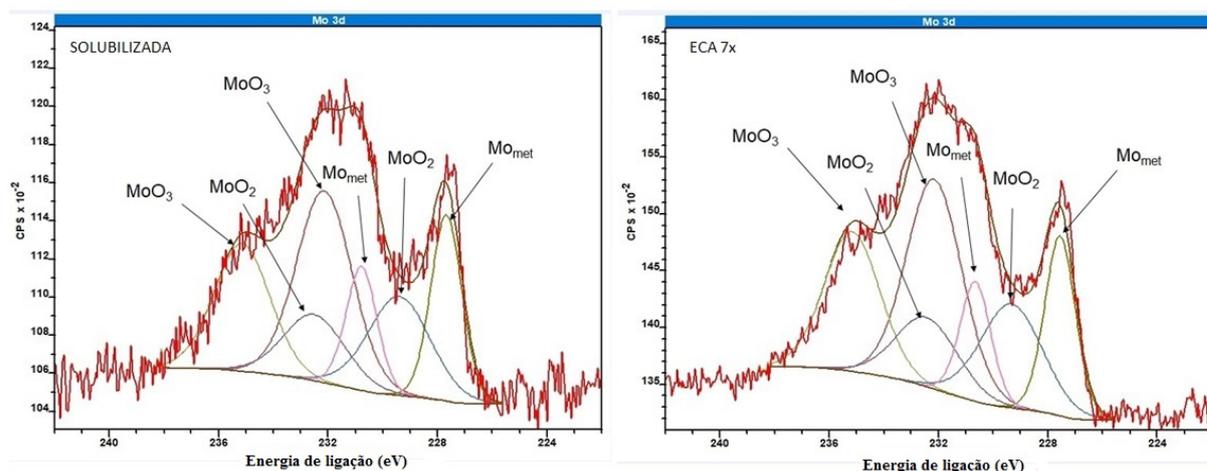


Tabela 18: Porcentagem atômica de óxidos de Molibdênio na camada passivadora

Amostra	Mo <sub>Met</sub>	MoO <sub>3</sub>	MoO <sub>2</sub>
Solubilizada	25,54	47,28	27,18
ECA7X	23,51	49,30	27,19

Verifica-se que a %At de cada óxido de Mo e a quantidade total de Mo foram bem próximas para as duas amostras, indicando que a influência dos óxidos de cromo foram mais relevantes.

Na análise por XPS para a amostra sensibilizada, foi verificado que os óxidos do tipo Cromo (VI) foi superior às amostras solubilizadas e ECA7x. Os resultados da análise por XPS estão mostrados na Figura 57 e na Tabela 19.

