

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

JORDÂNIO SAMUEL SIQUEIRA

**INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
LOCALIZADA DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO ABNT 440C APLICADO
EM ROLAMENTOS**

Itajubá

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

JORDÂNIO SAMUEL SIQUEIRA

**INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
LOCALIZADA DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO ABNT 440C APLICADO
EM ROLAMENTOS**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em materiais para engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia

Área de Concentração: Metais

Orientadora: Dr^a. Reny Angela Renzetti

Co-Orientador: Dr. Marcos Roberto de Abreu Alves

Itajubá

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

JORDÂNIO SAMUEL SIQUEIRA

**INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
LOCALIZADA DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO ABNT 440C APLICADO
EM ROLAMENTOS**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em materiais para engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em materiais para engenharia

Banca Examinadora:

Dr^a. Reny Angela Renzetti (UNIFEI)

Dr. Marcos Roberto de Abreu Alves (UNIFEI)

Dr. José Carlos de Lacerda (UNIFEI)

Dr. Luiz Cláudio Cândido (UFOP)

Itajubá

2018

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação à minha Mãe Maria Siqueira e à minha irmã Juliana Siqueira, por serem responsáveis pela motivação nos momentos em que a vontade parecia esmorecer.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a DEUS, que em suas infinitas graças derramadas em minha vida propiciou-me chegar ao fim de mais esta batalha;

Gostaria de agradecer individualmente a cada uma das pessoas que, das mais inúmeras formas, me acompanharam e ajudaram a percorrer o caminho que culminou na realização deste trabalho;

A minha família e familiares, em especial minha mãe e irmã por serem responsáveis pela motivação nos momentos em que a vontade parecia esmorecer;

A minha namorada, Melisa, que me incentivou nos momentos difíceis e comemorou em minhas vitórias, com paciência e amor;

A Professora Dr^a. Reny Angela Renzetti, por sua paciência e disponibilidade em orientações para comigo, que por meio de críticas e sugestões me deu “asas” e foco quando necessário;

Ao Professor Dr. Marcos de Abreu Alves, pelas orientações providenciais na teoria e nas técnicas eletroquímicas;

Ao Professor Dr. Fabricio Andrade (UFMG), pela colaboração com relação às medidas de difração de raios X;

A mestranda Thais Marcial (UNIFEI), pelo auxílio no tratamento dos dados nas medidas de difração de raios X;

Ao amigo e técnico de laboratório Moisés Gonçalves (UNIFEI), pela colaboração na montagem do aparato para acompanhamento da variação da temperatura em função do tempo;

Ao amigo e técnico de laboratório Jassom Ribeiro, pela colaboração e orientação na operação

Aos amigos de trabalho (servidores UNIFEI e DNPM), em particular aos técnicos de laboratório de mecânica, pelo companheirismo;

A UNIFEI, pela disponibilização de recursos que garantiram a execução do trabalho.

EPIGRAFE

“Comece fazendo o que é necessário,
depois o que é possível, e de repente você
estará fazendo o impossível” (São
Francisco de Assis)

RESUMO

SIQUEIRA, J. S. (2018), Influência de tratamentos térmicos na resistência à corrosão localizada do aço inoxidável martensítico ABNT 440c aplicado em rolamentos, Itabira, 105p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em materiais para engenharia) – Universidade Federal de Itajubá.

Os aços inoxidáveis martensíticos combinam alta resistência mecânica e ao desgaste com uma moderada resistência à corrosão. A combinação do alto teor de carbono com o cromo e o molibdênio do aço inoxidável martensítico ABNT 440C garante melhor resistência ao desgaste e à corrosão, possibilitando assim a aplicação deste aço em facas, bisturis, agulhas, rotores, rolamentos, etc. Com relação aos rolamentos, na fabricação destes a etapa de tratamento térmico feita geralmente pós-conformação é a que garante a alta dureza. O presente trabalho consistiu em determinar as condições de tratamentos térmicos para o aço ABNT 440C que combinassem uma boa relação de alta dureza com boa resistência à corrosão, bem como comparar esta com o material de um rolamento já comercializado. Tratamentos térmicos de têmpera foram realizados nas temperaturas de 900 a 1200°C em tempos variando entre 45 a 150 min, seguidos de resfriamento em água. Na têmpera, conseguiu-se um endurecimento gradativo com o aumento da temperatura até 1050°C, porém estas apresentaram trincas devido às bandas de precipitados. O aço passou por um amolecimento em 1125°C para tempos maiores que 45 minutos e nas amostras temperadas a 1200°C. O aumento da temperatura e tempo de têmpera levou à formação de um filme passivo mais estável aumentando assim os potenciais analisados, bem como gerou redução do grau de sensitização. A condição temperada a 1125°C por 45 minutos foi a que melhor conciliou resistência à corrosão e maior dureza, sendo esta a escolhida para ser revenida nas temperaturas entre 200 e 600°C por 2 h. O revenimento foi realizado em ciclo simples e duplo. As amostras revenidas apresentam um amolecimento com o aumento da temperatura. A amostra revenida a 300°C em ciclo simples foi a que melhor conciliou resistência à corrosão e maior dureza e foi comparada com o material de um rolamento já comercializado. O tratamento térmico proposto no presente trabalho mostrou-se mais eficiente quanto à melhora na resistência à corrosão intergranular e por pite e quanto à estabilidade do filme em maiores temperaturas quando comparado ao rolamento comercializado.

Palavras-chave: Sensitização. Pite. Aço ABNT 440C. Solubilização de carbonetos.

ABSTRACT

SIQUEIRA, J. S. (2018), Influence of thermal treatment of solubilization on corrosion and mechanical resistance of AISI 440C martensitic stainless steel applied in rolling, Itabira, 105p. Dissertation (Programa de Pós-Graduação em materiais para engenharia) – Universidade Federal de Itajubá.

Martensitic stainless steels combine high mechanical strength and wear with moderate corrosion resistance. The combination of the high carbon content with the chromium and molybdenum of the martensitic stainless steel ABNT 440C guarantees better resistance to wear and corrosion, thus allowing the application of this steel in knives, scalpels, needles, rotors, bearings, etc. With respect to the bearings, in the manufacture of these the heat treatment step generally made post-forming is that which guarantees the high hardness. The present work consisted in determining the conditions of thermal treatments for ABNT 440C steel that combined a good high hardness ratio with good corrosion resistance, as well as compare this with the material of a bearing already marketed. Thermal quenching treatments were performed at temperatures of 900 to 1200 ° C at times ranging from 45 to 150 min, followed by cooling in water. In tempering, a gradual hardening was achieved with increasing temperature up to 1050 ° C, but these showed cracks due to precipitate bands. The steel underwent a softening at 1125 ° C for times greater than 45 minutes and in the samples tempered at 1200 ° C. The increase in temperature and quenching time led to the formation of a more stable passive film thus increasing the potentials analyzed, as well as generating a reduction in the degree of sensitization. The condition tempered at 1125 ° C for 45 minutes was the one that best reconciled corrosion resistance and hardness, which was chosen to be heated at temperatures between 200 and 600 ° C for 2 h. The tempering was performed in single and double cycles. The tempered samples show a dampening with increasing temperature. The sample at 300 ° C in a single cycle was the one that best reconciled corrosion resistance and higher hardness and was compared to the material of a bearing already marketed. The thermal treatment proposed in the present work proved to be more efficient in terms of the improvement in the resistance to intergranular corrosion and by pite and the stability of the film in higher temperatures when compared to the commercialized bearing.

Keywords: Sensitization. Pite. ABNT 440C steel. Solubilization of carbides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma apresentando duas rotas dos processos de fabricação de rolamentos.	4
Figura 2. Principais causas de falhas em rolamentos.	4
Figura 3. Composição e valores de dureza dos aços da família dos martensíticos.	6
Figura 4. Curva TRC do aço ABNT 440C.	7
Figura 5. Temperatura de início de formação da martensita e morfologia da mesma em função do teor de carbono.	9
Figura 6. Fratura em banda de alta densidade de precipitados.	13
Figura 7. Principais tipos de corrosão presentes em aços inoxidáveis em processos industriais químicos.	14
Figura 8. Representação esquemática do fenômeno de sensitização do aço devido à formação de carbonetos.	15
Figura 9. Interface metal/eletrólito e suas reações.	17
Figura 10. Representação esquemática do mecanismo auto-catalítico da geração de pite em meios contendo cloreto.	18
Figura 11. Formação de lacunas metálicas na película passivante dos aços inoxidáveis em meios que contém cloretos.	20
Figura 12. Formação de lacunas de oxigênio na película passivante dos aços inoxidáveis em meios ácidos redutores.	21
Figura 13. Curva teórica do potencial de eletrodo misto para o ferro e o hidrogênio descrito pela Equação de Wagner-Traud.	22
Figura 14. Representação esquemática da estrutura de dupla camada.	23
Figura 15. Variação do potencial de corrosão (circuito aberto) conforme a reação na qual é exposto o sistema: (a) formação da película de óxido e (b) dissolução da película de óxido. .	26
Figura 16. Arranjo esquemático célula eletrolítica de três eletrodos para ensaios de polarização.	27
Figura 17. Possíveis disposições dos eletrodos em células voltamétricas: (a) não indicado e (b) iniciado.	27
Figura 18. Curva de polarização de aços inoxidáveis avaliando a variação do pH no ensaio. .	28
Figura 19. Curvas de polarização potenciodinâmica hipotética para um sistema que apresenta passivação com as regiões anódica e catódica.	29
Figura 20. Dados de potencial em função da densidade de corrente para o ensaio EPR de laço duplo.	31

Figura 21. Curvas para levantamento de CPT sendo: (a) polarização anódica em diferentes temperaturas, e (b) Potenciais de pite em função da temperatura.	32
Figura 22. Fluxograma do presente trabalho.	33
Figura 23. Curva dilatométrica e sua primeira derivada do aço ABNT 440C recozido.....	41
Figura 24. Dissolução de carbonetos em função da temperatura do tratamento térmico.....	42
Figura 25. Valores de dureza Vickers em função do tempo de permanência para diferentes temperaturas de austenitização.	44
Figura 26. Evolução do potencial de circuito aberto em meio 3,5%p. NaCl para as amostras temperadas em todas as condições de temperatura austenitização e tempo de permanência....	45
Figura 27. Evolução do potencial de circuito aberto em meio 0,1M H ₂ SO ₄ para as amostras temperadas em todas as condições de tempo e temperatura.....	46
Figura 28. Variação do GS no ensaio DL-EPR para as amostras, como recebida e após têmpera.	47
Figura 29. Imagens de MEV obtidas após ensaio de dissolução por ácido oxálico das amostras austenitizadas na temperatura de 1125°C por: (a) 45 minutos e (b) 150 minutos.....	48
Figura 30. Imagens de MEV obtidas após ensaio de dissolução por ácido oxálico das amostras austenitizadas por um tempo de permanência de 150 minutos nas temperaturas de: (a) 900 e (b) 1200°C.	49
Figura 31. Curvas do ensaio DL-EPR das amostras austenitizadas a 1200°C por 120 e 150 minutos.	49
Figura 32. Curvas de variação do E_{Cor} , $E_{CargaZero}$ e E_{Pite} das amostras austenitizadas a 900 °C em função do tempo de permanência.	50
Figura 33. Curvas de variação do E_{Cor} , $E_{CargaZero}$ e E_{Pite} das amostras austenitizadas a 975 °C em função do tempo de permanência.	51
Figura 34. Curvas de variação do E_{Cor} , $E_{CargaZero}$ e E_{Pite} das amostras austenitizadas a 1050°C em função do tempo de permanência.	51
Figura 35. Curvas de variação do E_{Cor} , $E_{CargaZero}$ e E_{Pite} das amostras austenitizadas a 1125°C em função do tempo de permanência.	52
Figura 36. Curvas de variação do E_{Cor} , $E_{CargaZero}$ e E_{Pite} das amostras austenitizadas a 1200°C em função do tempo de permanência.	52
Figura 37. Curvas de polarização anódica da amostra temperada a 1125°C por 45 minutos indicando: (a) potencial de corrosão e de pite, e (b) pontos de obtenção de micrografias.....	54
Figura 38. Imagens MEV da superfície das amostras extraídas nos pontos 1-4.	55
Figura 39. Imagens MEV da superfície das amostras extraídas no ponto 5.	57

Figura 40. Imagens MEV da superfície das amostras extraídas no ponto 6.....	58
Figura 41. Representação esquemática da linha de superfície em aços inoxidáveis.....	58
Figura 42. Imagens MEV da superfície das amostras extraídas no ponto 7.....	59
Figura 43. Microestrutura do aço inoxidável ABNT 440C na condição recozido.....	60
Figura 44. Microestrutura do aço ABNT 440C temperado por 150 minutos nas temperaturas de: (a) 900°C e (b) 1050°C.....	61
Figura 45. Microestrutura do aço ABNT 440C temperado em 1125°C por: (a) 45 minutos e (b) 150 minutos.....	62
Figura 46. Microestrutura do aço ABNT 440C temperado a 1050°C por 45 minutos.....	63
Figura 47. Microestrutura do material temperado a 1050°C por 45 minutos (longitudinal à laminação) destacando: (a) trincas primária e secundárias, e (b) microtrincas e sua interação com os carbonetos.	64
Figura 48. Microestrutura do material temperado a 1050°C por 45 minutos (longitudinal à laminação) destacando: (a) bandas de carbonetos, e (b) microvazios.....	65
Figura 49. Microestrutura do aço 440C temperado a 1200°C por 120 min. Em destaque: (a) zonas sem placas de martensita e (b) transformação do M_7C_3 em $M_{23}C_6$	66
Figura 50. Variação da dureza Vickers em função da temperatura de revenimento.	67
Figura 51. Evolução do potencial de circuito aberto em meio 3,5%p. NaCl para as amostras revenidas em ciclos simples e duplo em todas temperaturas.....	68
Figura 52. Evolução do potencial de circuito aberto em meio 0,1M H_2SO_4 para as amostras revenidas em ciclos simples e duplo em todas temperaturas.....	69
Figura 53. Variação do GS no ensaio DL-EPR após revenimento.....	70
Figura 54. Imagens de MEV obtidas após ensaio de dissolução por ácido oxálico das amostras revenidas em ciclo simples nas temperaturas de: (a) 200°C e (b) 600°C.....	71
Figura 55. Imagens de MEV obtidas após ensaio de dissolução por ácido oxálico das amostras revenidas em ciclo duplo nas temperaturas de: (a) 200°C e (b) 600°C.....	71
Figura 56. Curvas do ensaio DL-EPR das amostras revenidas em ciclo simples nas temperaturas de 200 e 600°C.....	72
Figura 57. Curvas de variação do E_{Cor} , $E_{CargaZero}$ e E_{Pite} das amostras revenidas em ciclo simples em função da temperatura.	73
Figura 58. Curvas de variação do E_{Cor} , $E_{CargaZero}$ e E_{Pite} das amostras revenidas em ciclo duplo em função da temperatura.....	74
Figura 59. Microestrutura 440C temperado a 1125°C por 45 minutos, e revenido a 200°C em ciclo simples. Aço ABNT 440C.....	75

Figura 60. Microestrutura do aço 440C temperado a 1125°C por 45 minutos, e revenido a 600°C em ciclo duplo. Aço ABNT 440C.....	76
Figura 61. Difratoograma obtido por difração de raios X das amostras revenidas em diferentes temperaturas por ciclo simples..	77
Figura 62. Evolução do potencial de circuito aberto do rolamento e da condição proposta nos meios: (a) 0,1 Mol H ₂ SO ₄ e (b) 3,5 p. NaCl.....	79
Figura 63. Curvas comparativas do ensaio DL-EPR: (a) Potencial x Log Densidade de corrente e (b) Potencial x Carga.	80
Figura 64. Imagens de MEV obtidas após o ensaio de dissolução por ácido oxálico das amostras: (a) condição proposta e (b) rolamento.	80
Figura 65. Curvas de variação do E _{Cor} , E _{CargaZero} e E _{Pite} em função da temperatura do ensaio para: a) condição proposta e (b) rolamento.	81
Figura 66. Curvas de polarização potenciodinâmica em temperatura variável na condição proposta.	82
Figura 67. Curvas de polarização potenciodinâmica em temperatura variável no rolamento..	82
Figura 68. Curvas de variação da densidade de corrente com a variação da temperatura da meio.	83
Figura 69. Microestrutura do aço ABNT 440C temperado a 1125°C por 45 minutos e revenido a 300°C em ciclo simples amostras em sentido: (a) longitudinal à laminação e (b) transversal à laminação.....	84
Figura 70. Microestrutura do rolamento ampliações de: (a) 1kx e (b) 5kx.....	85
Figura 71. Curvas potenciodinamicas usadas para extrair valores de E _{Cor} das amostras: (a) condição inicial, e temperadas a: (b)900°C, (c) 975°C, (d) 1050°C, (e) 1125°C e (f)1200°C.	101
Figura 72. Curvas potenciodinamicas usadas para extrair valores de E _{CargaZero} das amostras: (a) condição inicial, e temperadas a: (b)900°C, (c) 975°C, (d) 1050°C, (e) 1125°C e (f)1200°C.	102
Figura 73. Curvas potenciodinamicas usadas para extrair valores de E _{Pite} das amostras: (a) condição inicial, e temperadas a: (b)900°C, (c) 975°C, (d) 1050°C, (e) 1125°C e (f)1200°C.	103
Figura 74. Curvas potenciodinamicas usadas para extrair valores de E _{Pite} das amostras revenidas em ciclo: (a) simples e (b) duplo.....	104
Figura 75. Curvas potenciodinamicas usadas para extrair valores de E _{CargaZero} das amostras revenidas em ciclo: (a) simples e (b) duplo.....	104

Figura 76. Curvas potenciodinamicas usadas para extrair valores de E_{Cor} das amostras revenidas em ciclo: (a) simples e (b) duplo.....	104
Figura 77. Esquema do aparato para acompanhamento da variação da temperatura em função do tempo.....	105

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1. Fases mais comuns que podem se formar nos aços inoxidáveis.	10
Tabela 2. Composição química do aço (% peso).....	34
Tabela 3. Dureza Rolamento x condição proposta (HV 0,3/10).	78

LETRAS GREGAS

σ	Sigma
χ	Chi
ε	Epsilon
δ	Delta
α	Alfa
γ	Gama

SIGLAS

AISI	American Iron and Steel Institute
A _{c1}	Temperatura final da transformação austenítica
A _{c3}	Temperatura inicial da transformação austenítica
M _i	Temperatura inicial de formação martensítica
M _f	Temperatura final de formação martensítica
TTT	Transformação tempo-temperatura
RC	Resfriamento contínuo
CCC	Cúbico de corpo centrado
TCC	Tetragonal de corpo centrado
CFC	Cúbico de face centrada
IZA	International Zinc Association
USP	Universidade de São Paulo
PIB	Produto Interno Bruto
ICZ	Instituto de Metais Não Ferrosos
CST	Corrosão sob tensão
Å	Angstrom (10 ⁻¹⁰ m)
ASTM	American Society for Testing and Materials
ABRACO	Associação brasileira de corrosão
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
i _{cor}	Corrente de corrosão
E _{cor}	Potencial de corrosão
CH	Capacitância da dupla camada de Helmholtz
d.d.p	Diferença de potencial
E ₀	Potencial padrão de eletrodo
WI	Impedância de Warburg
OCP	Potencial de circuito aberto
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
pH	Potencial hidrogeniônico

Ia	Corrente anódica
Ic	Corrente catódica
E _{pp}	Potencial de Flade
DL-EPR	Reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo
GS	Grau de sensitização
ISSO	International Organization for Standardization
Qr	Carga de reativação
Qa	Carga de ativação
EPR	Reativação eletroquímica potenciodinâmica
CPT	Temperatura crítica de pite
CCT	Temperature critica de fresta
HB	Dureza Brinel
W	Watt
PVC	Policloreto de vinila
NBR	Norma Brasileira
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
#	<i>Mesh</i>
E _{Cargazero}	Potencial de carga zero
E _{Pite}	Potencial de pite
γ	Austenite
HV	Dureza Vickers
M	Mol
%p.	Percentual em peso
%v.	Percentual em volume
°C	Graus Celsius
I _{r2}	Corrente de reativação secundária
I _{a2}	Corrente de ativação secundária
mm	Milímetros
γ ^R	Austenita retida
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS.....	2
2.1.	Objetivos gerais	2
2.2.	Objetivos específicos.....	2
3.	REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	3
3.1.	Rolamentos	3
3.2.	Aços Inoxidáveis Martensíticos	5
3.2.1.	Tratamentos térmicos para os aços inoxidáveis martensíticos.	6
3.2.2.	Fases dos aços inoxidáveis martensíticos	9
3.3.	Corrosão	13
3.3.1.	Formas de corrosão	14
3.3.2.	Meios corrosivos	18
3.3.3.	Ensaio e análises.....	21
3.3.4.	ASTM A262 prática A/ ASTM A763 prática W	24
3.3.4.1.	Potencial de circuito aberto (OCP – <i>Open Circuit Potential</i>).....	25
3.3.5.	Voltametria	26
3.3.5.1.	Voltametria de varredura linear anódica.....	27
3.3.5.2.	Reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (<i>double loop electrochemical potentiodynamic reactivation - DL-EPR</i>).....	30
3.3.5.3.	Temperatura crítica de pite (<i>Critical Pitting Temperature-CPT</i>)	31
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1.	Material	34
4.2.	Métodos	34
4.2.1.	Dilatometria	34
4.2.2.	Tratamentos térmicos	35
4.2.3.	Preparação metalográfica.....	35
4.2.4.	Ensaio de dureza	36
4.2.5.	Caracterização microestrutural	36
4.2.6.	Difração de Raios X.....	36
4.2.7.	Normas ASTM A262 prática A/ASTM A763 prática W.	36
4.2.8.	Ensaio Eletroquímicos.....	37
4.2.9.	Potencial de Circuito aberto (OCP)	37

4.2.10.	Voltametria de varredura linear anódica.....	37
4.2.11.	Reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR).....	38
4.2.12.	Temperatura critica de pite	38
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1.	Dilatometria.....	40
5.2.	Definição dos parâmetros de têmpera	43
5.2.1.	Dureza	43
5.2.2.	OCP.....	45
5.2.3.	Caracterização quanto à corrosão intergranular.....	47
5.2.4.	Ensaio de corrosão por pite.....	50
5.2.5.	Caracterização microestrutural	59
5.3.	Definição dos parâmetros de revenimento	66
5.3.1.	Dureza	66
5.3.2.	OCP.....	68
5.3.3.	Caracterização quanto a corrosão intergranular.....	70
5.3.4.	Ensaio de corrosão por pite.....	72
5.3.5.	Caracterização microestrutural	74
5.4.	Comparação.....	78
5.4.1.	Dureza	78
5.4.2.	OCP.....	78
5.4.3.	Caracterização quanto a corrosão intergranular.....	79
5.4.4.	Ensaio de corrosão por pite e determinação da CPT	81
5.4.5.	Caracterização microestrutural	83
6.	CONclusões.....	86
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
8.	REFERÊNCIAS	88
Anexo I.....		101
Anexo II.....		105

1. INTRODUÇÃO

Com a revolução industrial, mecanismos e máquinas começaram a ser mais exigidos quanto à confiabilidade, a redução de paradas para manutenção, a redução da dimensão e massa, o aumento da produtividade, entre outros. Dada a importância das máquinas e mecanismos para a sociedade moderna, se faz necessário investimento em estudos abordando as mesmas e seus componentes. Dentre os inúmeros componentes, os rolamentos possuem alta complexidade devido aos altos esforços mecânicos e velocidades a que são expostos.

Na fabricação dos rolamentos é dada suma importância aos fatores geométricos e a relação das propriedades dos materiais utilizados na construção de seus elementos. Uma vez que a utilização contínua expõe os rolamentos a intempéries como: sobrecarga, contaminação por partículas sólidas, passagem de corrente elétrica, corrosão entre outras. Estas por sua vez acarretam em deterioração superficial dos elementos do rolamento. Este fato dá aos rolamentos posição crítica na perspectiva da manutenção. Com relação à corrosão, a aplicação de materiais resistentes à mesma é há tempos a forma mais usual para minimizá-la. Para isso, são aplicados aços inoxidáveis que conciliam boas resistências mecânica e à corrosão. Os aços inoxidáveis martensíticos são os que mais se adequam a aplicação em mancais de rolamentos, sendo assim os mais utilizados.

O aço inoxidável martensítico ABNT 440C é muito utilizado na fabricação de rolamentos mesmo tendo alguns fatores que o prejudicam, como o fenômeno da sensitização, que devido à grande quantidade de carbono, propicia a formação de carbonetos. Para isso, deve-se buscar formas para melhorar a resistência à corrosão, em que uma delas é por meio dos parâmetros de tratamento térmico, que se bem definidos garantem uma solubilização eficaz dos carbonetos no aço, mantendo os elementos de liga em solução na matriz do material. Com isso pode-se minimizar tanto a sensitização quanto a corrosão por pite.

O presente estudo teve como intuito avaliar a resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico ABNT440C utilizado em rolamentos, variando valores de tempo e temperatura dos tratamentos térmicos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

- Alcançar valores de máxima dureza e resistência à corrosão do aço ABNT 440C;
- Avaliar a dureza e a resistência à corrosão do aço ABNT 440C utilizado em rolamentos indicados para ambientes corrosivos;
- Comparar os resultados obtidos da condição de tratamento térmico proposta no trabalho com um rolamento fabricado com o aço ABNT 440C.

2.2. Objetivos específicos

- Propor uma mudança no tratamento térmico utilizado na fabricação de rolamentos;
- Avaliar o tratamento térmico onde se concilie alta dureza e melhor resistência à corrosão;
- Avaliar a resistência à corrosão dos aços ABNT 440C e do atualmente utilizado na fabricação de rolamentos resistente à corrosão, por meio de testes eletroquímicos laboratoriais.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Neste tópico foi realizada uma abordagem dos temas que embasam o trabalho, no intuito de contextualizar a origem do estudo. Temas envolvendo o rolamento, objeto alvo do estudo, foram explanados dando ênfase aos tratamentos térmicos que o mesmo é ou pode ser submetido. A problematização do estudo foi fundamentada na corrosão em rolamentos de aço inoxidável. Além disto, apresentam-se os principais tipos de corrosão em aços inoxidáveis e as análises realizadas em relação ao referido tema.

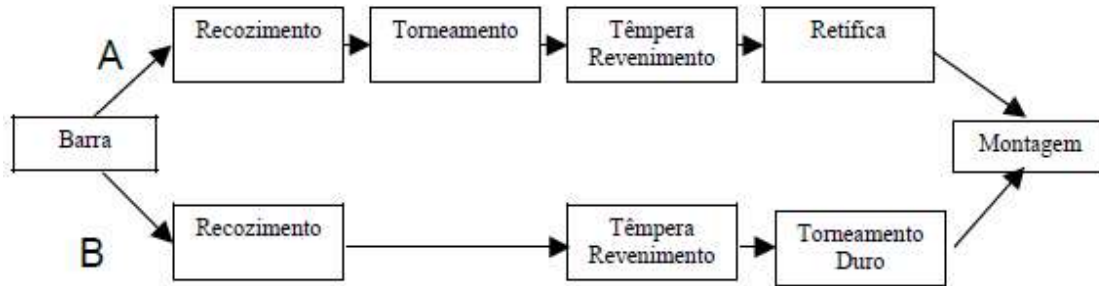
3.1. Rolamentos

Após a revolução industrial para suprir a necessidade de melhoria no desempenho e na realização de tarefas com maior rapidez e precisão, o uso dos rolamentos se tornou imprescindível. Hoje, se tem um grande número de rolamentos empregados desde equipamentos complexos até mesmo nos de maior simplicidade. Os rolamentos devem suprir uma grande variedade de necessidades e estão constantemente em evolução quanto à geometria, os materiais utilizados, ou até mesmo no processo de fabricação empregado. Tudo isto para que estes se adequem a uma maior quantidade de aplicações, sempre obedecendo às normas vigentes e almejando o melhor compromisso custo/desempenho. (STOUT; PINK, 1980 apud CHARITOPoulos et al., 2013).

O desempenho do rolamento está associado aos materiais a serem utilizados em cada componente e as limitações do material podem afetar diretamente o desempenho global deste (SHALASH; SCHIFFMANN, 2017). Normalmente, as capacidades exigidas nos rolamentos são a resistência ao desgaste e à fadiga e, para suprir estas necessidades aços cromo com alto teor de carbono eram utilizados. Mas, a necessidade de aplicação em locais de alta agressividade fez com que se buscassem materiais que conciliassem as exigências mecânicas da aplicação com a do meio. Para isto são utilizados aços inoxidáveis martensíticos, rápidos e cementados e até mesmo materiais cerâmico.

Para os aços especiais, por se tratar de materiais com alto valor de dureza a conformação é um dos pontos críticos do processo de fabricação, tendo em vista o alto desgaste de ferramentas de acordo com a técnica escolhida. Conforme mostrado na Figura 1, rotas diferentes de conformação (Convencional, A e Torneamento duro B) são avaliadas, na busca de alcançar o método mais eficaz (COSTA, 2007).

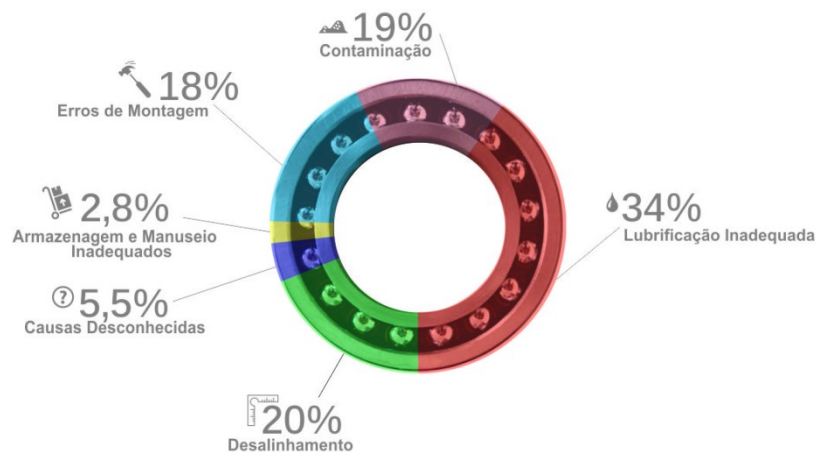
Figura 1. Fluxograma apresentando duas rotas dos processos de fabricação de rolamentos.



Fonte: COSTA, 2007.

Embora todos os cuidados sejam tomados na definição da rota de processamento, isto não exclui a ocorrência de falhas. Devido aos altos esforços em que os rolamentos são expostos, estes tomam posição de grande criticidade nos equipamentos, fazendo com que muitas vezes eles determinem a condição e a vida útil das máquinas. As falhas acontecem não por fragilidade dos rolamentos, mas devido ao aumento de cargas de trabalho, carga adicional resultante do desbalanceamento, desalinhamento, folga ou defeitos superficiais (rugosidade superficial, ondulação, contaminação e inclusões). A vida útil dos rolamentos também tem grande ligação com o ambiente, em que vários defeitos estão ligados à atmosfera de trabalho. O conhecimento prévio das possíveis causas de falhas é algo primordial para selecionar o meio de correção. Algumas das causas comuns para a ocorrência de falhas em rolamentos estão apresentadas na Figura 2. De acordo com a figura, nota-se que a lubrificação inadequada e a contaminação correspondem a mais da metade das falhas e estas alteram o meio em que o rolamento está exposto.

Figura 2. Principais causas de falhas em rolamentos.



Fonte: TELES, 2017.

A corrosão, que tem um causador de natureza mista (químico e elétrico), é totalmente influenciada pelo meio onde o rolamento está exposto conforme o meio variar sua forma e gerar defeitos superficiais de grandes extensões ou até mesmo imperceptíveis, como a corrosão por pite em rolamentos. Geralmente, a corrosão por pite apenas deixa a superfície dos componentes fosca, porém esta gera pequenos furos de grande profundidade que causam o enfraquecimento estrutural do componente, podendo levar a falhas catastróficas.

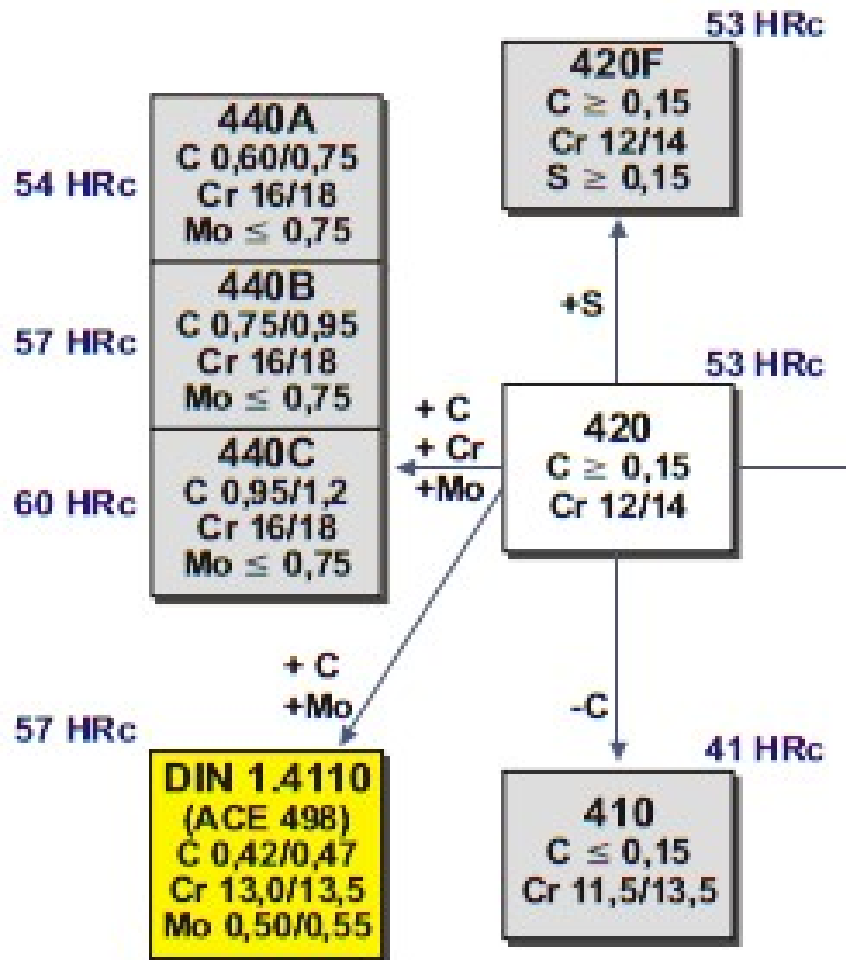
Dessa forma, os materiais aplicados nos rolamentos determinam, em grande parte, o desempenho e a confiabilidade dos mesmos e estes precisam oferecer uma excelente resistência química, térmica e à corrosão (NSK®, 2018). Um dos materiais geralmente utilizados na fabricação de rolamentos são os aços inoxidáveis martensíticos.

3.2. Aços Inoxidáveis Martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos combinam alta resistência mecânica e ao desgaste com uma moderada resistência à corrosão. Isto faz com que estes sejam aplicados nas mais diversas situações envolvendo aplicações na área médica, indústria química, petroquímica e em componentes mecânicos. A aplicabilidade dos aços inoxidáveis martensíticos varia conforme os elementos de liga utilizados na sua fabricação. Visto que, estes ao serem expostos aos processos de tratamento térmico modificam a microestrutura do material, modificando as propriedades do aço.

Essencialmente compostos por ferro, cromo e carbono, os aços inoxidáveis martensíticos são ferromagnéticos e endurecíveis por tratamentos térmicos. Elementos de liga são adicionados a estes, alterando assim as características obtidas no produto final. Devido aos altos teores de carbono, os aços da família ABNT 440 (tipos A, B e C) possuem grande resistência mecânica e maior dureza na têmpera. Além disso, os valores elevados de cromo e molibdênio garantem uma melhor resistência à corrosão, o que possibilita o emprego na fabricação de: facas, bisturis, agulhas, rotores, rolamentos, etc. (CHAWLA; GUPTA, 1995 apud BARBOSA, 2006; SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994). O tipo de elemento de liga adicionado e sua quantidade geram variações nos tipos de aços inoxidáveis martensíticos, Figura 3. Com relação aos aços aplicados na fabricação de componentes de rolamento, a etapa de tratamento térmico dos mesmos é uma das fases do processamento de maior importância, pois, é nela que são alcançados os altos valores de resistência mecânica destes aços. Novas metodologias de tratamento térmico são desenvolvidas na busca de aperfeiçoar o processo (IDAYAN; GNANAVELBABU; RAJKUMAR, 2014).

Figura 3. Composição e valores de dureza dos aços da família dos martensíticos.



Fonte: Adaptado de CARBÓ, 2001.

3.2.1. Tratamentos térmicos para os aços inoxidáveis martensíticos.

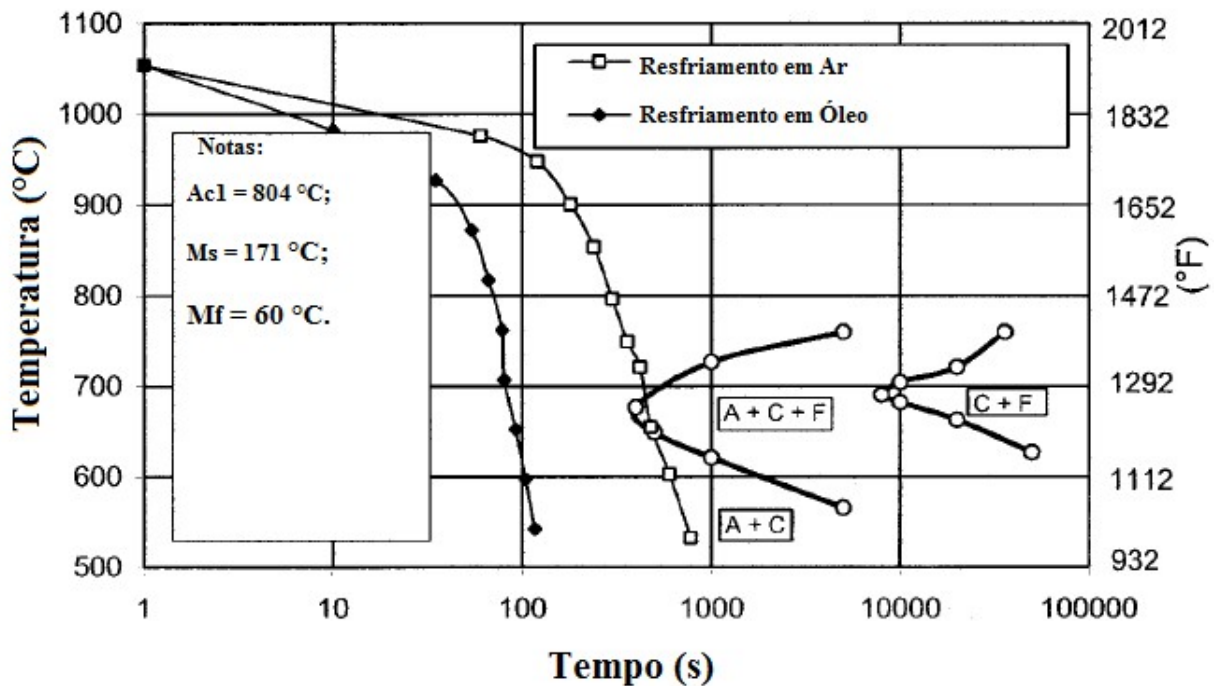
Os aços inoxidáveis martensíticos são utilizados em situações que requerem dureza, resistência mecânica e resistência ao desgaste, além da resistência à corrosão (GARRISON, 2001). O ganho de resistência mecânica nos aços martensíticos se deve aos tratamentos térmicos que são realizados no material (GARRISON; AMUDA, 2017). Estes tratamentos apresentam certo grau de complexidade metalúrgica devendo-se ter um controle metuculoso nos parâmetros (ISFAHANY; SAGHAFIAN; BORHANI, 2011). Alguns parâmetros que afetam as características finais do material são: a temperatura de aquecimento, as taxas de aquecimento e resfriamento e o tempo de permanência na temperatura de tratamento (ANDRÉS; CARUANA; ALVAREZ, 1998). Desta forma, é importante conhecer as temperaturas envolvidas, para estabelecer as melhores condições dos tratamentos térmicos de

têmpera e revenido, através dos valores das temperaturas de início (A_{c1}) e fim (A_{c3}) da transformação austenítica e das temperaturas de início (M_i) e de fim (M_f) da transformação martensítica (MARIANO et al., 2007). Estas temperaturas podem ser obtidas por meios das curvas TTT (transformação, tempo, temperatura) e TRC (resfriamento contínuo) do material. A curva TRC para o aço ABNT 440C é mostrada na Figura 4, onde tem-se as temperaturas A_{c1} , M_i e M_f . Nesta figura são mostradas duas curvas de resfriamento, uma ao ar e outra em óleo.

Para obtenção das propriedades mecânicas desejadas nos aços inoxidáveis martensíticos, o tratamento térmico aplicado é a têmpera. Uma das etapas desta é a formação de austenita no aço. Esse processo, austenitização, faz com que grande quantidade de elementos de liga seja solubilizada na matriz do material. A quantidade de elementos solubilizados varia com fatores como o tempo e temperatura de austenitização e taxa de resfriamento. A solubilização destes elementos por sua vez influencia diretamente em propriedades como resistência mecânica (devido a uma maior distorção da rede) e resistência à corrosão (estabilidade do filme passivo natural) (SHEASBY; WALZAK, 1983; SHEASBY; WALZAK, 1994).

Figura 4. Curva TRC do aço ABNT 440C.

As letras A, C e F correspondem às fases austenita, cementita e ferrita, respectivamente.



Fonte: Adaptado de SAVAS; WANG; EARTHMAN, 2003.

O tempo e a temperatura de austenitização também podem causar o crescimento de grão que afeta a temperatura de início da formação de martensita (GARCÍA-JUNCEDA et al., 2008; YANG; BADESHIA, 2009). Geralmente, a transformação martensítica não é completa, pois durante o resfriamento, a formação rápida das placas ou ripas de martensita faz com que pequenas áreas de austenita sejam circundadas e isoladas, estas recebem o nome de austenita retida. O aumento do teor de carbono do aço, diminui as temperaturas M_i e M_f , aumentando assim a tendência à formação de austenita retida como consequência da têmpera. A austenita retida pode ser transformada em martensita por meio de resfriamento sub-zero ou no tratamento de revenimento subsequente. Ao avaliar o desempenho mecânico dos aços temperados, a quantificação da fração de austenita retida é fundamental (FERREIRA; MODENESI; SANTOS, 2015).