Figura 57: Óxidos formados na amostra sensibilizada

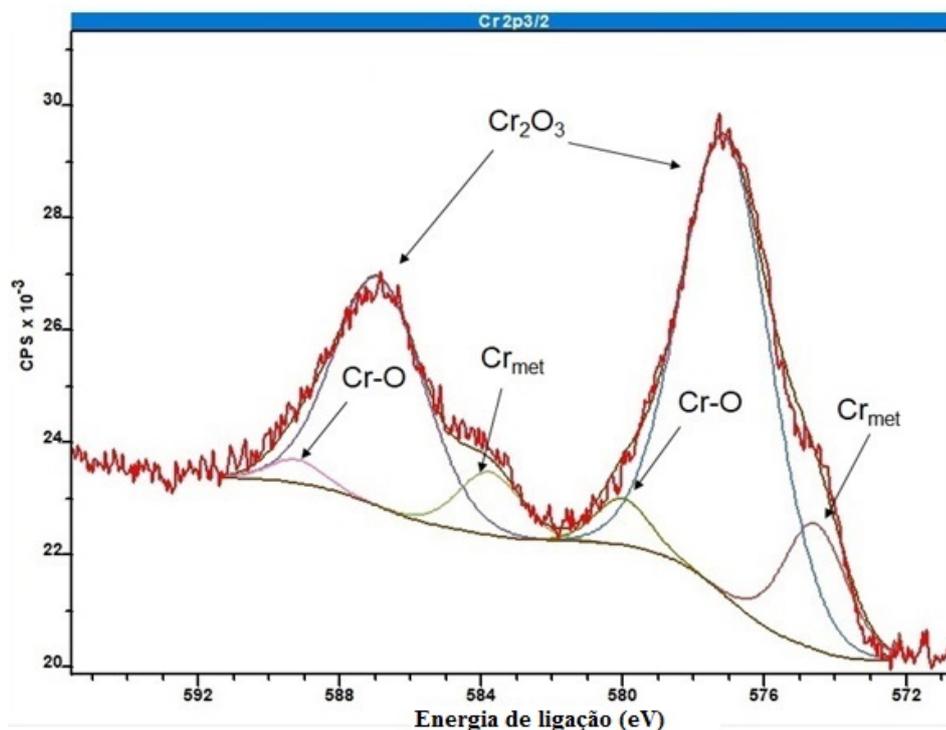


Tabela 19: Óxidos formados na camada passivadora - amostra sensibilizada

Óxido	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	MoO <sub>2</sub>
% At	79,76	4,88	-	-

Assim, verifica-se que, apesar das amostras sensibilizadas terem apresentado taxas de corrosão inferior às amostras solubilizadas e ECA7x, ela apresentou uma camada de óxido mais susceptível à corrosão por pites e intergranular.

Em resumo, a baixa quantidade de Cr e Mo na camada passivadora das amostras sensibilizadas pode ter influenciado no diferente mecanismo de corrosão na região dos contornos de grão. Como visto no trabalho de Pardo et al. (2008), o Mo e o Cr induzem um processo de repassivação durante a formação de uma camada de óxido insolúvel em regiões ativas. Isso pode ocorrer devido ao enriquecimento de Mo<sup>6+</sup> na região ativa, o que bloqueia a atividade de troca iônica na superfície por formação de oxihidróxido de Mo ou molibdato de Cr-Fe. Com menores quantidades de Mo e Cr, a camada torna-se mais instável, podendo promover um maior ataque em regiões localizadas pobres em Mo e Cr. Já em relação as amostras solubilizadas e ECA7x, as amostras com grãos nanocristalinos apresentaram uma camada mais estável e com maior quantidade de Cr. Além disso, as amostras ECA7x apresentaram maior quantidade proporcional de óxido do tipo Cromo III e MoO<sub>3</sub>, os quais são menos susceptíveis ao ataque ácido.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a resistência à corrosão, em meio de HNO<sub>3</sub>, com concentração de 11,5 molar, do aço inoxidável austenítico ASTM F138. Foram analisados o efeito da sensitização e da deformação plástica severa.

### 6.1 Efeito da Sensitização a 850°C por 240 horas

O tempo de sensitização a 850°C foi medido por ataque eletrolítico em ácido oxálico e estimou-se um tempo mínimo de 100 horas para o início da formação de fases intermetálicas nos contornos de grão. Após 140 horas, detectou-se a presença de carbonetos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> finamente dispersos nas microestruturas e fase  $\sigma$  nos contornos de grão. Após 240 horas, verificou-se a fases  $\sigma$  em todos os contornos de grão. A formação dos precipitados intermetálicos empobreciu a matriz em Cr e Mo e também afetou a composição do filme passivo, sendo este mais pobre em Cr e com maior participação de CrO<sub>3</sub> na formação do filme. O mecanismo de corrosão foi o de corrosão intergranular e ocorreu aumento da susceptibilidade a formação de pites no ataque eletrolítico com ácido oxálico.

### 6.2 Efeito da Deformação Plástica Severa

O material deformado por ECA a 300°C até uma deformação equivalente de 4,9 apresentou intensa redução do tamanho de grão inicial (de 200  $\mu\text{m}$  para 0,2  $\mu\text{m}$ ) e alta densidade de discordâncias.

No ataque eletrolítico com ácido oxálico, observou-se que o aparecimento de pites rasos se deu por toda a superfície da amostra, enquanto que na amostra solubilizada somente os contornos de alto ângulo incoerentes sofreram ataque.

A amostra de DPS também sofreu ataque generalizado na imersão em HNO<sub>3</sub> a quente, mas a velocidade de perda de massa foi 30% menor que a amostra solubilizada. Isso foi devido à formação de um filme passivo mais rico em cromo e de uma maior formação de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nessa camada passiva quando, comparada ao material solubilizado.

Portanto, a DPS aumenta a resistência à corrosão de F138 em meio de ácido nítrico com concentração de 11,5 molar.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os processos corrosivos são diferentes em relação ao meio em estudo e a microestrutura do material. Além disso, existem diversas técnicas para os estudo desses processos. Sugere-se então para trabalhos futuros:

- Realizar o estudo deste material em outros meios corrosivos, já que neste trabalho foi analisado a susceptibilidade do aço inoxidável austenítico F138 em meio de  $\text{HNO}_3$  com concentração de 11,5 molar. Sabe-se que o meio tem grande influência na formação dos filmes passivos e nos mecanismos de corrosão.
- Realizar o estudo de corrosão do mesmo material via polarização potenciodinâmica para as condições solubilizadas, sensibilizadas e ECA 7x.
- Efetuar o mesmo estudo por XPS, mas utilizando  $\text{HNO}_3$  para a formação do filme passivo.

## Referências

- ABE, S.; KANEBO, M. A unified theory of the intergranular corrosion mechanism in stainless steels. Milano, v. 5, p. 195–202–674, 1990. Citado na página 50.
- ALONSO-FALLEIROS, N.; MAGRI, M.; FALLEIROS, I. Métodos para avaliação da corrosão intergranular em aços inoxidáveis. *Corrosion*, v. 55, n. 8, p. 1–30, 1995. Citado na página 53.
- AMEER, M.; FEKRY, A.; HEAKAL, F. E.-T. Electrochemical behaviour of passive films on molybdenum-containing austenitic stainless steels in aqueous solutions. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 50, n. 1, p. 43–49, 2004. Citado na página 104.
- ASTM. Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels. In: ASTM. [S.l.], 2002. Citado na página 57.
- ATAPOUR, M.; DANA, M.; ASHRAFIZADEH, F. Effect of grain size on the corrosion behavior of 304L stainless steel. *Journal of Advanced Materials in Engineering*, Directory of Open Access Journals, v. 34, n. 4, p. 61–72, 2016. Citado na página 61.
- AZEVEDO, C. Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors. *Engineering Failure Analysis*, Elsevier, v. 18, n. 8, p. 1943–1962, 2011. Citado na página 20.
- BAIN, E.; ABORN, R.; RUTHERFORD, J. The nature and prevention of intergranular corrosion in austenitic stainless steels. *Trans. ASM*, v. 21, p. 481–509, 1933. Citado na página 50.
- BALBAUD, F. et al. Cathodic reactions involved in corrosion processes occurring in concentrated nitric acid at 100 c. *European Journal of Inorganic Chemistry*, Wiley Online Library, v. 2000, n. 4, p. 665–674, 2000. Citado na página 55.
- BARBUCCI, A. et al. Corrosion behaviour of nanocrystalline cu90ni10 alloy in neutral solution containing chlorides. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 41, n. 3, p. 463–475, 1998. Citado na página 62.
- BEHBAHANI, K. M.; PAKSHIR, M. The effect of solution-annealing on the eis response of aisi 316 ss with different degrees of sensitization in the transpassive region. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Springer, v. 51, n. 6, p. 1027–1033, 2015. Citado na página 81.
- BREKAILO, T.; CINTHO, O. M. Extrusão em canal angular do aço aisi 316. 2009. Citado na página 34.
- BROCCHI, E. de A. *Síntese e caracterização de ligas Cobre-Níquel contendo nanopartículas de Alumina*. Tese (Doutorado) — PUC-Rio, 2013. Citado na página 71.
- CABRAL, A. M. Síntese por reação de combustão modificada e caracterização das ferroperovskitas de lbfo aplicados a multiferróicos. Brasil, 2017. Citado na página 73.
- CASTRO, R.; CADANET, J. de. *Welding metallurgy of stainless and heat-resisting steels*. [S.l.]: CUP Archive, 1975. Citado na página 26.