Por fim, após todo tratamento térmico que objetiva a formação de martensita geralmente procede-se com o revenimento. Este tratamento altera a microestrutura e promove o alívio de tensões decorrentes da têmpera. Ele consiste no aquecimento do aço em temperaturas inferiores a A_{c1} , favorecendo assim a transformação da martensita resultante da têmpera (metaestável) em fases mais próximas do equilíbrio, e também da austenita retida em martensita (STROBEL; LIMA; MARIANO, 2007). Em alguns casos, ocorre a precipitação de carbonetos no revenido que aumentam a dureza, este fenômeno é denominado endurecimento secundário (EL HAKIM et al., 2015; YAN; CHEN; LI, 2018). A tenacidade no revenimento em determinadas faixas de temperaturas sofre redução expressiva devido à segregação de elementos nos contornos de grão. Este fenômeno é conhecido por fragilização de revenido, o resfriamento pós-revenido deve ser feito de forma cautelosa para minimizar a permanência em faixas de temperatura de fragilização (CHAKRABORTY et al., 2015). No resfriamento pós-revenimento pode ocorrer a transformação da austenita retida em martensita, exigindo novo revenimento (YANG; YU; WANG, 2006; HUANG; CHANG; HSIEH, 2017).

Durante o revenimento, o alto teor de carbono faz com que ocorra a precipitação de uma grande quantidade de carbonetos de cromo do tipo $Cr_{23}C_6$, estes muitas vezes são indesejados na estrutura. Pois praticamente a metade de cromo é retirada da solução sólida e disposta nos precipitados. Cada $Cr_{23}C_6$ precipitado possui, em peso, aproximadamente 95% de Cr. Como na condição recozido os aços martensíticos possuem grande quantidade destes carbonetos, os mesmos não resistem à corrosão atmosférica (não existe um mínimo de 10,50%p. de Cr na solução sólida) (CARBÓ, 2001).

Geralmente a microestrutura dos martensíticos após os tratamentos citados é formada por martensita revenida, austenita retida e carbonetos. Porém, casos de resfriamento fora de

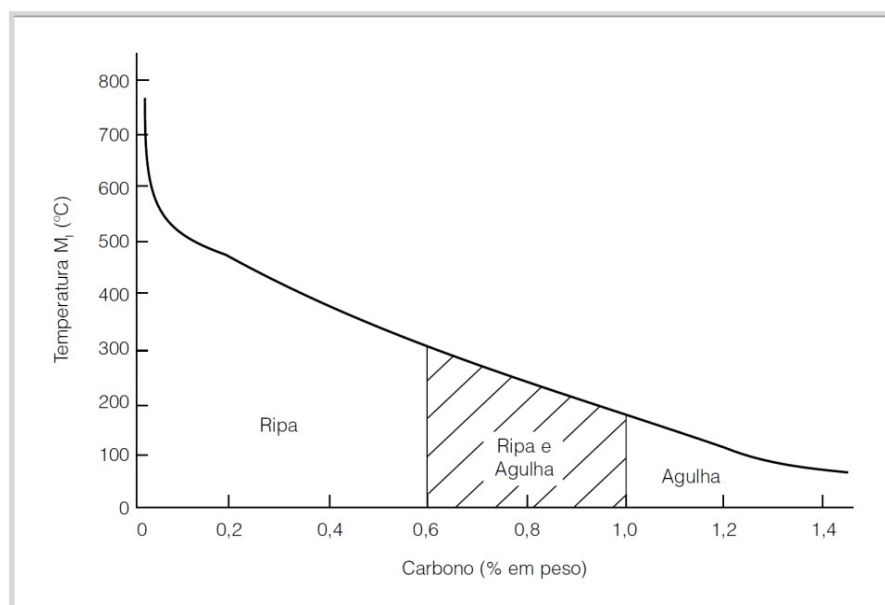
equilíbrio e variações composicionais podem levar à formação de fases intermetálicas, podendo estas serem nocivas às propriedades do aço, provocando uma distribuição heterogênea dos elementos de liga (ALVAREZ-ARMAS, 2009; BONOLLO; TIZIANI; FERRO, 2009).

3.2.2. Fases dos aços inoxidáveis martensíticos

Devido ao alto teor de carbono, os aços inoxidáveis martensíticos são vendidos pela indústria siderúrgica no estado recozido, com estrutura formada por carbonetos esferoidizados numa matriz ferrítica (CCC), esta de baixa dureza, alta ductilidade, mas também baixa resistência à corrosão (DUBEY; VADEKAR; CHAKRAVATRY, 1998). Mas quando endurecidos por meio de tratamento térmico tendem a apresentar estrutura martensítica (TCC). A estrutura final obtida nos inoxidáveis martensíticos geralmente é formada por uma base de martensita revenida e carbonetos e a quantidade destes últimos, pode aumentar com o aumento do teor de carbono. A martensita pode ter morfologia de ripas em aço de menor teor de carbono ou de agulhas em aços de alto teor de carbono, Figura 5.

No tratamento de revenimento o processo de difusão forma a martensita revenida, que é composta por ferrita e carbonetos. A fração e o tipo de carbonetos precipitados variam conforme o tempo e a faixa de temperatura de revenimento (LI; ZHANG; LIU, 2016; SAASTAMOINEN et al., 2018; ZHAO et al. 2018).

Figura 5. Temperatura de início de formação da martensita e morfologia da mesma em função do teor de carbono.



Fonte: SILVA, MEI, 2006.

O tipo e a quantidade dos elementos de liga utilizados no aço podem levar à precipitação de outras fases. A presença destas fases pode prejudicar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão dos materiais (LONDOÑO, 2001). A Tabela 1 mostra a estrutura cristalina, a faixa de temperatura de formação e a composição das fases mais comuns que podem se formar em todas as classes de aços inoxidáveis.

Tabela 1. Fases mais comuns que podem se formar nos aços inoxidáveis.

Fase (Formula Química)	Estrutura Cristalina	Faixa de Temperatura [°C]	Composição Química [%]				
			Fe	Cr	Ni	Mo	Outros
Ferrita (α)	CCC	-	54,5	27,9	8,4	2,9	0,05 N
Austenita (γ)	CFC	-	55,5	27,0	10,0	3,6	0,54 N
Austenita Secundaria (γ_2)	CFC	600-1000	56,8	25,3	11,2	2,4	0,19 N
Nitreto de cromo (Cr_2N)	trigonal	550-1000	4,6	85,5	-	4,8	5,1 V N
Nitreto de cromo (CrN)	CFC	550-1000	5,8	83,1	-	9,3	1,8 Mn N
π ($\text{Mo}_{13}\text{Fe}_7\text{N}_4$)	cúbica prim.	500-600	28,4	34,9	2,8	33,9	N
Carboneto (M_{23}C_6)	CFC	550-1000	35	60	2	3	C
Carboneto (M_7C_3)	ortorrômbico [Pnma]	950-1100	39,8	36,9	-	7,7	11,1 V 4,4 W
χ ($\text{Fe}_{18}\text{Cr}_6\text{Mo}_5$)	CCC	400-950	48,2	26,7	3,3	21,8	-
σ (FeCr)	tetragonal	650-1000	55	29	5	11	-
ε (rica em Cu)	CFC	400-650	-	-	-	-	Cu
G	cúbica [Fm3m]	300-500	16	25	26	16	14 Si
α' (α rica em cromo)	CCC	350-750	12	72	3	10	3 Si
R ($\text{Fe}_{28}\text{Cr}_{13}\text{Mo}_{12}$)	trigonal romboédrica hexagonal	550-800	44,8	25,6	-	27,8	1,8 Co
τ (Fe-Cr-Mo)	ortorrômbica	550-650	43,4	23,9	5,9	22,8	3,6 Mn
Laves (Fe_2Mo)	HCP	650-815	55	29	5	11	-

Fonte: Adaptado de: HWANG; LEE; LEE, 1998; LEE; KIN; KIMURA, 2003; LONDOÑO, 2001.

No presente trabalho avaliou-se os processos de têmpera e revenimento no aço ABNT 440C e baseado em sua composição, e nas temperaturas de tratamento térmico utilizadas as possíveis fases que este pode apresentar são:

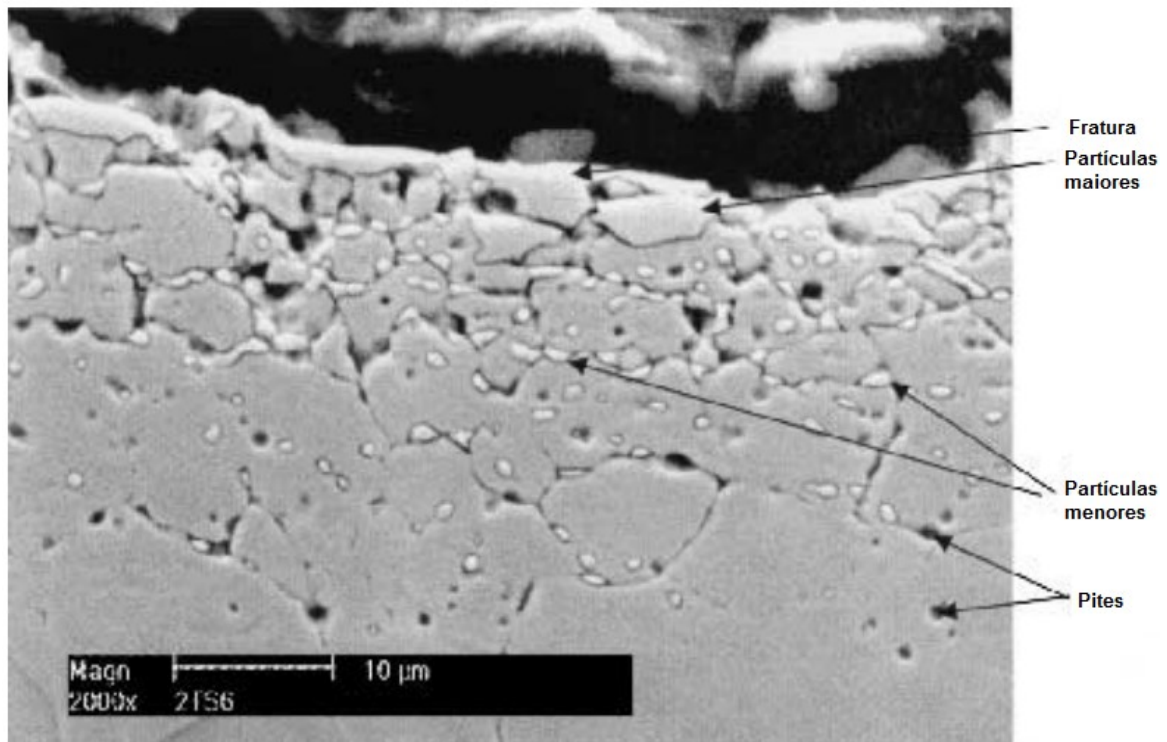
- carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 , que são encontrados de acordo com o teor de carbono das ligas. Carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ precipitam, preferencialmente em contornos de grão, na faixa de 500 a 950°C. Em aços contendo cromo e molibdênio, a composição do carboneto pode variar entre $Cr_{23}C_6$ e $Mo_2Fe_{21}C_6$. (BAKER; NUTTING, 1959; SOLOMON; DEVINE, 1982). A dissolução de partículas de cementita criam pontos nucleadores de carbonetos do tipo M_7C_3 (BEECH; WARRINGTON, 1966);
- ferrita delta (δ -Fe): ocorre quando há solidificação fora de equilíbrio e/ou variações composicionais (GESNOUIN et al., 2004). Esta é relacionada com a deterioração das propriedades de impacto dos materiais, devido à falta de coesão entre a ela e a matriz circundante (BASHU; SINGH; RAWAT, 1990; CARROUGE; BHADESHIA; WOOLLIN, 2004);
- fase Laves: pode apresentar composições variadas, Fe_2Mo , Fe_2W , $(Fe, Cr)_2(Mo, W)$, Fe_2Nb , Fe_2Ti . A precipitação desta acontece de forma lenta, devido à baixa mobilidade atômica do elemento silício, que juntamente com o molibdênio segrega em contornos de grão e se tornam zonas de nucleação da fase Laves (ISIK; KOSTKA; EGGELER, 2014);
- fase Chi (χ): é termodinamicamente instável, formada no contorno de grão serve como base para a formação da fase sigma (σ) sendo ela mais rica em molibdênio (Mo) que a σ . A presença desta reduz a tenacidade e a resistência à corrosão do aço (ESCRIBA et al., 2009 apud PAULRAJ; GARG, 2015);
- fase Sigma (σ): é considerada uma das mais prejudiciais às propriedades dos aços inoxidáveis, afetando por exemplo, propriedades mecânicas, resistência à corrosão e soldabilidade (HSIEH; WU, 2012). A precipitação da fase σ inicia-se nos contornos de grãos, principalmente nos pontos triplos de alta energia (HSIEH; WU, 2012; MARTINS; CASTELETTI, 2009), com uma morfologia arredondada. Mas quando ocorre a saturação dessas regiões, inicia a precipitação dessa fase intermetálica no interior dos grãos, com uma morfologia facetada.

Alguns precipitados intermetálicos se comportam em formato de “bandas” (Figura 7). Este fenômeno tem início durante a laminação subsequente à solidificação, onde precipitados interdendríticos tornam-se alongados e formam bandas alinhadas paralelamente à direção de laminação. Após o resfriamento, essas bandas de alto teor de elementos de liga e as bandas

adjacentes de elementos de baixa liga formam juntas bandas microestruturais dentro do material. Altos teores de Cr e Mo promovem a rejeição desses elementos às regiões interdendríticas durante o processo de solidificação (HAO et al., 2018). Observa-se o interior das “bandas” de precipitação uma redução significativa no tamanho do grão, isto se deve ao fato que os precipitados intermetálicos contêm o coalescimento dos grãos, assim impossibilitando o crescimento destes. As “bandas” de precipitação se interligam e tornam caminhos preferenciais para a propagação de trincas de corrosão sob tensão, e quando presentes na superfície a formação de pites de corrosão é favorecida como mostra a Figura 6 (AHLUWALIA 2007).

A formação de bandas de carbonetos ocorre devido à segregação de elementos de liga/fases na fundição, que seguida de uma grande deformação unidirecional leva à ruptura de carbonetos e seu alinhamento na direção de trabalho, resultando assim em bandas de carbonetos primários (MANWATKAR et al., 2017).

Figura 6. Fratura em banda de alta densidade de precipitados



Fonte: Adaptado de STAUFFER; KOSS; McKIRGAN, 2004.

3.3. Corrosão

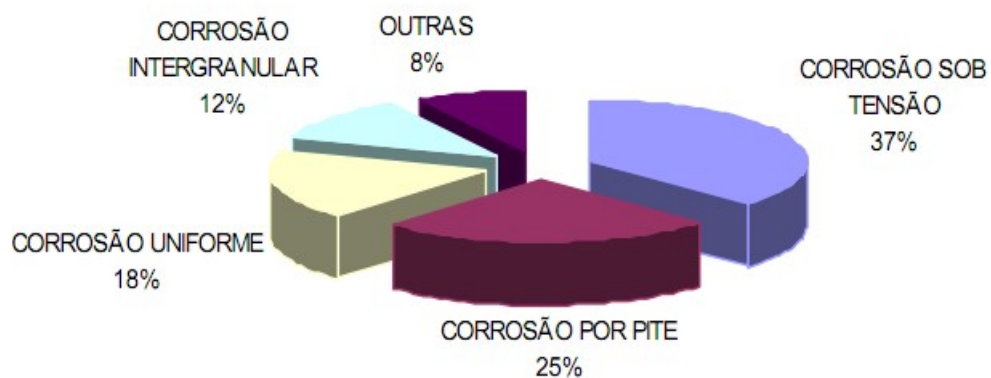
Os prejuízos econômicos causados pela corrosão atingem valores extremamente altos e podem enfraquecer as estruturas, tornando-as susceptíveis a acidentes. A *International Zinc Association* (IZA), com apoio da USP-SP levantou que no Brasil, 4% do PIB foi consumido pela corrosão em 2015 (ICZ, 2017). Atenções também são dadas à corrosão do ponto de vista ambiental. Onde no protocolo de Quioto, que entrou em vigor no ano de 2005, é proposta a proteção anti-corrosiva no âmbito das medidas preventivas para o controle da poluição mundial. (MARQUES, 2013).

Comumente associada aos metais, a corrosão se apresenta em diversas formas, dependendo do meio de exposição e da composição do material. Os métodos laboratoriais utilizados no presente trabalho para o estudo da resistência à corrosão do aço ABNT 440C foram de natureza eletroquímica. Assim, juntamente com a apresentação do tipo de ensaio foi realizada uma breve revisão das reações eletroquímicas que descrevem os processos de corrosão.

3.3.1. Formas de corrosão

O conhecimento das características das diferentes formas de corrosão é de suma importância para a análise do processo e sua eventual proteção. A classificação mais comum do tipo de corrosão é morfológica, onde configurações e aparência externa do material são levadas em consideração. Os principais tipos de corrosão que acontecem nos aços inoxidáveis em processos industriais químicos são mostrados na Figura 7. Dentre os tipos de corrosão, a corrosão intergranular e por pite foram avaliadas no presente trabalho e foi dada maior ênfase a elas.

Figura 7. Principais tipos de corrosão presentes em aços inoxidáveis em processos industriais químicos.



Fonte: ROBERGE, 2000.

- Corrosão uniforme:

A corrosão uniforme é a mais comum e facilmente controlável entre as formas de corrosão. Ela é caracterizada por uma camada visível de óxidos/hidróxidos pouco aderente em toda extensão do material. Geralmente é causada pela perda do sistema protetor formando pilhas de ação local ou aeração diferencial (GENTIL, 2011).

- Corrosão sob tensão (CST):

A corrosão sob tensão é dependente, principalmente, do material, da tensão e do meio no qual o material é exposto (JONES, 2003). Uma vez nucleada a trinca, esta pode se propagar em um curto espaço de tempo, sem corrosão substancial do metal envolvido (BROWN, 1981). Uma das explicações do mecanismo da CST relaciona a nucleação da trinca à

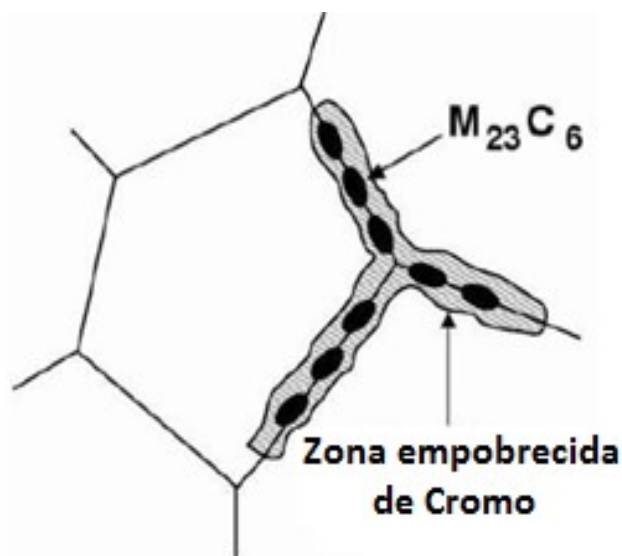
formação de pites e descontinuidade na camada protetora do metal (GALVELE, 1971 apud GENTIL, 2011).

- Corrosão Intergranular:

A corrosão intergranular acontece quando existe um caminho preferencial para a corrosão na região dos contornos de grão em ligas passiváveis. Tal caminho pode ser resultado de alterações na composição química em áreas específicas do material e é responsável por uma diferença na resistência à corrosão (BIRBILIS et al., 2012; CHEN et al., 2017; KIM et al., 2014; TAN et al., 2011). Os contornos de grão são regiões de desordem onde a nucleação de fases intermetálicas, durante tratamentos térmicos, é favorecida. Como resultado, ocorre um desequilíbrio na composição química e, conseqüentemente, uma variação da resistência à corrosão dos contornos de grãos em relação ao interior dos grãos.

Uma das precipitações em contornos de grão mais comuns nos aço inoxidáveis é a formação de carbonetos do tipo $Cr_{23}C_6$. Com a formação de carbonetos ricos em cromo, a área adjacente a eles fica deficiente nesse elemento e com isso a resistência à corrosão destas regiões diminui (DAHMEN; RAJENDRAN; LINDNER, 2015). Tal processo de formação do carboneto e empobrecimento de cromo em solução sólida é chamado de sensitização. A Figura 8 ilustra este mecanismo que é um dos mais aceitos na explicação da corrosão intergranular.

Figura 8. Representação esquemática do fenômeno de sensitização do aço devido à formação de carbonetos.



Fonte: Adaptado de LANDOLT, 2007.

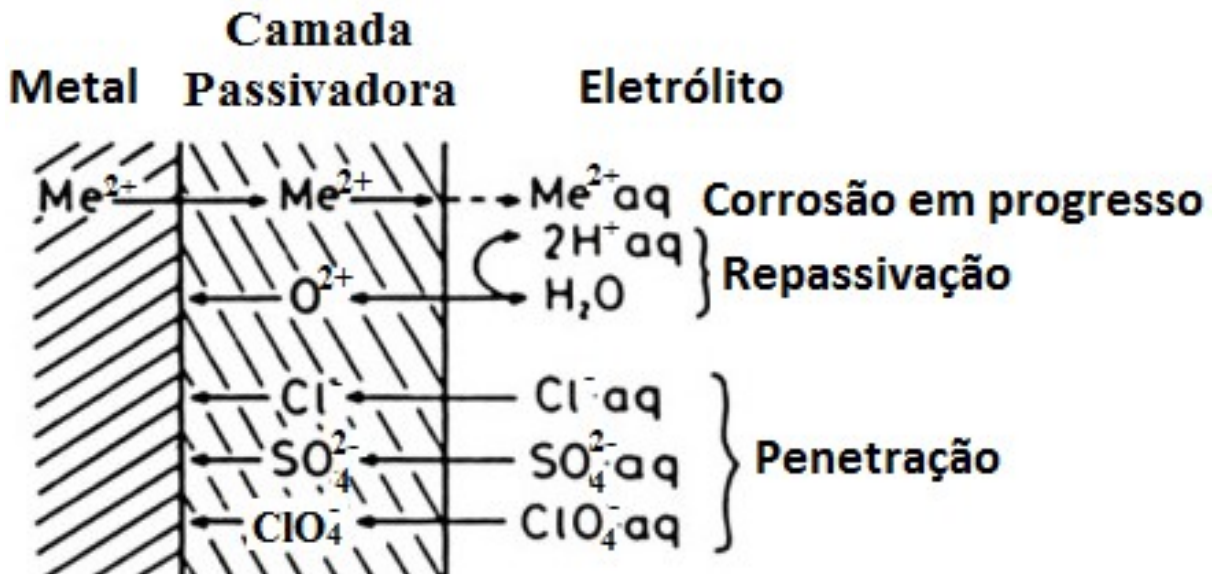
- Corrosão por pite:

A corrosão por pite é uma forma de corrosão localizada que se processa em pontos ou em pequenas áreas superficiais, porém com grande profundidade, geralmente maior que o seu diâmetro (GENTIL, 2011). A origem do pite está associada à perda da camada passivadora do material em uma pequena área. A perda da camada passivadora pode acontecer, de forma química ou mecânica. Essencialmente, todos os metais e ligas que passivam no ambiente de interesse podem sofrer corrosão por pite (KELLY, 2005). Estudos são realizados abordando a análise dos mecanismos de nucleação e crescimento dos pites (LI et al., 2018; WANG et al., 2009; ZHANG et al., 2015). Estes são de suma importância para o conhecimento do fenômeno e determinação de métodos preventivos. Três mecanismos foram propostos para a formação dos pites em ambientes contendo cloretos (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 2002): (i) o cloreto penetra no filme sem destruí-lo e após o mesmo atingir a interface metal-óxido ocorre a dissolução (MCCAFFERTY, 1998), (ii) motivada por ruptura mecânica do filme antes da dissolução (XU; WANG; PICKERING, 1993), e (iii) que defende o desgaste gradativo do filme até a exposição do metal (STREHBLOW et al., 1993).

Com relação ao primeiro mecanismo, a dissolução da camada passivadora na presença de cloretos, na verdade, pode ocorrer diante da presença de qualquer um dos haletos (F, Cl, Br e I). Porém devido a sua maior presença na atmosfera terrestre, o íon cloreto é o mais estudado (GENTIL, 2011). A camada passivadora é formada por uma camada de óxidos/hidróxidos com espessura entre 20-100 Å (BOHNI, 1987 apud SOLTIS, 2015) e que tem a capacidade de se refazer (repassivação) em ambientes oxidantes quando rompida. O rompimento desta, de forma química é causado por sua desestabilização devido à incorporação de íons, que levam a um aumento da condutividade iônica nestes. Isto favorece a penetração de íons, sendo assim o processo se classifica como autocatalítico. Os processos de repassivação, absorção e corrosão são mostrados na Figura 9.

A desestabilização da camada passiva pode ser influenciada pela presença de inclusões no aço, que podem gerar descontinuidades no filme passivo interagindo com íons cloreto. Isto leva à geração de um potencial eletroquímico heterogêneo, aumentando assim a reatividade química da impureza em relação à matriz, visto que inclusões geram pontos catódicos (FERREIRA et al., 2008). O aumento pontual da reatividade na superfície do material faz com que as reações aconteçam de forma preferencial nestes pontos. Assim, gerando condições para iniciar o desenvolvimento da corrosão por pites, que segue as etapas de: nucleação, formação do pite embrionário, a fase de pite metaestável e a fase de pite estável.

Figura 9. Interface metal/eletrólito e suas reações.

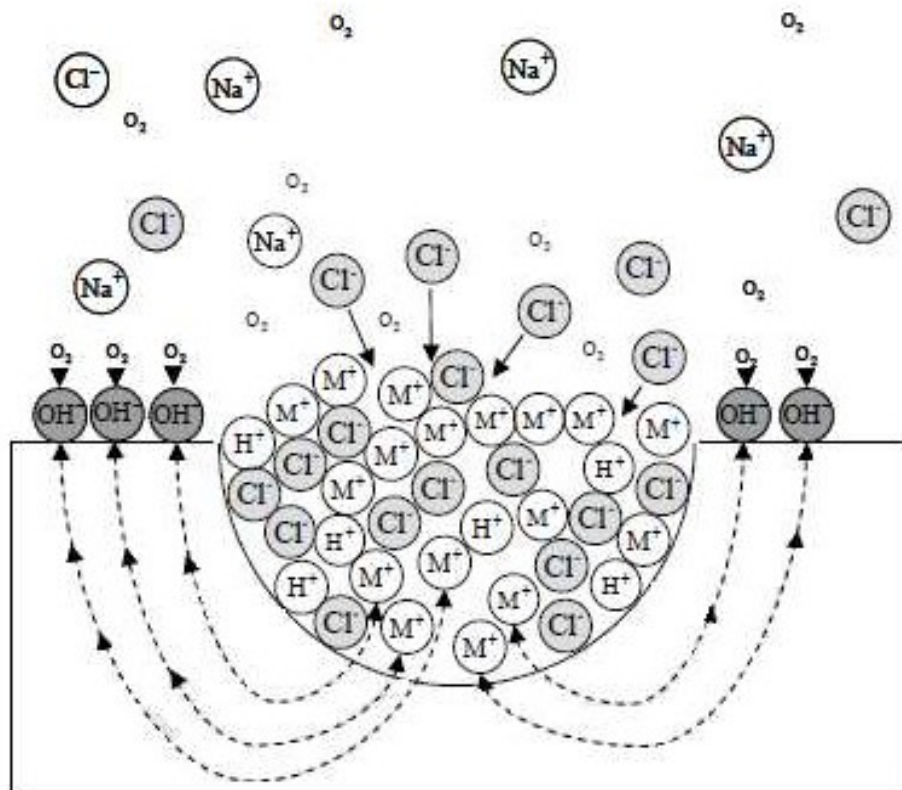


Fonte: BOHNI, 1987 apud SOLTIS, 2015

A nucleação do pite é caracterizada pela migração do íon cloreto da solução para a interface metal/filme passivo, e quando o íon cloreto desestabiliza o filme pode ocorrer a formação do pite embrionário. A fase do pite metaestável é caracterizada pela formação de células oclusas onde a corrente muitas vezes é insuficiente para rompê-lo e aumentar seu tamanho. Porém, quando os pites metaestáveis aumentam seu tamanho de forma a conseguir manter o processo auto-catalítico eles se tornam pites estáveis (BURSTEIN et al., 2004). A autocatálise do processo de formação de pites (Figura 10) é dada pela diferença eletroquímica do exterior para o interior do pite. Na área interior do pite acontecem as reações de oxidação do metal enquanto na área exterior ocorrem as reações de redução.

Com relação ao crescimento dos pites estáveis, este acontece de acordo com sua cinética, onde se podem destacar fatores como, por exemplo, a criação de áreas de aeração diferencial e a acidificação no interior do pite motivada pela dissolução metálica. Esta última aumenta ainda mais o processo de dissolução o que leva a formação de um ciclo de degradação (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994).

Figura 10. Representação esquemática do mecanismo auto-catalítico da geração de pite em meios contendo cloreto.



Fonte: FONTANA, 1987.

Na fase de crescimento, o pite assume diferentes morfologias o que torna importante determinar a extensão do mesmo, seja para previsão da vida útil ou em testes laboratoriais (ASTM G46/2018). Todas as fases da nucleação até o crescimento dos pites são dependentes de uma grande quantidade de fatores, o que torna este fenômeno de difícil predição. Porém a base do processo é a relação metal/ambiente, onde a corrosão de um dado material depende fortemente da presença de uma espécie agressiva no meio em que este é exposto. Por isso, a relação do metal com o meio corrosivo é constantemente estudada (ANDERKO; SRIDHAR; DUNN, 2004; FRANKEL, 1998; SZLARSKA-SMIALOWSKA, 1986).

3.3.2. Meios corrosivos

A forma em que a corrosão se comporta, é influenciada pelo ambiente no qual o material é exposto. Pois o ambiente é o meio por onde fluem os íons resultantes das reações catódicas e anódicas. Por isso ao projetar, especificar ou fabricar um componente de um dado material, deve se ater ao meio em que o mesmo será exposto. Os meios corrosivos são classificados

segundo a Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO, 2017), pelo eletrólito que o compõe. A agressividade do meio depende diretamente do tipo de íon presente, juntamente com sua concentração, temperatura, viscosidade, entre outros fatores.

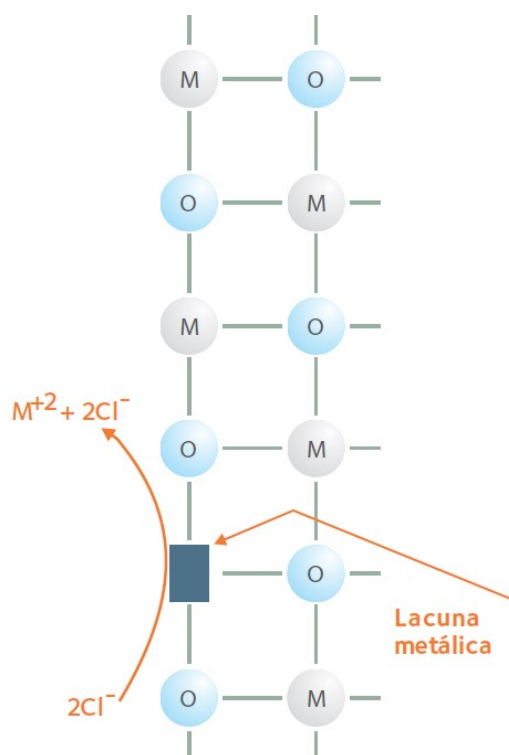
Meios que possam conter alguns íons halogênios em temperatura mediana podem apresentar corrosão em formas de pequenas e profundas rupturas superficiais (GUY, 1980; WAGNER; MAGALHÃES; CÂNDIDO, 1999). O ataque destes promove a formação de lacunas metálicas no filme passivo como pode ser observado na Figura 11 para o íon cloreto. A migração do metal base para as lacunas elimina estas últimas. As velocidades de criação e de eliminação de lacunas coordenam a cinética do processo. Quando a criação de lacunas predomina, o filme passivo perde coesão sofrendo formas de corrosão localizada como: por pites, em frestas e sob tensão (CARBÓ, 2008).

Nos meios ácidos, o comportamento do filme passivo pode variar dependendo da característica do ácido em questão. Nos meios contendo ácidos oxidantes é estimulada a formação do filme, assim a taxa de eliminação sobrepõe à de criação de lacunas. No entanto nos meios contendo ácidos redutores, a formação do filme é inibida e a taxa de criação sobrepõe à de eliminação de lacunas, formando assim lacunas de oxigênio no filme, como pode ser observado na Figura 12 (CARBÓ, 2008). Um ácido oxidante constantemente utilizado como eletrólito para ensaios de corrosão é o ácido sulfúrico. Este, quando concentrado é considerado um ácido oxidante, pois o ânion SO_4^{2-} se reduz causando a oxidação de metais cujos potenciais de eletrodo são maiores que zero.

Quando diluído em água o ácido sulfúrico é um ácido redutor e reage com os metais cujos E^0 (potencial de eletrodo) são negativos, formando sais dos metais (dissolvidos em solução aquosa) e gás hidrogênio (VOGEL, 1981). Isto explica o uso de soluções de ácidos diluídos em normas para ensaios de corrosão (ASTM G108 – 94:2015; ISO 12732:2006).

Alguns meios, embora aparentemente não demonstrem grande nocividade à vida útil dos materiais, quando avaliados a fundo, nota-se que estes geram as condições necessárias para o desenvolvimento da corrosão como, por exemplo, os lubrificantes. Estes são geralmente considerados como não corrosivos devido a sua baixa condutividade iônica e baixa solubilidade dos produtos de corrosão o que os tornam estáveis por um tempo maior.

Figura 11. Formação de lacunas metálicas na película passivante dos aços inoxidáveis em meios que contém cloretos.

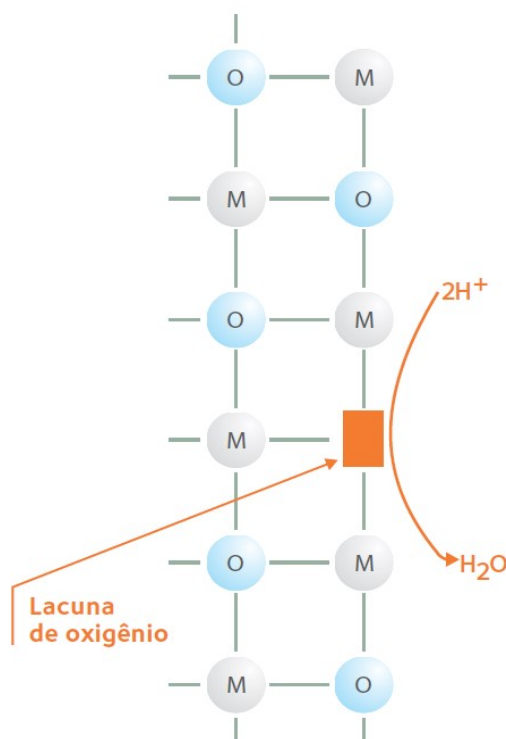


Fonte: CARBÓ, 2008.

Porém, intempéries ou até mesmo a ação do oxigênio com o tempo levam os lubrificantes a drásticas variações físico-químicas. A oxidação de lubrificantes leva à formação de materiais de baixo peso molecular, tais como aldeídos, cetonas, ácidos e alcoóis, o que gera uma condição necessária à corrosão (MOUSAVI et al., 2006). Devido à baixa condutividade, a realização de medidas eletroquímicas utilizando óleos lubrificantes como eletrólito é dificultada devido à queda ôhmica. Uma solução já relatada na literatura é o uso da técnica de EIE (espectroscopia de impedância eletroquímica) para caracterização de óleos lubrificantes (LVOVICH; SMIECHOWSKI, 2006). Os meios de ensaio devem ser selecionados para simular no material uma situação semelhante ao real, isto quando avaliações em ambiente de trabalho não são possíveis (CRAMER; JONES, 2005).

Em meios contendo enxofre, há uma tendência das camadas de óxido interno sejam menos enriquecidas em óxido de cromo sendo desta forma mais finas, e as camadas de hidróxido sejam mais espessas (COSTA; MARCUS, 1993).

Figura 12. Formação de lacunas de oxigênio na película passivante dos aços inoxidáveis em meios ácidos redutores.



Fonte: CARBÓ, 2008.

3.3.3. Ensaio e análises

Para que a corrosão ocorra, a formação de uma célula de corrosão é essencial, esta pode ser de natureza galvânica, de concentração, de diferença de temperatura ou eletrolítica. Ao ser imerso em um meio, diversas reações são desencadeadas de forma simultânea em um eletrodo e, a interface entre os condutores metálico e iônico é estabelecida (polarização). Estas que dependem tanto da natureza do material quanto do eletrólito em análise possuem um potencial próprio, e a junção destes potenciais gera um potencial misto (conforme o modelo de corrosão de WAGNER e TRAUD, 1924).

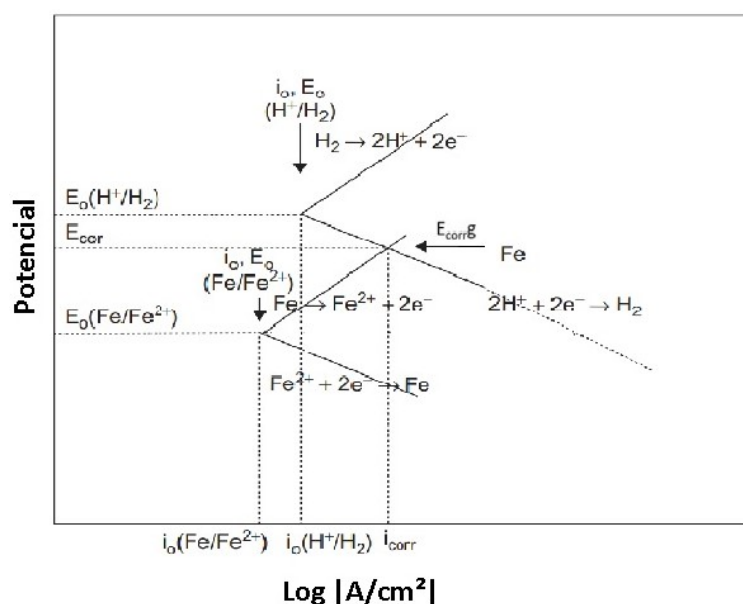
A Figura 13 mostra os diagramas de polarização do ferro na presença do próton hidrogênio (H^+). Nesta é apresentada a reação de redução do hidrogênio e a reação de dissolução do ferro. Na reação de dissolução do metal, elétrons são liberados, mas estes devem ser removidos para a continuidade da reação. Caso não haja o consumo dos elétrons, a reação para e o sistema tende ao equilíbrio. Já na reação de redução do hidrogênio, elétrons são consumidos. Assim se esta reação utilizar os elétrons liberados pela reação de dissolução do metal, as reações terão prosseguimento. Desta forma a dissolução do metal ocorre

simultaneamente à evolução de hidrogênio. Para que esta condição de simultaneidade seja satisfeita, é necessário que a quantidade de elétrons liberada (carga elétrica transferida por unidade de tempo) por uma reação seja igual a quantidade de elétrons consumida (carga elétrica absorvida por unidade de tempo) em outra. Isto somente se faz possível quando a densidade de corrente anódica da dissolução do metal for igual à densidade de corrente catódica da redução do hidrogênio. Ou seja, na intersecção da curva anódica do metal com a curva catódica do hidrogênio, i_{cor} . A densidade de corrente obtida ocorre em um potencial intermediário aos potenciais de equilíbrio das duas reações envolvidas. Este é considerado o potencial misto, ou nas análises de corrosão o potencial de corrosão, E_{cor} .

Ao ser alcançado o equilíbrio, são geradas duas camadas com cargas opostas na superfície do material. Desta forma, é gerado um campo de forças que impede a aproximação de novos íons à superfície do eletrodo além de certa distância (alguns poucos nanômetros devido ao pequeno tamanho dos íons), o que garante ainda mais a estabilidade do sistema (RAIJ, 1986).

A existência de duas camadas ocorre, primeiramente, pela migração e adsorção de cátions na superfície do eletrodo devido às forças eletrostáticas. A primeira camada é formada por íons imóveis compactados e imersos na superfície do eletrodo, não havendo taxas livres dentro desta camada (Camada de Stern). A segunda camada é formada por íons móveis que sofrem influência tanto de forças eletrostáticas quanto de difusão (Camada Difusa). Estas duas camadas são ilustradas na Figura 14 (WANG; PILON, 2012).

Figura 13. Curva teórica do potencial de eletrodo misto para o ferro e o hidrogênio descrito pela Equação de Wagner-Traud.



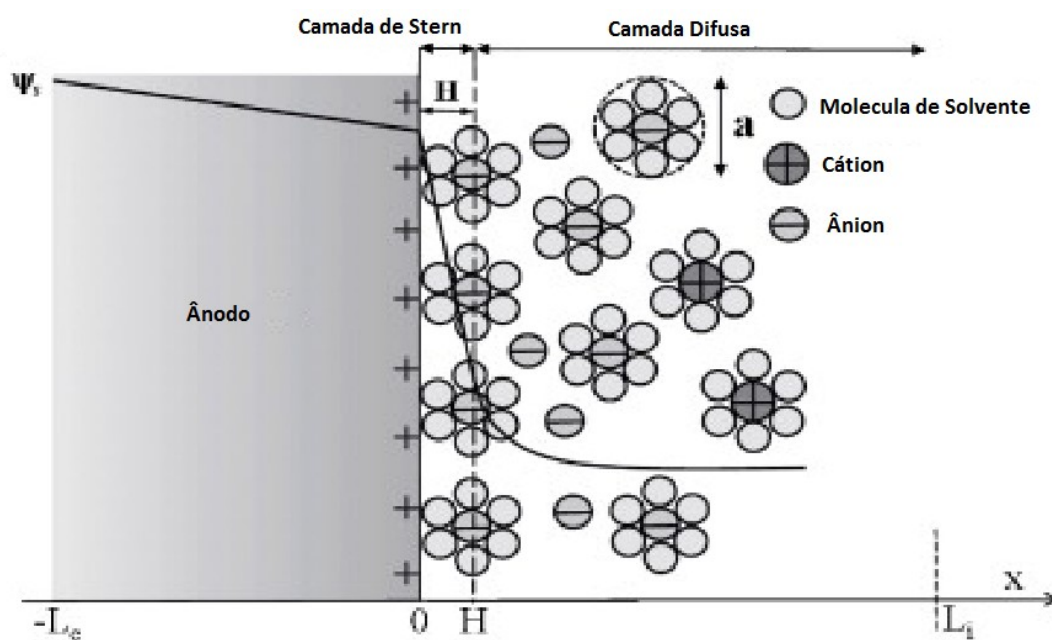
Fonte: Adaptado de, POPOV; KUMARAGURU, 2012.