- CHIAVERINI, V. *Aços e ferros fundidos*. [S.l.]: Abm, 1979. Citado na página 30.
- CHUI, P. et al. Effect of surface nanocrystallization induced by fast multiple rotation rolling on hardness and corrosion behavior of 316l stainless steel. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 257, n. 15, p. 6787–6791, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 60.
- CLIPOLD, J. C.; DAMIAN, J. Kotecki welding metallurgy and weldability of stainless steel. *United States of America*, 2005. Citado na página 26.
- COSTA, A. L. de M. Processos de conformação de metais por deformação plástica severa: Desafios e oportunidades. 2010. Citado na página 31.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-ray Diffraction*. [S.l.]: Pearson Education, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 74.
- DAMIANI, F.; TATSCH, P. J. X rays photoelectron spectroscopy. 2000. Citado na página 71.
- DOH, S. J. et al. Influence of cr and mo on the passivation of stainless steel 430 (18cr) and 444 (18cr–2mo): In situ xanes study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 199, p. 211–215, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 83.
- ERNEMAN, J. et al. Precipitation reactions caused by nitrogen uptake during service at high temperatures of a niobium stabilised austenitic stainless steel. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 52, n. 14, p. 4337–4350, 2004. Citado na página 49.
- ESKANDARI, M.; YEGANEH, M.; MOTAMEDI, M. Investigation in the corrosion behaviour of bulk nanocrystalline 316l austenitic stainless steel in nacl solution. *Micro & Nano Letters*, IET, v. 7, n. 4, p. 380–383, 2012. Citado na página 59.
- ESTRIN, Y. et al. A dislocation-based model for all hardening stages in large strain deformation. *Acta materialia*, Elsevier, v. 46, n. 15, p. 5509–5522, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- ESTRIN, Y.; VINOGRADOV, A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: a wealth of challenging science. *Acta materialia*, Elsevier, v. 61, n. 3, p. 782–817, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 32, 34 e 39.
- FABIJANIC, D. et al. Influence of surface mechanical attrition treatment attrition media on the surface contamination and corrosion of magnesium. *Corrosion*, NACE International, v. 69, n. 6, p. 527–535, 2012. Citado na página 60.
- FAUVET, P. et al. Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants. *Journal of Nuclear Materials*, Elsevier, v. 375, n. 1, p. 52–64, 2008. Citado na página 54.
- FILHO, A. d. A. M. et al. Severe plastic deformation by equal channel angular pressing: product quality and operational details. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 14, n. 3, p. 335–339, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 34.
- FURUKAWA, M. et al. The shearing characteristics associated with equal-channel angular pressing. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 257, n. 2, p. 328–332, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 37.

GARZAROLLI, F.; STEINBERG, E.; WEIDINGER, H. G. Microstructure and corrosion studies for optimized pwr and bwr zircaloy cladding. In: ASTM INTERNATIONAL. *Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium*. [S.l.], 1989. Citado na página 25.

GOVINDARAJU, M.; CHERUVU, N. S.; NATESAN, K. Development and evaluation of nanostructured coatings for long-term corrosion and oxidation performance. In: AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. *ASME 2010 Pressure Vessels and Piping Division/K-PVP Conference*. [S.l.], 2010. p. 231–237. Citado na página 59.

GUPTA, R.; BIRBILIS, N. The influence of nanocrystalline structure and processing route on corrosion of stainless steel: a review. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 92, p. 1–15, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 21, 58 e 59.

GUPTA, R. K. et al. Effect of nanocrystalline structure on the corrosion of a fe20cr alloy. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 8, n. 6791, p. e6806, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 45, 59 e 60.

HASEGAWA, S. et al. Redox behavior of chromium on the corrosion of austenitic stainless steel (r-sus304ulc) in 8 m nitric acid solution. *Journal of Nuclear Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 52, n. 4, p. 530–540, 2015. Citado na página 103.

HEAKAL, F. E.-T. et al. Electrochemical behaviour of mo-containing austenitic stainless steels in buffer solution. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Entwicklung, Fertigung, Prüfung, Eigenschaften und Anwendungen technischer Werkstoffe*, Wiley Online Library, v. 35, n. 6, p. 407–412, 2004. Citado na página 104.

HENTHORNE, M. Intergranular corrosion in iron and nickel base alloys. In: *Localized Corrosion—Cause of Metal Failure*. [S.l.]: ASTM International, 1972. Citado na página 52.

HUANG, K.; LOGÉ, R. A review of dynamic recrystallization phenomena in metallic materials. *Materials & Design*, Elsevier, v. 111, p. 548–574, 2016. Citado na página 41.

HWANG, K. C.; LEE, S.; LEE, H. C. Effects of alloying elements on microstructure and fracture properties of cast high speed steel rolls: Part i: Microstructural analysis. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 254, n. 1-2, p. 282–295, 1998. Citado na página 47.

INTERNATIONAL, A. *Handbook of materials for medical devices*. [S.l.]: ASM international, 2003. Citado 3 vezes nas páginas 26, 27 e 46.

IWAHASHI, Y. et al. Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials. *Scripta materialia*, Elsevier, v. 35, n. 2, p. 143–146, 1996. Citado na página 39.

JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. *Corrosão: fundamentos, monitoração e controle*. [S.l.]: Ciência Moderna, 2008. Citado na página 45.

JINLONG, L.; TONGXIANG, L.; CHEN, W. Surface enriched molybdenum enhancing the corrosion resistance of 316l stainless steel. *Materials Letters*, Elsevier, v. 171, p. 38–41, 2016. Citado na página 30.

- JONES, R.; RANDLE, V.; OWEN, G. Carbide precipitation and grain boundary plane selection in overaged type 316 austenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 496, n. 1-2, p. 256–261, 2008. Citado na página 77.
- KAWAKITA, J. et al. Corrosion behaviour of hvof sprayed sus316l stainless steel in seawater. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 44, n. 11, p. 2561–2581, 2002. Citado na página 28.
- KIM, S. et al. A comparison of the corrosion behaviour of polycrystalline and nanocrystalline cobalt. *Scripta Materialia*, Elsevier, v. 48, n. 9, p. 1379–1384, 2003. Citado na página 62.
- KIRCHHEIM, R. et al. Free energy of active atoms in grain boundaries of nanocrystalline copper, nickel and palladium. *Nanostructured Materials*, Elsevier, v. 1, n. 2, p. 167–172, 1992. Citado na página 62.
- KLIAUGA, A. M.; SORDI, V. L.; DOBATKIN, S. Microstructural evolution of a f138 austenitic stainless steel after deformation by ecap and hpt. In: *Mater. Sci. Forum.* [S.l.: s.n.], 2014. v. 775, n. 6, p. 482–6. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 89.
- KLIAUGA L. SORDI, D. V. E. B. S. A. M. Severe plastic deformation by ecap and rolling: the influence of deformation path on strain distribution. *Advanced Engineering Materials - AEM Journal*, 2013. Citado na página 92.
- KOBAYASHI, S.; KOBAYASHI, R.; WATANABE, T. Control of grain boundary connectivity based on fractal analysis for improvement of intergranular corrosion resistance in sus316l austenitic stainless steel. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 102, p. 397–405, 2016. Citado na página 58.
- KRIAA, A.; HAMDI, N.; SIDHOM, H. Assessment of intergranular corrosion of heat treated austenitic stainless steel (aisi 316l grade) by electron microscopy and electrochemical tests. *Protection of Metals*, Springer, v. 44, n. 5, p. 506–513, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 48, 49 e 81.
- KUMAR, B. R.; SHARMA, S.; MAHATO, B. Formation of ultrafine grained microstructure in the austenitic stainless steel and its impact on tensile properties. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 528, n. 6, p. 2209–2216, 2011. Citado na página 58.
- KURODA, M. et al. Influence of precipitated hydride on the fracture behavior of zircaloy fuel cladding tube. *Journal of Nuclear Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 37, n. 8, p. 670–675, 2000. Citado na página 24.
- LALEH, M.; KARGAR, F. Suppression of chromium depletion and sensitization in austenitic stainless steel by surface mechanical attrition treatment. *Materials Letters*, Elsevier, v. 65, n. 12, p. 1935–1937, 2011. Citado na página 78.
- LAMARSH, J. R. Introduction to nuclear engineering. 1975. Citado na página 23.
- LI, Y.; WANG, F.; LIU, G. Grain size effect on the electrochemical corrosion behavior of surface nanocrystallized low-carbon steel. *Corrosion*, v. 60, n. 10, p. 891–896, 2004. Citado na página 60.