A concentração do meio eletrolítico é um dos principais fatores responsável pela redução da dupla camada. Assim em meios mais concentrados, modelos mais simplificados para descrever a interface podem ser adotados, muitas vezes podendo ser negligenciados os efeitos da corrente capacitiva (carregamento de camada dupla) (AGOSTINHO et al., 2004). Esta é uma das componentes de corrente gerada no processo, sendo a outra componente a corrente faradáica (reação de oxiredução da espécie em estudo no eletrodo) (GUAN; YU; CHEN, 2016).

A corrente faradáica é dependente do transporte de massa por difusão e da transferência de carga. O transporte de massa é o responsável pela velocidade na qual as espécies se movem da solução para a superfície do eletrodo; e a transferência de carga está relacionada com a velocidade na qual os elétrons são transferidos do eletrodo para a espécie em solução e vice-versa (BARD; FAULKNER, 2001).

Os componentes principais que determinam as reações que ocorrem no eletrodo são: a transferência difusional de massa da solução para a superfície do eletrodo (movimentação espontânea da espécie química devido à formação de um gradiente de concentração) e a transferência heterogênea de carga entre a solução e o eletrodo (PACHECO et al., 2013).

Figura 14. Representação esquemática da estrutura de dupla camada.



Fonte: Adaptado de, WANG; PILON, 2012.

O transporte de massa pode acontecer por migração, convecção e difusão. Em voltametria, as condições experimentais são ajustadas para que os transportes por migração (movimento de íons através da solução causada pela atração ou repulsão entre as espécies iônicas em solução e o eletrodo de trabalho) e convecção (movimentação das espécies causadas por perturbação mecânica do fluxo da solução) sejam minimizados (PACHECO, 2004). No caso da migração, o uso de excesso de eletrólito não reativo na solução ou eletrólito suporte (concentração de 50 a 100 vezes maior que a concentração da espécie eletroativa de interesse) impede a formação de um campo elétrico devido ao gradiente de cargas. Já o transporte convectivo é minimizado cessando o distúrbio mecânico da solução (PACHECO et al., 2013).

Ao utilizar técnicas de voltametria em uma análise prática de corrosão um dos primeiros passos é consultar a tabela dos potenciais de eletrodo relativos do metal e um diagrama de Pourbaix (correspondente a uma representação gráfica das possíveis fases de equilíbrio estáveis de um sistema eletroquímico). Estes potenciais são bem definidos pela eletroquímica fundamental, bem como os potenciais de circuito aberto desses metais em várias soluções corrosivas (JEGDIC; DRAZIC; POPIC, 2008).

A eletroquímica mediante os avanços tecnológicos evoluiu de forma expressiva, isto auxiliada pela modernização da instrumentação eletrônica e o desenvolvimento de novas teorias (FERNANDES et al., 2015). Um grande número de técnicas com base nos princípios da eletroquímica citados são utilizadas para a análise do comportamento dos materiais com relação à corrosão. Estes ensaios propiciam uma análise mais aprofundada dos mecanismos de corrosão, identificando os pontos críticos que auxiliam na decisão de quais medidas devem ser tomadas para minimizar a corrosão. O uso de técnicas eletroquímicas para estudo da corrosão é de grande importância visto que sua versatilidade e aplicabilidade na análise do comportamento de um metal ou liga, diante ambientes mais ou menos agressivos (FONSECA; PROENÇA; CAPELO, 2015). No presente trabalho foram utilizados testes laboratoriais eletroquímicos para o estudo das formas de corrosão intergranular e por pite.

3.3.4. ASTM A262 prática A/ ASTM A763 prática W

Alguns ensaios para avaliar a suscetibilidade à corrosão intergranular em aços inoxidáveis são baseados na dissolução anódica das áreas com baixa resistência à corrosão do material. A prática A da Norma ASTM A262 e a prática W da Norma ASTM A763 são ensaios de avaliação da corrosão intergranular para os aços austeníticos e ferríticos, respectivamente.

Nestes ensaios, a amostra é ligada ao polo positivo de uma fonte de tensão e um metal inerte ligado ao polo negativo, isso com uma corrente e tempo definidos.

O aparecimento das áreas de menor resistência à corrosão é motivado pela precipitação de fases, que devido a difusividade de elementos de liga passivares gera ao seu redor zonas empobrecidas destes. Estas áreas se tornam assim mais susceptíveis à corrosão. A dissolução destas áreas leva ao desprendimento das fases gerando vazios na superfície da amostra. Estes ensaios são baseados na análise e classificação dos vazios gerados após o ensaio.

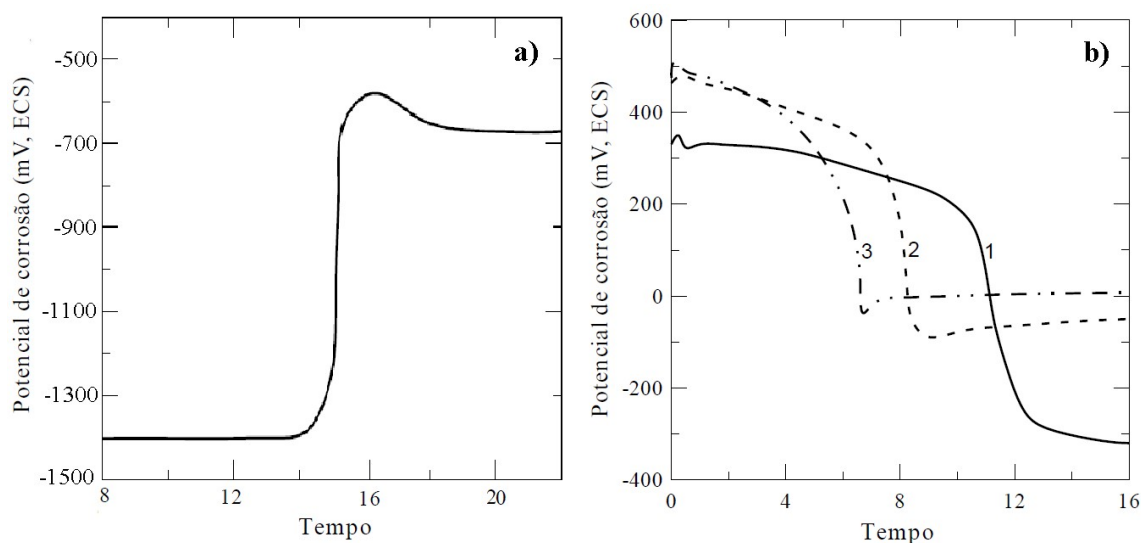
3.3.4.1. Potencial de circuito aberto (OCP – *Open Circuit Potential*)

Outra técnica eletroquímica é o método da evolução de potencial do eletrodo, conhecido como curva de estabilização de potencial de circuito aberto. O OCP qual acompanha a variação do potencial na interface metal/solução com o tempo. Por não existirem recursos práticos para medir o potencial absoluto de um eletrodo, a medida é feita em relação a um eletrodo de potencial conhecido (eletrodo de referência), obtendo assim uma curva de potencial por tempo. Vale ressaltar que nesta técnica não é aplicada a polarização forçada do eletrodo, ou seja, os sinais gerados são livres de perturbações externas, registrando somente os sinais devido a reações espontâneas na interface de corrosão (BERTHOMÉ; MALKI; BAROUX, 2006).

Variações acentuadas são observadas no potencial de circuito aberto com a variação do tempo, estas são correlacionadas com os fenômenos que acontecem na superfície devido às reações. Estes são: a dissolução e formação da película de óxido e a variação da área anodicamente ativa (WOLYNEC, 2003). Casos em que o OCP tende a valores positivos com o tempo indica a formação de uma nova interface menos reativa no meio, tornando assim o metal mais passivo, Figura 15a. Por outro lado, se o potencial decresce é uma indicação de que o metal está submetido a um processo de dissolução redutiva como ilustrado na Figura 15b.

Como a curva de estabilização de potencial de circuito aberto é uma análise preliminar, devem ser estabelecidos critérios de estabilização do potencial (variação mínima/unidade de tempo) para que informações como o potencial e o tempo de estabilização sejam extraídas de forma padronizada.

Figura 15. Variação do potencial de corrosão (circuito aberto) conforme a reação na qual é exposto o sistema: (a) formação da película de óxido e (b) dissolução da película de óxido.



Fonte: WOLYNEC, 2003.

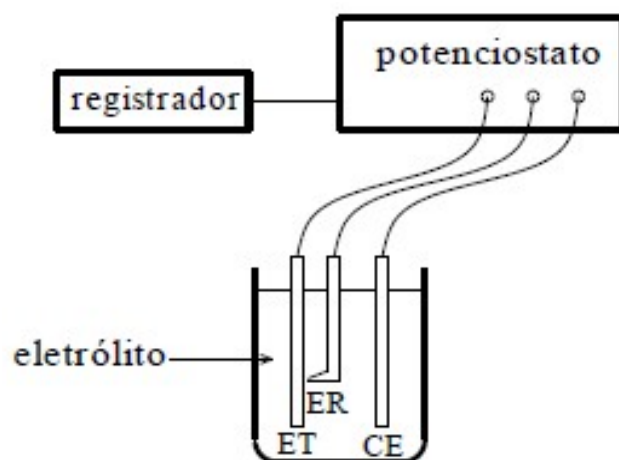
3.3.5. Voltametria

A voltametria é uma técnica eletroanalítica baseada em análises da resposta do sistema ante a aplicação de uma perturbação ou variação do potencial sobre este (FERNANDES et al., 2015). Esta técnica depende da forma de aplicação do potencial, o qual altera a sensibilidade dos dados mensurados e as reações induzidas pelo potencial. As células eletroquímicas utilizadas em voltametria podem ser compostas por dois, três ou até mesmo quatro eletrodos. Porém, para fins analíticos as mais utilizadas são as de três eletrodos.

A polarização em células de dois eletrodos apresenta alguns inconvenientes, pois a corrente resultante da varredura percorre o eletrodo de referência podendo variar o potencial do mesmo. Para sanar esta limitação, sistemas com três eletrodos como apresentado na Figura 16 são mais frequentemente empregados. O sistema é feito de forma que a corrente passe entre o eletrodo de trabalho (ET) e o auxiliar (contra eletrodo, CE), evitando que ocorram distúrbios no eletrodo de referência (ER) (PACHECO et al., 2013).

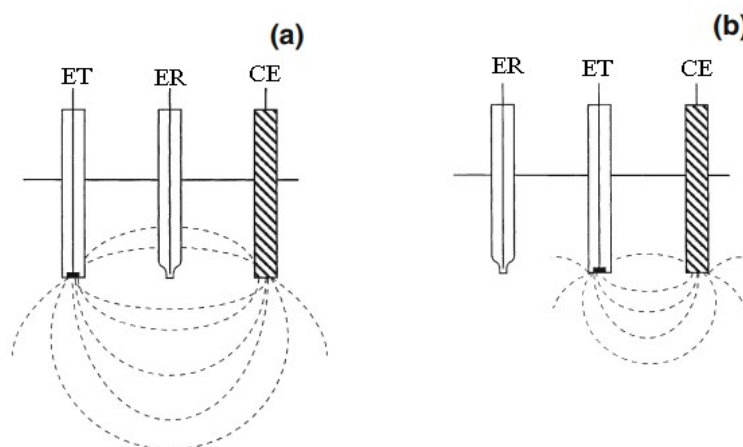
A separação entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, bem como a geometria da célula, tem um efeito considerável na queda de resistência do eletrólito, onde é indicado que se tenha um menor caminho entre os dois eletrodos citados. O posicionamento do eletrodo de referência no caminho da corrente também pode gerar distorções na medida. A Figura 17 mostra duas formas de disposição dos eletrodos em uma célula eletrolítica, sendo a condição apresentada na Figura 17b preferível quando comparada em relação à Figura 17a.

Figura 16. Arranjo esquemático célula eletrolítica de três eletrodos para ensaios de polarização. ET – Eletrodo de trabalho, ER – Eletrodo de referencia e CE – Contra eletrodo.



Fonte: WOLYNEC, 2003.

Figura 17. Possíveis disposições dos eletrodos em células voltamétricas: (a) não indicado e (b) indicado. ET – Eletrodo de trabalho, ER – Eletrodo de referencia e CE – Contra eletrodo.

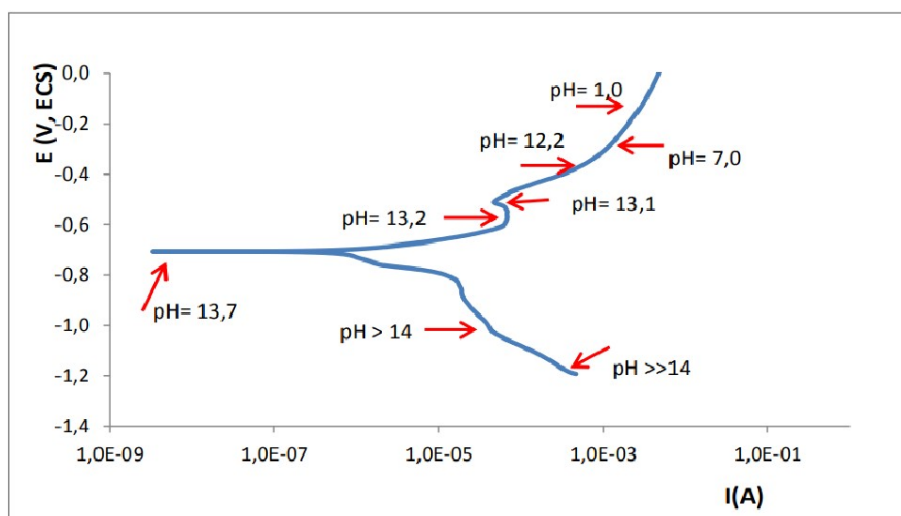


Fonte: MARKEN; NEUDECK; BOND, 2010.

3.3.5.1. Voltametria de varredura linear anódica

Na voltametria de varredura linear anódica, o material é exposto a valores crescentes de potencial. O ensaio inicia em um potencial de aproximadamente 200 mV abaixo do potencial de circuito aberto e a faixa de varredura depende da reatividade do material com o meio. Devido às diversas reações que acontecem de forma simultânea no sistema, o mesmo pode passar por uma queda expressiva no pH, conforme exemplificado na Figura 18 (PANOSSIAN et al., 2014).

Figura 18. Curva de polarização de aços inoxidáveis avaliando a variação do pH no ensaio. Aço-carbono AISI 1008 em solução de 0,05 mol/L de NaCl aerada



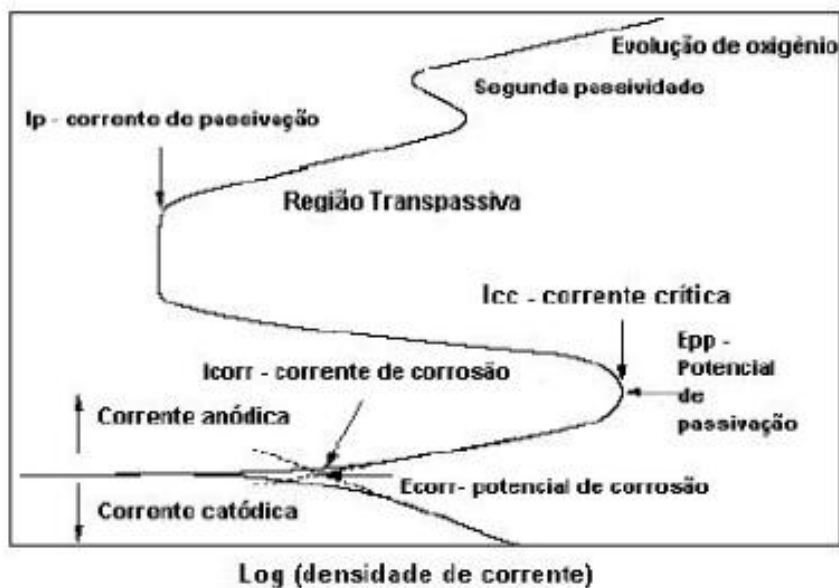
Fonte: Adaptado de PANOSSIAN et al., 2014.

Ao iniciar, a curva apresenta um ramo catódico, onde a corrente tende a valores menores, esta fase é regida pelas reações catódicas do sistema, ou seja, a corrente catódica é muito maior que a corrente anódica ($I_c \gg I_a$). Com o aumento do potencial aplicado, a curva tem uma mudança na direção, tendendo para o potencial de equilíbrio do sistema (E_{cor}). A partir deste, tem início a parte anódica da curva, onde a corrente tende a valores maiores, indicando predomínio das reações anódicas ($I_a \gg I_c$), havendo dissolução anódica ativa do metal (corrosão). A partir deste ponto, produtos de corrosão (óxidos/hidróxidos) são formados devido ao processo de dissolução, no caso de produtos solúveis, a corrente cresce continuamente, pois estes permitem que a solução entre em contato com o metal.

Alguns materiais tendem a formar como produto, finas camadas de óxidos mais estáveis (passivação), devido à presença de elementos passivantes em sua liga. O potencial que caracteriza o início deste fenômeno é denominado Potencial de Flade (E_{Flade}), este é caracterizado pelo fim da dissolução anódica, indicado pela corrente de ativação (corrente crítica). O valor de corrente do sistema se mantém praticamente constante com o aumento do potencial (região anódica passiva). Em um dado momento, a corrente volta a crescer rapidamente devido a reações como dissolução do filme passivo, oxidação da água ou outro fenômeno específico. Dependendo do meio em que o material é exposto, como meio que contém haletos, a dissolução do filme pode se comportar de forma localizada, caracterizando assim as formas de corrosão por pite e/ou por frestas. O potencial de corrosão localizada, bem como sua corrente, é normalmente definido pelo ponto de intersecção da reta definida pela

curva antes do aumento brusco da densidade de corrente com a reta definida pela curva após esse aumento, E_{trans} (WOLYNEC, 2003). A curva característica indicando os pontos críticos são mostrados na Figura 19.

Figura 19. Curvas de polarização potenciodinâmica hipotética para um sistema que apresenta passivação com as regiões anódica e catódica.



Fonte: LIMA, 2007.

Outro parâmetro que pode ser mensurado é o potencial de carga zero ($E_{CargaZero}$), que, é o potencial no qual se dá início a adsorção de ânions prejudiciais à camada passivadora (KRUGER e HARDMAN, 1982; KRUGER e RHYNE, 1982). A relação entre do $E_{CargaZero}$ subtraído do E_{Cor} , é estudada e correlacionada com as forças eletrostáticas superficiais, onde, quando o potencial de eletrodo do metal é maior do que o $E_{CargaZero}$, os ânions adsorvem preferencialmente no metal devido às forças eletrostáticas. Porém, quando o potencial de eletrodo do metal é menor do que o $E_{CargaZero}$, os cátions tendem a adsorver preferencialmente (SASTRI, 2011). Com relação à adsorção dos ânions, o tamanho do mesmo também irá influenciar. Por exemplo, devido ao pequeno diâmetro do íon cloreto, este é capaz de penetrar com rapidez na rede de óxidos de materiais como Al, Cu, Fe, Ni e suas ligas, o que leva a um aumento da condutividade iônica do filme acelerando o processo de rompimento do mesmo (SOLTIS, 2015). A natureza da superfície, bem como a sua estrutura molecular também afetam a adsorção de íons (TAMMAM, 2016), sendo assim, o $E_{CargaZero}$ pode mensurar a estabilidade do filme passivador nos aços. Com base nisto, o mecanismo de corrosão

localizada por meio da adsorção de ânions só ocorre em potenciais acima do potencial de carga zero. Sendo o E_{Pite} é o potencial onde os pites formados são considerados estáveis (FRANKEL, 1998), quando correlacionados o $E_{\text{Carga zero}}$ e o E_{Pite} , quanto maior a diferença entre eles, maior a capacidade do material de reestabelecer sua camada passiva, sendo assim maior a estabilidade do filme. O período entre estes dois valores é governado por fenômenos de formação de pites metaestáveis e repassivação, que muitas vezes geram um comportamento semelhante a ruídos na curva (BURSTEIN et al., 2004).