- LIU, L.; LI, Y.; WANG, F. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline materials—a review. *Journal of Materials Science & Technology*, Elsevier, v. 26, n. 1, p. 1–14, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 27, 59 e 103.
- LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 65, n. 4-6, p. 39–104, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 47, 82, 83 e 85.
- LUCKI, G. et al. Caracterização de aços sa 508 cl. 3 para vasos de pressão de reatores pwr. *XII ENFIR Encontro Nacional de Física de Reatores e Termohidráulica*, 2000. Citado na página 24.
- MAHESH, B.; RAMAN, R. S. Role of nanostructure in electrochemical corrosion and high temperature oxidation: a review. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 45, n. 12, p. 5799–5822, 2014. Citado na página 31.
- MENG, G.; LI, Y.; WANG, F. The corrosion behavior of fe–10cr nanocrystalline coating. *Electrochimica acta*, Elsevier, v. 51, n. 20, p. 4277–4284, 2006. Citado na página 59.
- MISCHLER, S. et al. The chemical composition of the passive film on fe 24cr and fe 24cr 11mo studied by aes, xps and sims. *Corrosion science*, Pergamon, v. 32, n. 9, p. 925–944, 1991. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 45.
- MIYAMOTO, H. Corrosion of ultrafine grained materials by severe plastic deformation, an overview. *MATERIALS TRANSACTIONS*, The Japan Institute of Metals and Materials, v. 57, n. 5, p. 559–572, 2016. Citado na página 32.
- MOTTA, M. S. *Síntese por redução in-situ e caracterização microestrutural dos nano-compósitos Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Tese (Doutorado) — Dissertação de Doutorado, PUC-Rio, Rio de Janeiro 2003. 102p, 2002. Citado na página 70.
- MUDALI, U. K.; DAYAL, R.; GNANAMOORTHY, J. Corrosion studies on materials of construction for spent nuclear fuel reprocessing plant equipment. *Journal of Nuclear Materials*, Elsevier, v. 203, n. 1, p. 73–82, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 95 e 96.
- NAKAMURA, M. et al. Surface structures at the initial stages in passive film formation on ni (1 1 1) electrodes in acidic electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, v. 566, n. 2, p. 385–391, 2004. Citado na página 27.
- NASCENTE, P. A. Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 17, n. 1, p. 15–22, 2008. Citado na página 72.
- OLSSON, C.-O.; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth. *Electrochimica acta*, Elsevier, v. 48, n. 9, p. 1093–1104, 2003. Citado na página 45.
- PADILHA, A.; GUEDES, L. Aços inoxidáveis austeníticos, editora: Henus. São Paulo, p. 107–119, 1994. Citado 3 vezes nas páginas 45, 47 e 51.
- PAN, C. et al. Pitting corrosion of 304ss nanocrystalline thin film. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 73, p. 32–43, 2013. Citado na página 59.

- PARDO, A. et al. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels—combining effects of mn and mo additions. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 50, n. 6, p. 1796–1806, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 50, 103 e 106.
- PARVATHAVARTHINI, N. et al. Sensitization behaviour of modified 316n and 316l stainless steel weld metals after complex annealing and stress relieving cycles. *Journal of nuclear materials*, Elsevier, v. 355, n. 1, p. 68–82, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 46.
- PERRIN, S. et al. Influence of irradiation on the oxide film formed on 316 l stainless steel in pwr primary water. *Oxidation of metals*, Springer, v. 80, n. 5-6, p. 623–633, 2013. Citado na página 24.
- POHL, O.; SCHILD. *Mikrochimica acta. São Paulo*, p. 281, 1983. Citado 3 vezes nas páginas 45, 51 e 52.
- QIAN, J. et al. The influence and the mechanism of the precipitate/austenite interfacial c-enrichment on the intergranular corrosion sensitivity in 310 s stainless steel. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 111, p. 352–361, 2016. Citado na página 51.
- RALSTON, K.; BIRBILIS, N. Effect of grain size on corrosion: a review. *Corrosion*, v. 66, n. 7, p. 075005–075005, 2010. Citado na página 58.
- RITONI, M.; MARTINS, M.; MEI, P. R. Efeito do tratamento térmico na estrutura e nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável superaustenítico. *Rem: Revista Escola de Minas*, SciELO Brasil, v. 60, n. 1, p. 155–161, 2007. Citado na página 75.
- ROFAGHA, R. et al. The effects of grain size and phosphorus on the corrosion of nanocrystalline ni-p alloys. *Nanostructured materials*, Elsevier, v. 2, n. 1, p. 1–10, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 58.
- ROFAGHA, R. et al. A comparison of the corrosion behaviour of nanocrystalline and normal crystalline nickel. *MRS Online Proceedings Library Archive*, Cambridge University Press, v. 238, 1991. Citado na página 62.
- ROLLET, A.; WRIGHT, S. Texture and anisotropy. *Preferred Orientations in Polycrystals and their Effect on Materials Properties*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998. Citado na página 38.
- SAKAI, M. Projeto de geradores de vapor para aplicações nucleares utilizando técnicas de otimização. 1978. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- SASIKALA, G.; RAY, S.; MANNAN, S. Kinetics of transformation of delta ferrite during creep in a type 316 (n) stainless steel weld metal. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 359, n. 1-2, p. 86–90, 2003. Citado na página 48.
- SCHÜLLER, H.-J.; SCHWAAB, P.; SCHWENK, W. Die potentialabhängigkeit der interkristallinen korrosion eines angelassenen austenitischen chrom-nickel-stahles. *steel research international*, Wiley Online Library, v. 33, n. 12, p. 853–862, 1962. Citado na página 50.
- SCHWIND, M. et al.  $\sigma$ -phase precipitation in stabilized austenitic stainless steels. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 48, n. 10, p. 2473–2481, 2000. Citado na página 48.