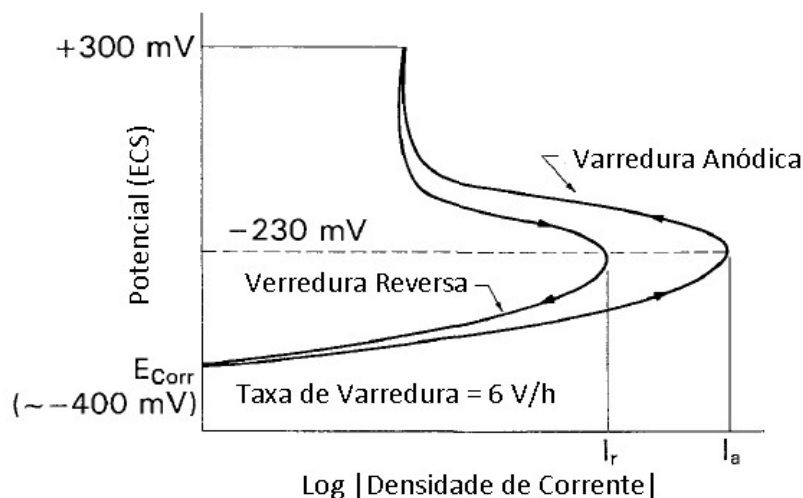
Ao iniciar os ensaios deve-se alertar para o fenômeno que se objetiva mensurar nos mesmos, para que as devidas precauções sejam tomadas em sua preparação. No caso de ensaios eletroquímicos para resistência à corrosão localizada o principal problema associado é a montagem da amostra. Visto a dificuldade de montar uma amostra com um contato elétrico isolado e uma área de superfície exposta controlada sem introduzir frestas (no caso de análise da corrosão por pites). A existência de frestas na montagem da amostra leva a uma subestimação da resistência da amostra à corrosão por pite, pois a corrosão por fresta ocorre em potenciais mais baixos do que a por pite (KELLY, 2005).

3.3.5.2. Reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (*double loop electrochemical potentiodynamic reactivation* - DL-EPR).

O ensaio teste de ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica é um tipo de voltametria cíclica, onde o material inicialmente é exposto a uma polarização anódica, porém, a varredura é invertida ao atingir a região anódica passiva, retornando ao potencial de circuito aberto. Assim, um ciclo de duplo laço é obtido, característica que dá nome ao ensaio DL-EPR. A Figura 20 mostra uma curva típica do ensaio. A varredura anódica dissolve a superfície a ser ensaiada normalizando o acabamento superficial e retirando possíveis inclusões (MAJIDI; STREICHER, 1984).

Após a dissolução anódica, o filme tende a voltar a se formar resultando no pico de corrente anódica, I_a . Porém, neste ensaio é comum a adição de depassivantes que evitam que o filme passivante se estabeleça por completo. Assim na varredura reversa, zonas com uma menor quantidade de cromo na composição que tendem por natureza a formar um filme menos estável, têm o seu filme de óxidos dissolvido por meio da dissolução redutiva (reação entre o hidrogênio formado na reação catódica e o oxigênio do filme de óxidos passivo). Esta reação irá fornecer um pico de corrente nesta varredura, a corrente de reativação, I_r .

Figura 20. Dados de potencial em função da densidade de corrente para o ensaio EPR de laço duplo.



Fonte: MAJIDI; STREICHER, 1984.

O controle das condições de operação do ensaio como: concentração do depassivador; temperatura do eletrólito; limites e taxa de varredura de potencial, são essenciais para a obtenção de resultados significantes (AMADOU; BRAHAM; SIDHOM, 2004). Desta forma o aumento do pico de corrente catódica é reflexo do aumento da atividade, a qual é associada ao aumento da fração de área com filme de óxidos instáveis. A relação entre o pico de reativação e o pico de ativação (I_r/I_a) indica o grau de sensitização.

A classificação do material quanto ao grau de sensitização (GS) é normatizada (ASTM G108-94, 2015; ISO 12732:2006) da seguinte forma: quando a relação I_r/I_a for menor que 0,01, o aço é classificado como não sensitizado; para valores de I_r/I_a entre 0,01 e 0,05 é classificado como moderadamente sensitizado; e acima de 0,05 o aço é considerado sensitizado.

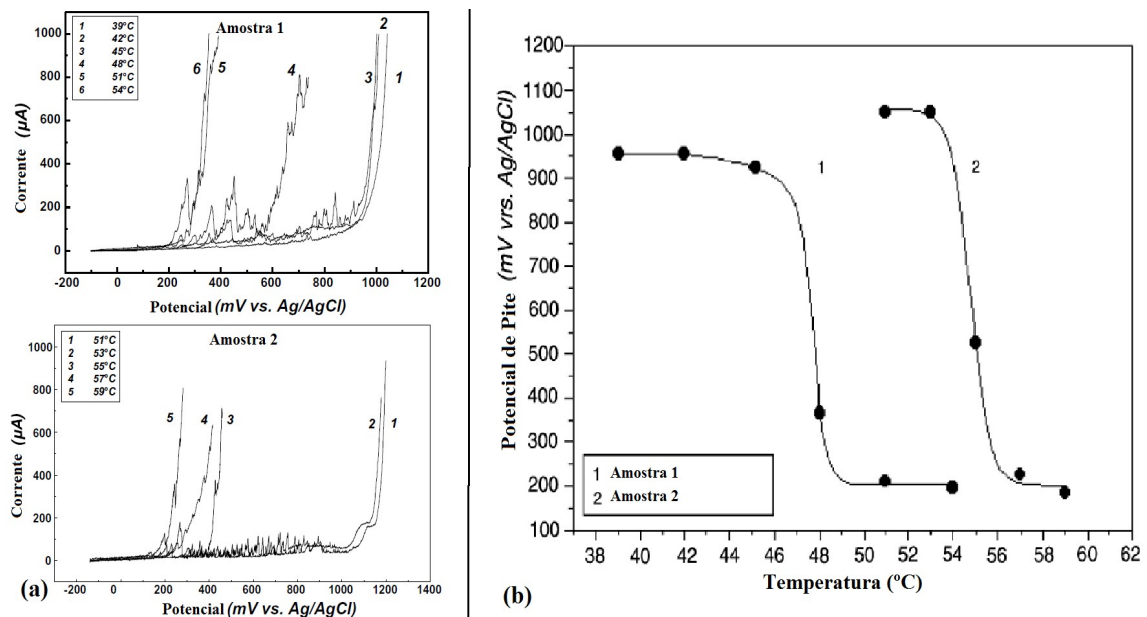
3.3.5.3. Temperatura crítica de pite (*Critical Pitting Temperature-CPT*)

A corrosão por pite em aços inoxidáveis é altamente dependente da temperatura (EBRAHIMI et al., 2012) a qual pode ser determinada pela Norma ASTM G150-99. Nesta, que é uma técnica potenciostática, o metal é imerso em uma solução eletrolítica de 3,5% p. (0,6 M) NaCl, o potencial intermediário é mantido constante (potenciostática) enquanto a temperatura é aumentada a uma taxa de 0,6°C/min e se acompanha a variação da densidade de corrente, que aumenta com o aparecimento dos pites estáveis. Inicialmente, foi proposta uma

densidade de corrente de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (BRIGHAN e TOZER, 1973) para obter o valor da CPT, porém este valor não foi aceito por muitos cientistas, que preferem definir $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ como critério CPT (ZHANG et al., 2012).

Outra forma utilizada na definição da temperatura crítica de pite, é por meio de curvas potenciodinâmicas de varredura anódica com variação da temperatura (Figura 21a) (DENG et al., 2008; EBRAHIMI; MOAYED; DAVOODI, 2011; MEGUID; LATIF, 2007; MOAYED; LAYCOCK; NEWMAN, 2003; NAGHIZADEH; MOAYED, 2015; LIU et al., 2015; QVARFORT, 1989). Nesta técnica, os valores do potencial de pite extraído das curvas traçadas em diferentes temperaturas dão origem a uma curva de potencial de pite por temperatura (Figura 21b), a CPT corresponde à temperatura de inflexão desta (MOAYED; NEWMAN, 2006; QVARFORT, 1989).

Figura 21. Curvas para levantamento de CPT sendo: (a) polarização anódica em diferentes temperaturas, e (b) Potenciais de pite em função da temperatura.



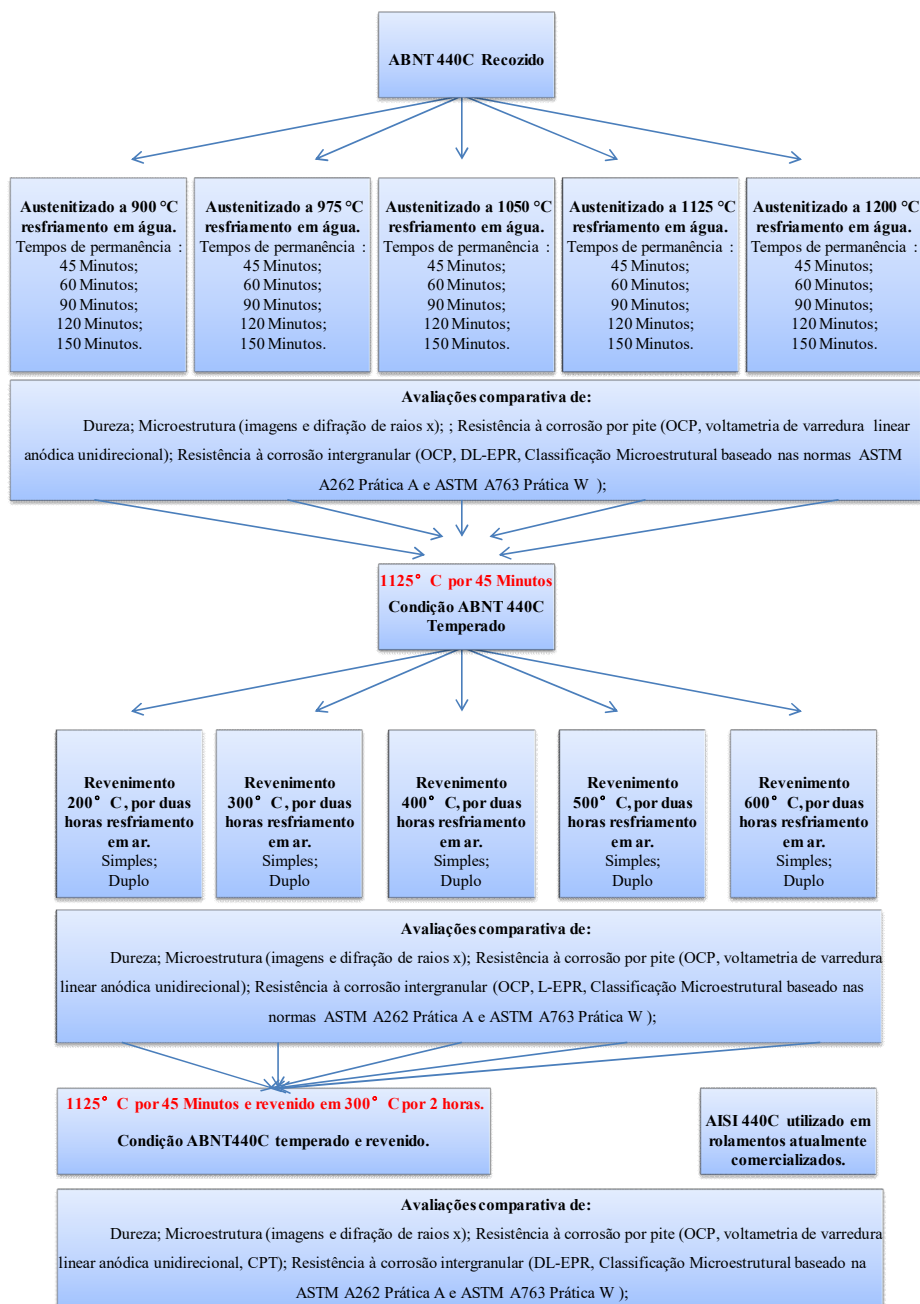
Fonte: Adaptado de MOAYED; LAYCOCK; NEWMAN, 2003.

O intuito da avaliação da CPT é definir a temperatura na qual, mesmo estando em uma região de passivação, ocorre a formação de pites estáveis. No caso deste ensaio também deve ser tomado os devidos cuidados quanto à existência de frestas na montagem da amostra, pois a temperatura crítica da fresta (CCT) é comumente 30°C mais baixa que a CPT (LAYCOCK; STEWART; NEWMAN, 1997).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo foi apresentado o material base do estudo, bem como os tratamentos térmicos realizados e as técnicas de análises utilizadas. Como ilustrado no fluxograma da Figura 22.

Figura 22. Fluxograma do presente trabalho.



Fonte: Próprio.

4.1. Material

O material em estudo foi adquirido na condição recozido (dureza de 256 HB) em barras cilíndricas laminadas e com acabamento retificado, no diâmetro de 10,31 mm (+0,0/-0,043 mm). A composição química do material é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química do aço (% peso).

Norma	Símbolo	Composição química (%p.)							
		C	Mn	Si	P	Cr	Ni	Mo	Cu
ABNT	440C	1,02	0,39	0,68	0,011	16,68	0,10	0,45	0,02

Fonte: Sandinox Biometais (2016).

4.2. Métodos

A priori foi realizado o planejamento das etapas experimentais, onde se estabeleceu a quantidade de corpos de prova necessária para que as análises propostas pudessem ser desenvolvidas de forma simultânea. O tamanho de cada corpo de prova foi definido pela disponibilidade de matéria prima e pelas orientações das normas. Todos os ensaios, com exceção da difração de Raios X realizado na UFMG, foram realizados na Unifei Itabira.

4.2.1. Dilatometria

Ensaio de dilatométrica foram utilizados no levantamento das temperaturas a serem aplicadas nos tratamentos térmicos. Os ensaios de dilatométrica foram conduzidos com base na Norma ASTM E831/14, em um dilatômetro NETZSCH® - Modelo DIL 402 C. Os ensaios para levantamento das temperaturas críticas (A_{c1} , A_{c3} , M_i e M_f), foram realizados com o seguinte ciclo térmico: partindo da temperatura de 40°C as amostras foram aquecidas até 1200°C em uma taxa de 10°C/min., seguido de resfriamento até 40°C sob uma taxa de 5°C/min. Como o equipamento utilizado não possui controle no resfriamento, a taxa real desta etapa é limitada pela taxa transferência de calor do equipamento. Nos ensaios foram utilizados corpos de prova cilíndricos com 10 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento, estes, trocados a cada ensaio. Os ensaios foram realizados sob vácuo constante, para minimizar a oxidação do material.

4.2.2. Tratamentos térmicos

A partir do material recozido, vinte e cinco amostras foram austenitizadas seguido de resfriamento em água. Para essas amostras, variou-se os valores de temperatura (900, 975, 1050, 1125 e 1200°C) e tempo de permanência (45, 60, 90, 120 e 150 minutos) na austenitização. Em um segundo instante, foram realizados os tratamentos de revenimento nas temperaturas de 200, 300, 400, 500 e 600°C com resfriamento ao ar. O revenimento foi realizado por 2 h, sendo realizado um revenimento simples em uma série de amostras e em outra série um revenimento duplo. O revenimento duplo consistiu em um revenimento de 2 h seguido de resfriamento e novo revenimento na mesma temperatura e tempo. A atmosfera do forno não foi controlada nas etapas de tratamentos térmicos. Os tratamentos foram conduzidos em forno tipo mufla EDG, 3000/3P, potência 1700W, e capacidade interna de 3L.

4.2.3. Preparação metalográfica

Após a limpeza do óxido gerado na superfície das amostras devido os tratamentos térmicos, as mesmas foram embutidas. Os corpos de provas utilizados para os testes de dureza, de corrosão intergranular (baseado nas Normas ASTM A262 prática A e ASTM A763 prática W) e caracterização da microestrutura foram embutidos a quente. Os corpos de prova utilizados para os ensaios de polarização foram embutidos a frio.

Nas amostras embutidas a frio foi realizada uma conexão elétrica por meio da brasagem de um cabo elétrico de baixa resistência. Após a brasagem, as amostras foram embutidas com resina epóxi líquida incolor SQ-2001B com o devido endurecedor ambos da Redelease, em moldes de tubo PVC. Após embutidas para os ensaios de corrosão as amostras foram lixadas até lixa 600#.

Para a caracterização microestrutural, as amostras foram lixadas e polidas com sílica coloidal de 0,02 μm . Seguido de ataque químico feito sob constante polimento com uso de solução composta por ácido nítrico diluído em água destilada com concentração de 50%v. e a mesma quantidade de sílica coloidal. Após esta fase, foi realizado um posterior ataque químico por imersão em agitação por meio de banho de ultrassom com solução composta por ácido clorídrico diluído em água destilada com concentração de 50%v. Por fim, as amostras foram lavadas em água destilada, secas e mantidas em dessecador até a análise.

4.2.4. Ensaio de dureza

O ensaio de dureza foi realizado segundo a norma NBR ISO 6507 no corpo de prova após o ensaio de corrosão intergranular, aplicando uma carga de 300 gf por um tempo de 10 segundos. Foi utilizado um microdurômetro com microindentador Vickers da marca Wilson®. O mesmo possui *software* conjugado que mediante a medição dos valores das diagonais já se obtém o valor de dureza.

4.2.5. Caracterização microestrutural

Utilizando o microscópio eletrônico de varredura modelo Vega3 da Tescan®, foram obtidas imagens no modo de elétrons secundários, para a caracterização microestrutural. Além disso, realizaram-se análises semi-quantitativas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das fases presentes. Após os ensaios de corrosão intergranular (baseado nas Normas ASTM A262 prática A e ASTM A763 prática W), também foram obtidas imagens de elétrons secundários.

4.2.6. Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um aparelho Shimadzu® modelo XRD-7000 X-RAY DIFFRACTOMETER, com tubo de cobre. A tensão utilizada foi de 30,0 kV e uma corrente de 30,0 mA. A varredura foi realizada na faixa de 10 a 70° em varredura contínua com velocidade de 4°/min e passo de amostragem de 0,0500°.

4.2.7. Normas ASTM A262 prática A/ASTM A763 prática W.

O ensaio de corrosão intergranular foi realizado com base nas Normas ASTM A262 prática A e ASTM A763 prática W. Neste, foi utilizada uma solução composta por 10%p. de ácido oxálico (H₂C₂O₄) diluído em água destilada. Na qual a amostra foi imersa na solução e polarizada como ânodo. Um cátodo inerte ao eletrólito foi inserido no sistema para fechar o ciclo de eletrólise. A corrente de ensaio foi definida por uma relação que leva em consideração a área exposta do corpo de prova, no valor de 1 A/cm², por um tempo de 1,5 minutos. Para a polarização foi utilizado uma fonte de alimentação Simétrica Digital de 2 canais Instrutherm Mod. FA-3030.

A norma orienta a limpeza da superfície com acetona após o ensaio, para que o ácido não se cristalice sobre a mesma e que a temperatura de ensaio não ultrapasse 50°C.

4.2.8. Ensaio Eletroquímico

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com auxílio de um potenciostato portátil Palm Sens® modelo Emstat3+ controlado pelo programa PSTrace® no modo *corrosion*.

4.2.9. Potencial de Circuito aberto (OCP)

As medidas de evolução do potencial foram realizadas em célula composta de um eletrodo de calomelano saturado (eletrodo de referência), um eletrodo de platina (contra eletrodo) e a amostra (eletrodo de trabalho). O tempo intermediário entre a o final da preparação metalográfica da amostra (lixamento), e o ensaio OCP foi padronizado em, aproximadamente, 20 segundos. Para o ensaio, foi estabelecido o tempo de 3600 segundos para o acompanhamento da evolução do potencial.

4.2.10. Voltametria de varredura linear anódica

Os ensaios de voltametria de varredura linear anódica foram realizadas em célula composta de um eletrodo de calomelano saturado (eletrodo de referência), um eletrodo de platina (contra eletrodo) e a amostra (eletrodo de trabalho). Os corpos de prova lixados até a lixa 600# foram preparados com base na Norma ASTM G5-94/2011. Os ensaios foram realizados utilizando uma solução de 3,5%p. de cloreto de sódio diluído em água destilada naturalmente aerada (pH = 6,18 e condutividade = 75,6 mili Siemens), e aplicado uma taxa de varredura de 0,167 mV/s, com um acréscimo de potencial de 5 mV a temperatura ambiente. O valor da área superficial avaliada neste ensaio foi padronizado em 0,83 cm².

A definição da faixa de varredura foi realizada pela análise dos resultados das medidas de evolução do potencial (OCP), onde se iniciou a varredura 200 mV abaixo do OCP. O tempo de estabilização também foi definido utilizando os dados obtidos nas medidas de OCP, sendo este dependente da amostra. A troca do eletrólito foi realizada antes de cada ensaio. Foram realizados três ensaios para cada condição do material para confirmação da repetibilidade dos resultados.

4.2.11. Reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR).

Os ensaios de reativação DL-EPR foram realizados em célula composta de um eletrodo de calomelano saturado, um eletrodo de platina e a amostra. Os corpos de prova, lixados com lixa 600#, foram preparados com base na Norma ASTM G108-94/2015. Nesses ensaios foi utilizada uma solução naturalmente aerada de 0,1M de H₂SO₄ diluído em água destilada e deionizada (pH = 0,92; condutividade = 66,2 miliSiemens). O ensaio foi realizado em temperatura ambiente com uma taxa de varredura de 1,67 mV/s e com um acréscimo de potencial de 5 mV. A definição da faixa de varredura foi definida pela análise dos resultados das medidas de OCP, onde se iniciou e finalizou a varredura em aproximadamente 200 mV abaixo destas. O potencial de retorno (final da ativação e início da reativação) foi definido em 300 mV acima do Potencial de Flade. Nos ensaios atentou-se para efetuar a troca do eletrólito a cada medida. Foram realizados três ensaios de cada amostra para confirmação da repetibilidade dos resultados.

4.2.12. Temperatura crítica de pite

Os ensaios da temperatura crítica de pite foram realizados em célula composta de um eletrodo de prata/cloreto de prata (eletrodo de referência), um eletrodo de platina e a amostra. Para estas medidas a célula eletroquímica foi imersa em Banho maria no intuito de minimizar os efeitos da convecção no eletrólito. As amostras antes dos ensaios foram lixadas até a lixa 600#. Nos ensaios atentou-se para efetuar a troca do eletrólito antes de cada medida. Foram realizados três ensaios de cada material para confirmação da repetibilidade dos resultados. O levantamento da temperatura crítica de pite foi obtido de forma potenciodinâmica e potencioestática. Os ensaios potenciodinâmicos foram realizados conforme os procedimentos descritos no Item 4.2.8.2.

O procedimento potencioestático foi conduzido com base na norma ASTM G150-99, revisada em 2010, por meio de uma técnica potencioestática usando uma varredura de temperatura. A amostra foi exposta a uma solução de 3,5% p. NaCl e após a estabilização da temperatura, a solução foi aquecida a uma taxa de 1° C/min, partindo da temperatura ambiente até a temperatura de 70°C. Cerca de 60 segundos antes do início da varredura de temperatura, a amostra é anodicamente polarizada para um potencial dentro da faixa de passivação do material. Este potencial foi mantido constante durante toda a varredura da temperatura. O resultado obtido diretamente no potencioestato para este ensaio é uma curva

cronoamperométrica, porém a análise é feita pela variação da corrente com o aumento da temperatura. Sendo assim foi montado um aparato (Anexo II) para acompanhamento da variação da temperatura em função do tempo, gerando uma curva temperatura *versus* tempo. Após o ensaio, juntam-se os dados gerando uma curva de variação da densidade corrente *versus* temperatura.

O procedimento de voltametria de varredura linear anódica (potenciodinâmico) foi realizado em temperaturas variadas (temperatura ambiente, 35, 45, 55, 65°C). E após, os dados E_{Cor} , $E_{Cargazero}$ e E_{Pite} foram extraídos e plotados em termo das temperaturas de ensaio.

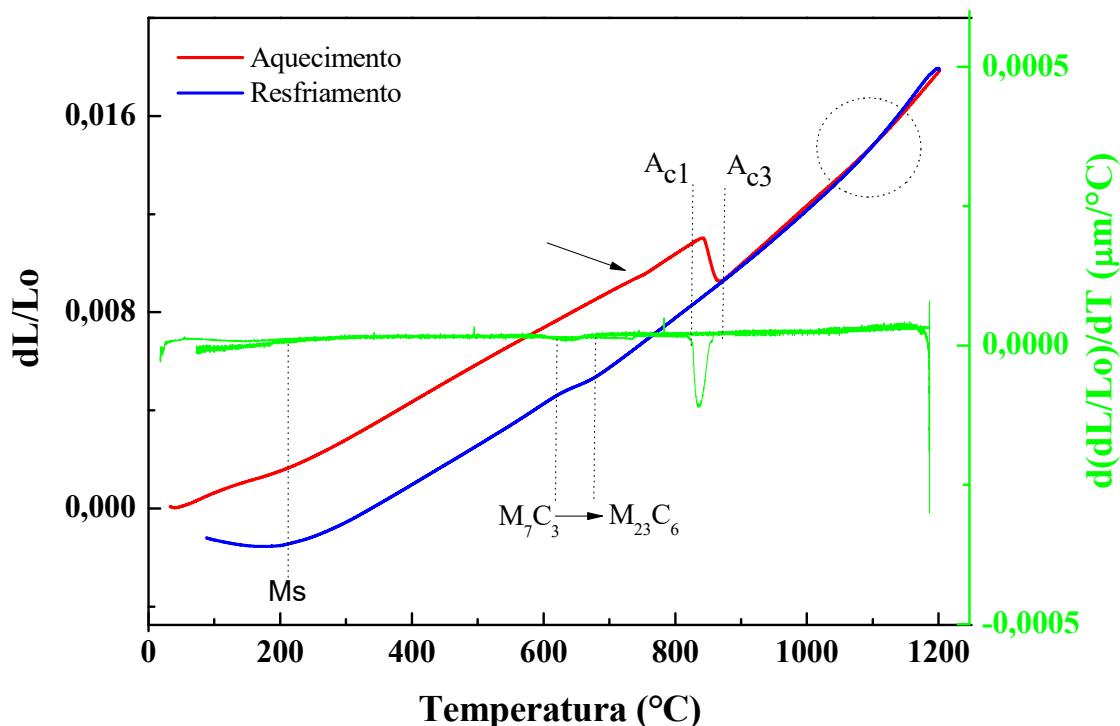
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados e discutidos os resultados dos procedimentos adotados no trabalho: dilatometria, dureza Vickers, potencial de circuito aberto, ensaio para detecção da susceptibilidade ao ataque intergranular, DL-EPR, polarização anódica, MEV, difração de Raios X e CPT. Porém, para um melhor entendimento a escrita é estruturada baseada nas três principais fases que compõe trabalho, são elas: a definição dos parâmetros de têmpera, a definição dos parâmetros de revenimento e a comparação da condição de tratamento térmico proposta com o material de um rolamento comercializado.

5.1. Dilatometria

Por meio da curva dilatométrica buscou-se levantar as temperaturas críticas que influenciavam nos tratamentos térmicos a serem feitos após. A curva obtida é mostrada na Figura 23. Nesta figura estão os valores da variação do comprimento da amostra e também a primeira derivada destes. Observa-se no aquecimento uma sutil perturbação na curva na temperatura em torno de 750 °C (indicada pela seta na curva), que pode estar correlacionada com a transformação dos carbonetos metaestáveis do tipo M_7C_3 , oriundos do processo de solidificação da liga, na forma mais estável $M_{23}C_6$ (indicado por $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ na figura).

Figura 23. Curva dilatométrica e sua primeira derivada do aço ABNT 440C recozido.



Fonte: O Autor.

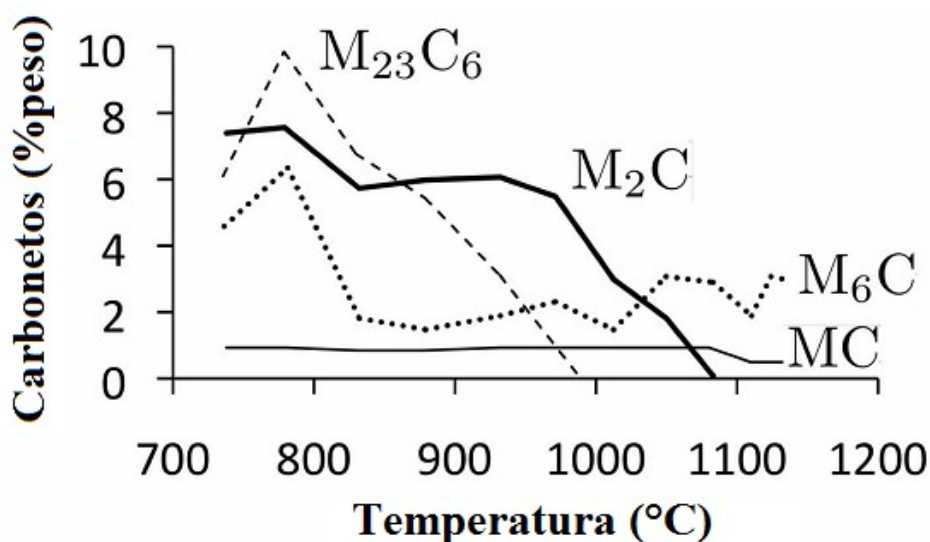
A transformação $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ reportada na literatura (WIECZERZAK et al., 2017) acontece na faixa de temperatura de 600 a 700°C, e o primeiro estágio da transformação é a difusão do cromo da matriz para o M_7C_3 . Assim, quando a concentração de cromo no M_7C_3 alcança o nível requerido, este se transforma no $M_{23}C_6$ gerando um aumento no coeficiente de dilatação térmica do material (WIECZERZAK et al., 2017). No presente estudo a variação na curva que pode ser correlacionada com o fenômeno citado a maior, acontece em temperaturas superiores do que a apresentada na literatura, o que pode ser justificado pelo menor teor de cromo do aço utilizado (16,68% p.) do que o aço da literatura (24% p.). O aumento da quantidade de cromo acelera o processo de difusão do mesmo nos carbonetos M_7C_3 , fazendo com que estes alcancem o nível requerido de cromo para a transformação em menor temperatura. Outro fator a ser considerado, é o uso de uma menor taxa de aquecimento nos ensaios dilatométricos da literatura, isto aumenta o tempo para difusão de cromo da matriz nos carbonetos M_7C_3 fazendo também com que estes alcancem o nível requerido de cromo para se transformar em menores temperaturas.

Observa-se também no aquecimento uma contração da amostra na temperatura em torno de 830°C. Esta é característica da temperatura de início do campo bifásico $\alpha + \gamma$ (A_{c1}), que ocorre devido à redução no volume atômico de aproximadamente 1% causada pela variação na célula unitária que parte de uma estrutura menos compacta para uma mais compacta ($CCC \rightarrow CFC$) (ANDRÉS et al., 2002). Ao alcançar a temperatura de aproximadamente 870°C A_{c3} , a curva retorna à sua linearidade devido à estabilização da fase γ .

Ainda no aquecimento ocorre uma variação da inclinação da curva (área circulada) próximo de 1100°C. Esta variação pode ser atribuída ao processo de dissolução final de alguns carbonetos presentes na estrutura, conforme mostrado na Figura 24. Após dado o início da dissolução é gerado um gradiente de concentração na austenita, que com o aumento da temperatura se equaliza por meio da difusão dos elementos e, faz com que a curva retorne à sua linearidade (ANDRÉS et al., 2002).

Com relação ao resfriamento, no início é observada uma pequena variação na inclinação da curva na temperatura de aproximadamente 1090°C, esta pode ser correlacionada com a formação de carbonetos do tipo M_7C_3 , visto que este se forma em faixas de temperatura relativamente altas (de 950 a 1100°C) (LONDOÑO, 2001).

Figura 24. Dissolução de carbonetos em função da temperatura do tratamento térmico.



Fonte: Adaptado de BHADESHIA, 2012.

E por fim, em torno de 210°C ocorre um aumento significativo na dilatação, associado à mudança para fase martensítica que possui estrutura TCC de tamanho elevado. Esta é a temperatura de início da transformação martensítica (M_s). Assim, as temperaturas críticas do

material base do presente trabalho estão definidas como: $A_{c1} = 833^{\circ}\text{C}$, $A_{c3} = 873^{\circ}\text{C}$ e $M_s = 210^{\circ}\text{C}$.

Com base nas temperaturas A_{c1} , A_{c3} e M_s obtidas foi definida a temperatura inicial de austenitização de 900°C onde o material se encontra no campo monofásico da fase γ , e a partir desta foram estabelecidos mais quatro valores de temperatura 975, 1050, 1125 e 1200°C .

5.2. Definição dos parâmetros de têmpera

Nesta fase são avaliados os parâmetros, temperatura de austenitização e tempo de permanência nestas temperaturas. Na busca de definir os parâmetros de têmpera que melhor correlacione maior valor de dureza e melhor resistência à corrosão.

5.2.1. Dureza

Os valores de dureza das amostras obtidos após o tratamento de térmico são mostrados em termo dos tempos de permanência nas temperaturas de austenitização na Figura 25. Em geral os valores obtidos no presente trabalho estão de acordo com valores da literatura reportados para o mesmo aço (KWOK et al., 2003; PULI; RAM, 2012; BHADESHIA, 2012; SAVAS; WANG; EARTHMAN, 2003; KRISHNA et al., 2015).

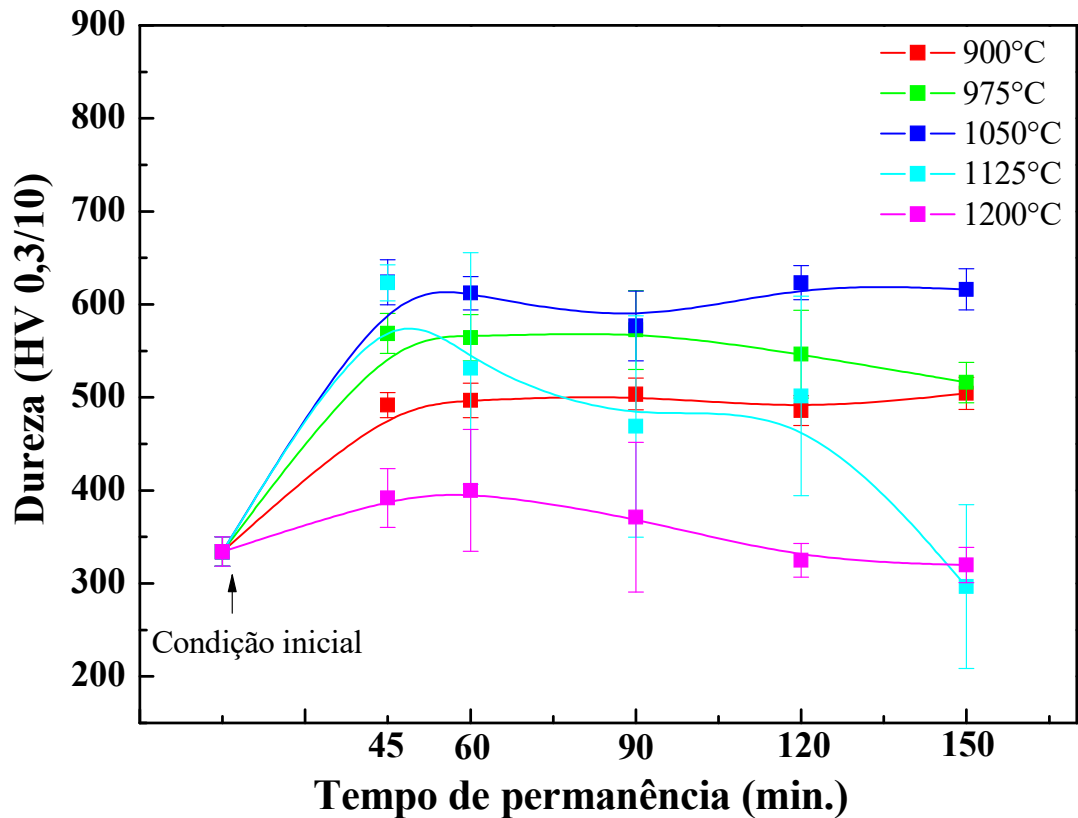
Um aumento progressivo nos valores de dureza das amostras austenitizadas em 900, 975 e 1050°C foi observado, tendo esta última apresentado os maiores valores. Isto, pode ser correlacionado com o aumento na quantidade de elementos de liga solubilizados. Estes passam a compor a austenita durante o aquecimento, o que pode gerar após o resfriamento uma martensita com uma maior quantidade de elementos de liga, esta conseqüentemente mais distorcida e com maior dureza (BHADESHIA, 2012). Ainda avaliando as três amostras anteriormente citadas, não houve mudança na dureza com relação ao tempo de têmpera, e o baixo desvio padrão levanta a hipótese de uma estrutura homogênea.

Nas amostras austenitizadas a 1125°C observa-se uma queda na dureza com o aumento do tempo de permanência nas amostras a partir de 60 minutos. Paralelo à queda também se nota um aumento expressivo do desvio padrão, o que pode indicar a presença de uma microestrutura heterogênea.

As amostras austenitizadas a 1200°C , apresentaram os menores valores quando comparadas às outras condições de têmpera. Nestas expostas a tempos de permanência de 45, 60 e 90 minutos o desvio padrão assume altos valores, o que pode ser correlacionado com a

presença de uma estrutura heterogênea. E nos tempos de permanência de 120 e 150 minutos o desvio padrão reduz consideravelmente, caracterizando uma homogeneização da estrutura.

Figura 25. Valores de dureza Vickers em função do tempo de permanência para diferentes temperaturas de austenitização. Aço ABNT 440C.



Fonte: O Autor.

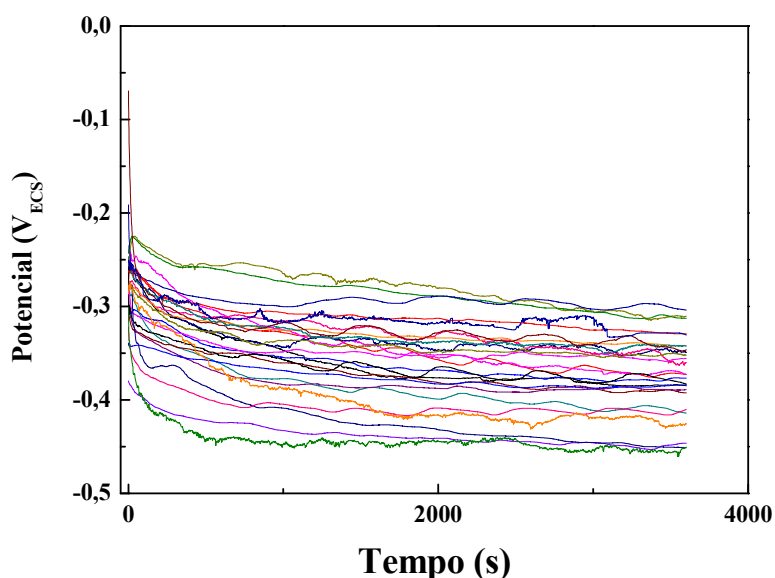
A maior quantidade de carbono solubilizado na matriz com o aumento da temperatura de austenitização e do tempo de permanência, tem um efeito importante na estabilidade da austenita na microestrutura final e na temperatura M_s (FONSTEIN, 2015). Outro fator que também é influenciado pela variação dos parâmetros citados é o aumento no tamanho de grão, fenômeno que atua reduzindo a resistência mecânica e induz a permanência de austenita retida na liga (HEINZE et al., 2013; YANG; BHADESHIA, 2009; FERREIRA; MODENESI; SANTOS, 2015).

5.2.2. OCP

A Figura 26 mostra as curvas comparativas de estabilização do potencial de circuito aberto em meio de 3,5%p. de NaCl das amostras temperadas. A Figura foi utilizada para ilustrar o comportamento geral das amostras, que obedecem um mesmo perfil no meio específico, dessa forma não foram identificados os tempos e temperaturas nas mesmas. Em todas as condições de tratamento, o potencial caiu após a imersão, esta queda pode ser correlacionada com a dissolução da camada passiva (WOLYNEC, 2003). A dissolução do filme de óxido em meio contendo cloretos, é causada pela formação de lacunas metálicas no filme após a combinação destes com o ion Cl^- . Para alcançar o equilíbrio do sistema o metal base tende a migrar para estas lacunas (CARBÓ, 2008).

Após a queda do potencial pode ser notado uma pequena redução nos valores de potencial, tendendo a um equilíbrio. Isto indica a dissolução contínua da superfície metálica que agora esta protegida por uma camada de óxidos menos estável ou até mesmo desprovida desta. Nesta fase, as velocidades de criação e de eliminação de lacunas quase se equiparam e o processo de corrosão passa a ser quase em sua totalidade controlado por difusão (CASCUDO, 1997; WOLYNEC, 2003; CARBÓ, 2008).

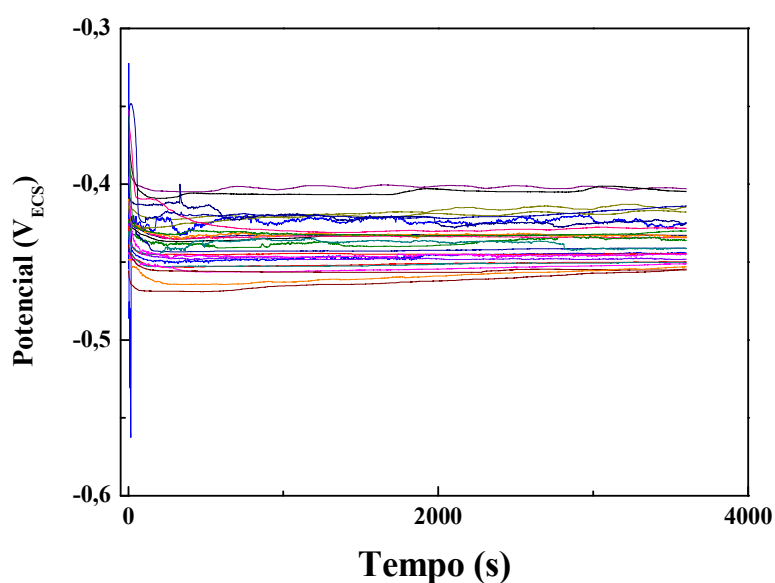
Figura 26. Evolução do potencial de circuito aberto em meio 3,5%p. NaCl para as amostras temperadas em todas as condições de temperatura austenitização e tempo de permanencia. Aço ABNT 440C.