SCOTT, P. A review of irradiation assisted stress corrosion cracking. *Journal of nuclear materials*, Elsevier, v. 211, n. 2, p. 101–122, 1994. Citado na página 24.

SHIMADA, M. et al. Optimization of grain boundary character distribution for intergranular corrosion resistant 304 stainless steel by twin-induced grain boundary engineering. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 50, n. 9, p. 2331–2341, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 78.

SOLOMON, N.; SOLOMON, I. Effect of deformation-induced phase transformation on aisi 316 stainless steel corrosion resistance. *Engineering Failure Analysis*, Elsevier, v. 79, p. 865–875, 2017. Citado na página 51.

SUN, C. et al. Superior radiation-resistant nanoengineered austenitic 304l stainless steel for applications in extreme radiation environments. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 5, p. 7801, 2015. Citado na página 33.

TAKEUCHI, M.; WHILLOCK, G. Effect of nox gases on corrosion of stainless steel in hot nitric acid solutions. *British Corrosion Journal*, Taylor & Francis, v. 37, n. 3, p. 199–205, 2002. Citado na página 55.

TALBOT, D. E.; TALBOT, J. D. *Corrosion science and technology*. [S.l.]: CRC press, 2018. Citado na página 51.

TAVARES, S. S. M. et al. Detecção de pequenos teores de fase sigma e avaliação dos seus efeitos na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex uns s31803. *Engevista*, v. 8, n. 2, 2010. Citado na página 60.

TERREMOTO, L. A. A. *Danos da Radiação em Materiais Cristalinos*. [S.l.]: São Paulo: IPEN, 2015. Citado na página 21.

TIER, M. A. D. *Avaliação da resistência ao desgaste do aço AISI M2 nitretado a plasma*. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 1998. Citado na página 31.

TSCIPTSCHIN, A. P.; PINEDO, C. E. Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico aisi 316l grau astm f138 nitretado sob plasma à baixa temperatura. *Rem: Revista Escola de Minas*, Universidade Federal de Ouro Preto, v. 63, n. 1, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 86.

VALIEV, R. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 8, p. 511, 2004. Citado na página 34.

VALIEV, R. Z.; LANGDON, T. G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Progress in materials science*, Elsevier, v. 51, n. 7, p. 881–981, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 31, 32 e 34.

VINCENTIS, N. D. et al. Deformation analysis on f138 austenitic stainless steel: Ecap and rolling. In: IOP PUBLISHING. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. [S.l.], 2014. v. 63, n. 1, p. 012057. Citado na página 42.

VINCENTIS, N. D. et al. Evaluation of microstructure anisotropy on room and medium temperature ecap deformed f138 steel. *Materials Characterization*, Elsevier, v. 107, p. 98–111, 2015. Citado 7 vezes nas páginas 12, 31, 40, 42, 43, 44 e 88.

- VINCENTIS, N. S. D. Investigaciones microestructurales de materiales mediante la combinación de técnicas de difracción de electrones dispersados (ebds) y difracción de rayos x. 2014. Citado na página 64.
- WANG, X.; LI, D. Mechanical and electrochemical behavior of nanocrystalline surface of 304 stainless steel. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 47, n. 24, p. 3939–3947, 2002. Citado na página 60.
- WEGRELIUS, L.; FALKENBERG, F.; OLEFJORD, I. Passivation of stainless steels in hydrochloric acid. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 146, n. 4, p. 1397–1406, 1999. Citado na página 104.
- WEISS, B.; STICKLER, R. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. *Metallurgical transactions*, Springer, v. 3, n. 4, p. 851–866, 1972. Citado 3 vezes nas páginas 76, 83 e 85.
- WONG-NG, W. et al. Jcpds-icdd research associateship (cooperative program with nbs/nist). *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, National Institute of Standards and Technology, v. 106, n. 6, p. 1013, 2001. Citado na página 86.
- YU, B.; WOO, P.; ERB, U. Corrosion behaviour of nanocrystalline copper foil in sodium hydroxide solution. *Scripta materialia*, Elsevier, v. 56, n. 5, p. 353–356, 2007. Citado na página 62.
- YUAN, W. et al. Influence of specimen thickness with rectangular cross-section on the tensile properties of structural steels. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 532, p. 601–605, 2012. Citado na página 24.
- ZHANG, Y.-x.; TAO, N.; LU, K. Mechanical properties and rolling behaviors of nano-grained copper with embedded nano-twin bundles. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 56, n. 11, p. 2429–2440, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 92.
- ZHENG, Z. et al. Corrosion behaviour of nanocrystalline 304 stainless steel prepared by equal channel angular pressing. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 54, p. 60–67, 2012. Citado na página 60.

# Anexos

# ANEXO A – Rotina utilizada no software Matlab para cálculo da fração de pites

```

main
close all
clear all
clc

diretorio_imagens = '..\imagensmev';

%obtem lista de arquivos do diretorio
lista_imagens=dir(diretorio_imagens);

%varre cada arquivo do diretorio
for c=1; length(lista_imagens)

% obtem nome de um arquivo
nome_arquivo = lista_imagens (c).name;

% teste se a extensão do arquivo Ã@ .png
if (length (nome_arquivo)>=5 strcmpi (nome_arquivo(end-3:end),'.png' ))
processa_imagem([diretorio_imagens '/'nome_arquivo]);
end
end

function processa \ __imagem(arquivo);
fprintf('processando "%s"\n', arquivo);

% pixels das bordas a eliminar
recorte_esquerda = 0;
recorte_direita = 0;
recorte_cima = 0;
recorte_baixo = 64;

```

```
%limiar para contagem de pixels (os pixels da imagens variam de 0 a 255)
limiar = 70;

%le imagem em matriz
img = imread(arquivo);

%calcula indices de recortes
idx_recorte_lins = (recorte_cima + 1):(size(img, 1) - recorte_baixo);
idx_recorte_cols = (recorte_esquerda + 1):(size(img, 2) - recorte_direita);

%recorta imagem
img_recortada = img(idx_recorte_lins, idx_recorte_cols);

    fprintf('imagem %d\ x%d recortada para %dx%dn', size(img, 1), size(img, 2),
size(img_recortada, 1), size(img_recortada, 2));

    %obtem numero de pixels que possuem valor abaixo do limiar
idx_limiarizados = img_recortada < limiar;
nro_pixels_menor_que_limiar = sum(sum(idx_limiarizados));

%obtem numero total de pixels da imagem recortada
total_pixels = size(img_recortada, 1) * size(img_recortada, 2);

%exibe resultado do calculo txt_resultado = sprintf('total_pixels = %7d ;
nro_pixels_menor_que_limiar = %7d (%.2f %% do total)', total_pixels,
nro_pixels_menor_que_limiar, 100*nro_pixels_menor_que_limiar/total_pixels);
fprintf('\t%s\n', txt_resultado);

%cria imagem RGB e destaca em verde os pixels limiarizados
img_rgb = uint8(zeros(size(img_recortada, 1),
size(img_recortada, 2), 3));
canal_verde = img_recortada;
canal_verde(idx_limiarizados) = 255;

img_rgb(:, :, 1) = img_recortada;
img_rgb(:, :, 2) = canal_verde;
img_rgb(:, :, 3) = img_recortada;

figure();
```

```
subplot(2,1,1);  
imshow(img);  
title({arquivo; 'Imagem original'}, 'Interpreter', 'none');  
  
        subplot(2,1,2);  
imshow(img_rgb);  
title('Imagem processada' ; txt_resultado,  
'Interpreter', 'none');  
end
```



# ANEXO B – Fração de área de pites para cada amostra sensibilizada

Figura 58: Avaliação da sensibilização - Fração de área de pite