Fonte: O Autor.

Na Figura 27 são apresentadas as curvas comparativas de estabilização do potencial de circuito aberto das amostras temperadas, em meio 0,1M de H_2SO_4 . Assim, como as amostras expostas ao meio contendo o íon cloreto, o potencial dessas também foi para valores mais negativos após a imersão, caracterizando uma dissolução da película passiva. Porém a dissolução da camada passiva dos aços inoxidáveis nos meios ácidos redutores provoca lacunas de oxigênio no filme, apresentando um caráter uniforme (CARBÓ, 2008), devido à característica de meio redutor que o ácido sulfúrico diluído possui. A redução do potencial de corrosão até valores mínimos acontece de forma mais rápida no meio 0,1M H_2SO_4 , quando comparada ao comportamento em meio 3,5%p. NaCl. Isto acontece devido à maior energia do agente que provoca a dissolução, que no meio de 3,5%p. NaCl é o íon Cl^- de lenta adsorção (JEGDIC; DRAZIC; POPIC, 2008). Durante o prosseguimento do ensaio, um pequeno aumento nos valores de potencial é observado, podendo este, caracterizar a formação de película passivante sobre o metal. Este se comporta de forma lenta, o que pode caracterizar a formação gradativa de um filme sobre o material, ou também um filme solúvel, visto que este pode estar formando e se dissolvendo no meio. A existência deste filme pode ser justificada por uma possível combinação dos íons SO_4^{2-} e ^-OH com os elementos na superfície dos metais, formando sulfetos e hidróxidos insolúveis (COSTA; MARCUS, 1993).

Figura 27. Evolução do potencial de circuito aberto em meio 0,1M H_2SO_4 para as amostras temperadas em todas as condições de tempo e temperatura. Aço ABNT 440C.



Fonte: O Autor.

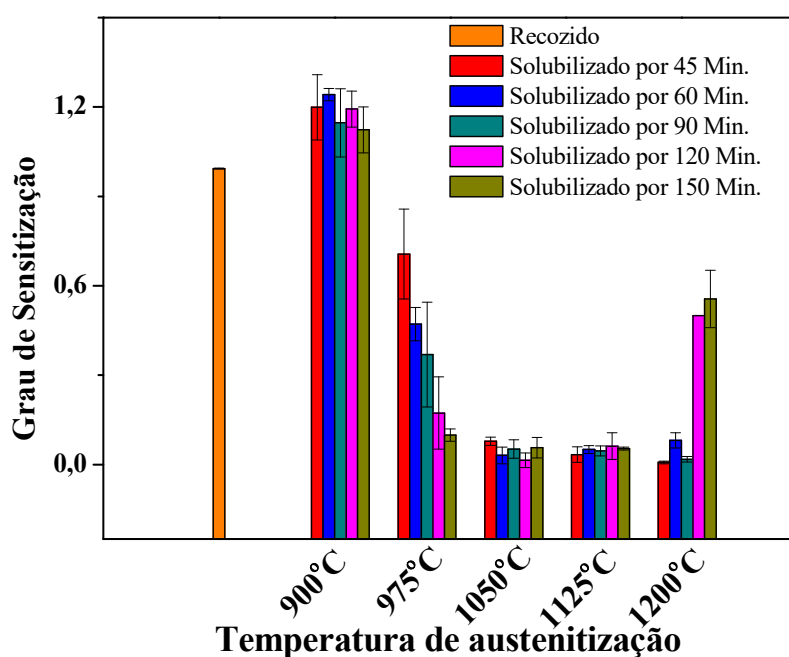
5.2.3. Caracterização quanto à corrosão intergranular

Para a avaliação da corrosão intergranular foram realizados os ensaios de DL-EPR e de ataque por ácido oxálico. Os valores do grau de sensitização (GS) obtidos por meio do ensaio DL-EPR para as amostras nas condições temperadas são mostrados na Figura 28. Nas amostras temperadas observou-se uma redução no grau de sensitização com o aumento da temperatura de austenitização e do tempo de permanência.

A redução no grau de sensitização, ocorre provavelmente devido a uma solubilização mais efetiva dos carbonetos e precipitados intermetálicos com o aumento da temperatura e tempo de tratamento térmico (AMADOU; BRAHAM; SIDHOM, 2004; GONG et al., 2010). Outra possibilidade para a redução do grau de sensitização é a variação do tamanho de grão, onde o aumento do tamanho de grão gera uma redução no GS (PARDAL et al., 2015).

Com relação ao tempo de permanência, esta influência pode ser observada comparando as estruturas obtidas pelo ataque em ácido oxálico (Figura 29), nas amostras austenitizadas a 1125°C por 45 e 150 minutos. Nestas, se observa uma redução da quantidade de buracos deixados pelo desprendimento de fases intermetálicas precipitadas.

Figura 28. Variação do GS no ensaio DL-EPR para as amostras, como recebida e após têmpera. Aço ABNT 440C.

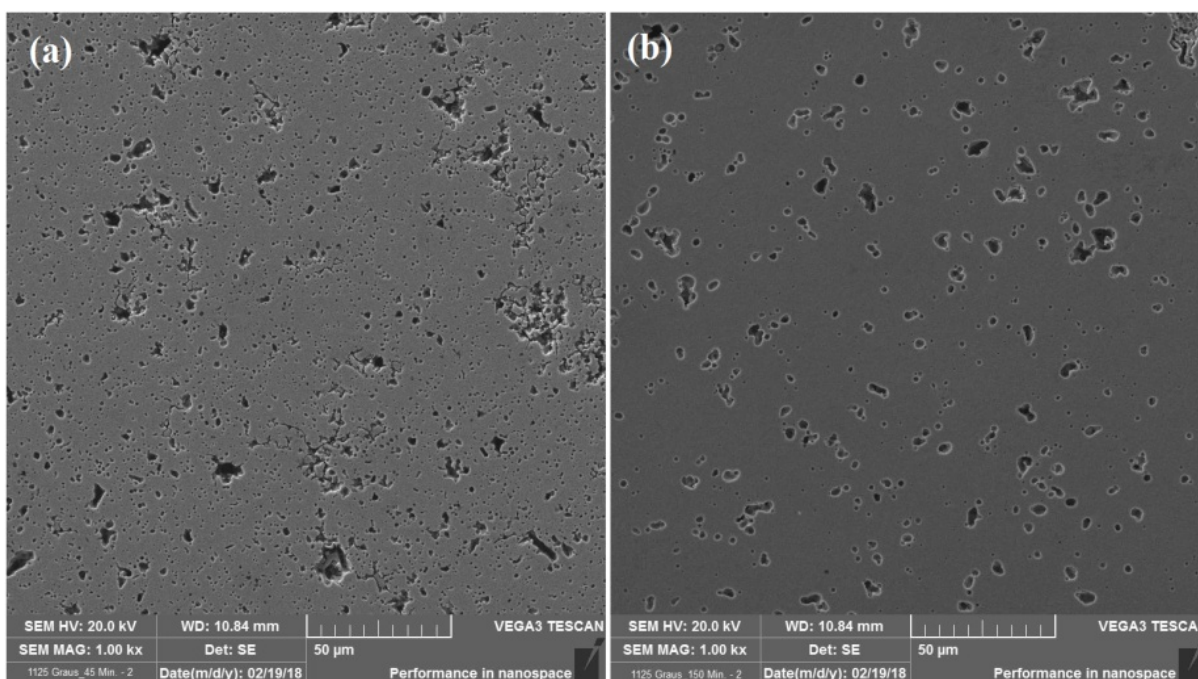


Fonte: O Autor.

Já com relação à temperatura, a influência desta pode ser observada comparando as estruturas das amostras temperadas por 150 minutos nas temperaturas de 900 e 1200°C, conforme apresentado na Figura 30. Nestas, observa-se uma redução na quantidade de buracos, além de um predomínio de precipitados maiores na maior temperatura.

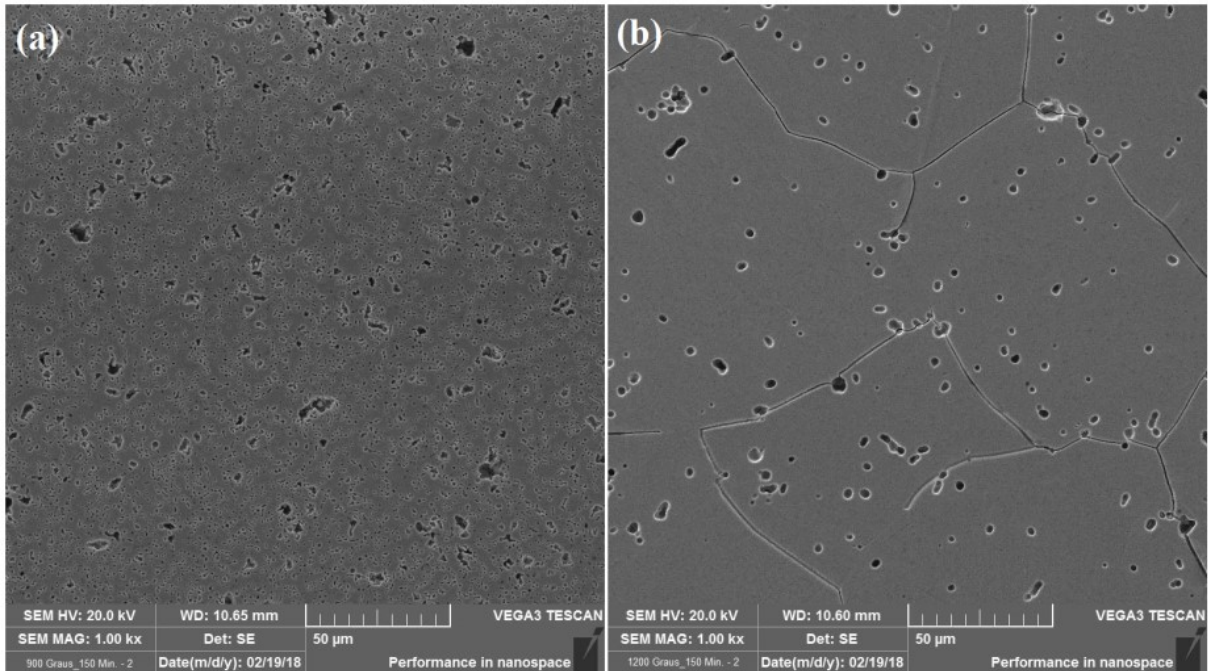
As amostras austenitizadas na temperatura de 1200°C em tempos de permanência de 120 e 150 minutos apresentam aumento no grau de sensitização em comparação com os tempos de permanência de 45, 60 e 90 minutos (Figura 28), o que contradiz com a hipótese levantada de redução da fração de precipitados com o aumento da energia térmica inserida na têmpera. O GS nestas amostras pode ter sido influenciado pela presença do segundo pico (Figura 31), onde o mesmo foi definido pelas correntes I_{r2}/I_{a2} , que foram as de maior valor (MAJIDI; STREICHER, 1984). Isto pode ter levado à medição errada da relação de área empobrecida de cromo das amostras. A existência de um segundo pico é correlacionada com a presença de diferentes fases que, devido às diferenças de: comportamento eletroquímico, orientação cristalográfica, fração de área e tamanho de cada fase, acaba gerando uma dissolução preferencial (MAGNABOSCO; SANTOS; MELO, 2009).

Figura 29. Imagens de MEV obtidas após ensaio de dissolução por ácido oxálico das amostras austenitizadas na temperatura de 1125°C por: (a) 45 minutos e (b) 150 minutos. Aço ABNT 440C.



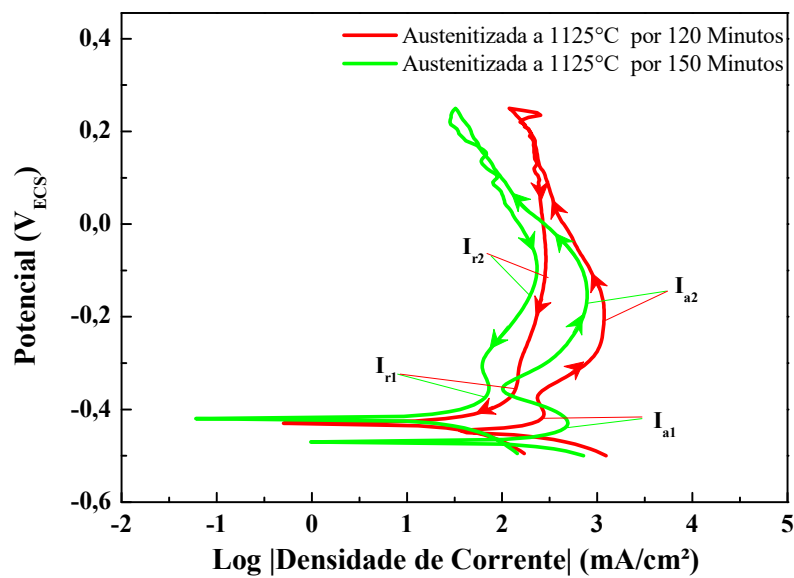
Fonte: O Autor.

Figura 30. Imagens de MEV obtidas após ensaio de dissolução por ácido oxálico das amostras austenitizadas por um tempo de permanência de 150 minutos nas temperaturas de: (a) 900 e (b) 1200°C. Aço ABNT 440C.



Fonte: O Autor.

Figura 31. Curvas do ensaio DL-EPR das amostras austenitizadas a 1200°C por 120 e 150 minutos. Aço ABNT 440C.



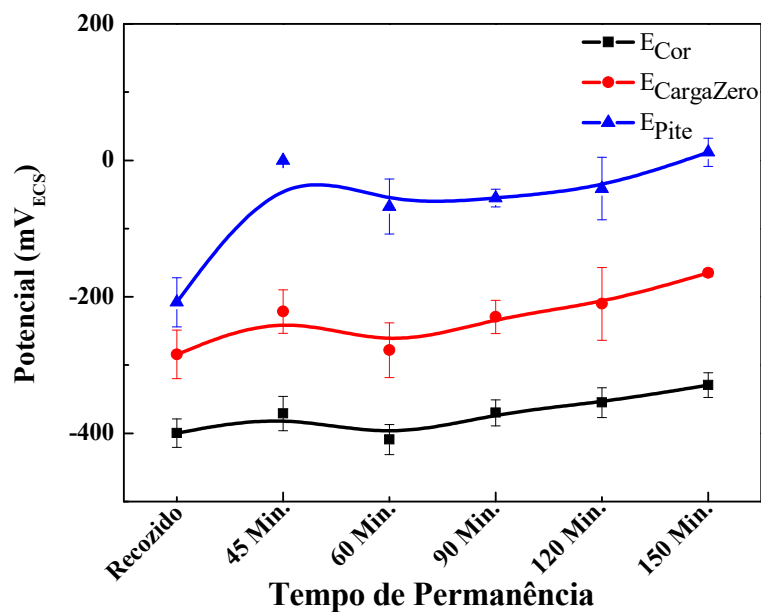
Fonte: O Autor.

Algumas literaturas correlacionam o aparecimento de picos secundários em valores de potencial superiores à presença da fase austenita (MAGNABOSCO; SANTOS; MELO, 2009; RAHIMI; ENGELBERG; MARROW, 2011). Tais fatos reforçam a hipótese da possível presença de austenita retida nas amostras austenitizadas a 1200°C.

5.2.4. Ensaio de corrosão por pite

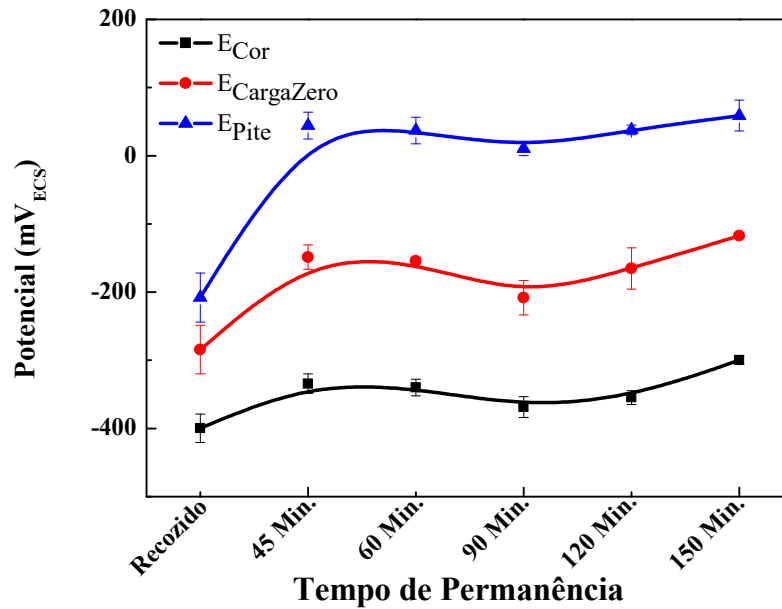
As Figuras 32-36 mostram as curvas de variação dos valores de E_{Cor} , $E_{CargaZero}$ e E_{Pite} com a mudança nos parâmetros de têmpera. Vale ressaltar que os valores de potenciais foram obtidos por meio dos ensaios de voltametria de varredura linear anódica (Anexo I), onde para definição do E_{Cor} foi utilizada a curva Potencial x Log[Densidade de corrente], na definição do $E_{CargaZero}$ foi utilizada a curva Potencial x Carga e devido a dificuldades na extração dos valores de E_{Pite} das curvas Potencial x Log[Densidade de corrente], este foi estabelecido por meio das curvas de Potencial x Densidade de corrente.

Figura 32. Curvas de variação do E_{Cor} , $E_{CargaZero}$ e E_{Pite} das amostras austenitizadas a 900 °C em função do tempo de permanência. Valores extraídos do ensaio de polarização anódica do aço ABNT 440C.



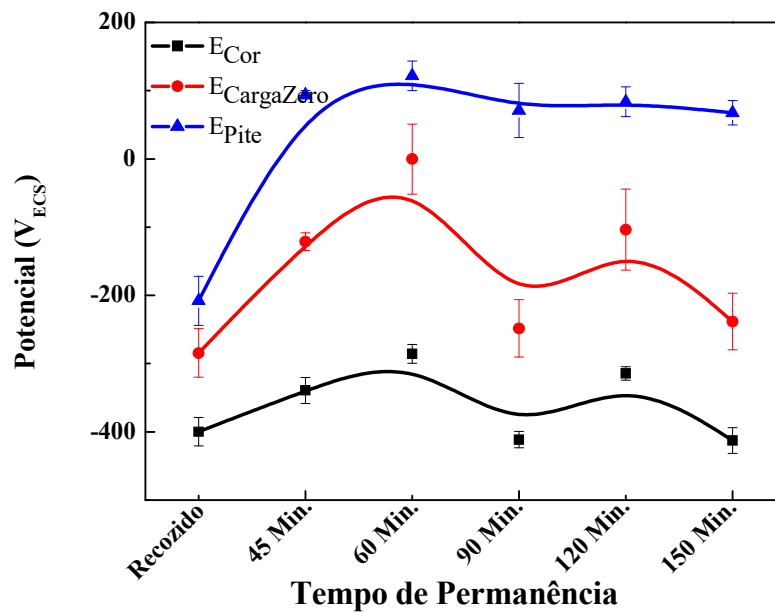
Fonte: O Autor.

Figura 33. Curvas de variação do E_{Cor} , $E_{CargaZero}$ e E_{Pite} das amostras austenitizadas a 975 °C em função do tempo de permanência. Valores extraídos do ensaio de polarização anódica do aço ABNT 440C.



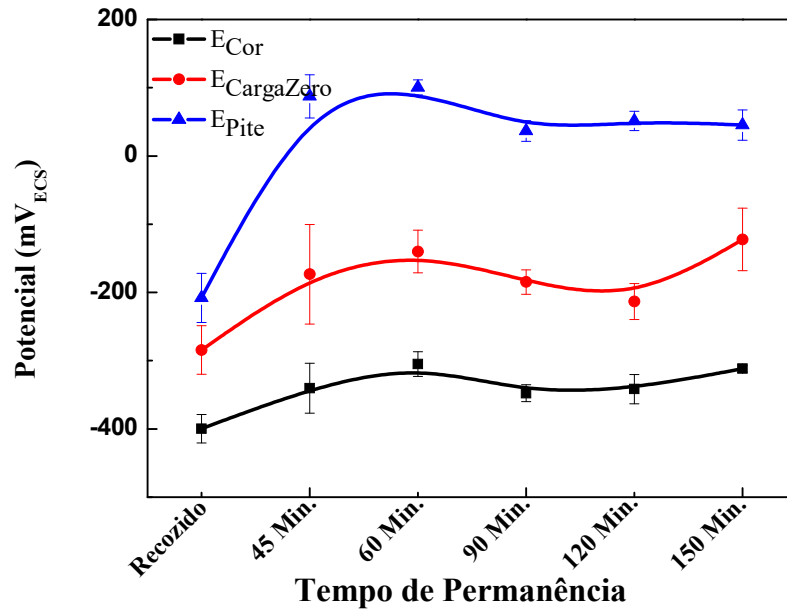
Fonte: O Autor.

Figura 34. Curvas de variação do E_{Cor} , $E_{CargaZero}$ e E_{Pite} das amostras austenitizadas a 1050°C em função do tempo de permanência. Valores extraídos do ensaio de polarização anódica do aço ABNT 440C.



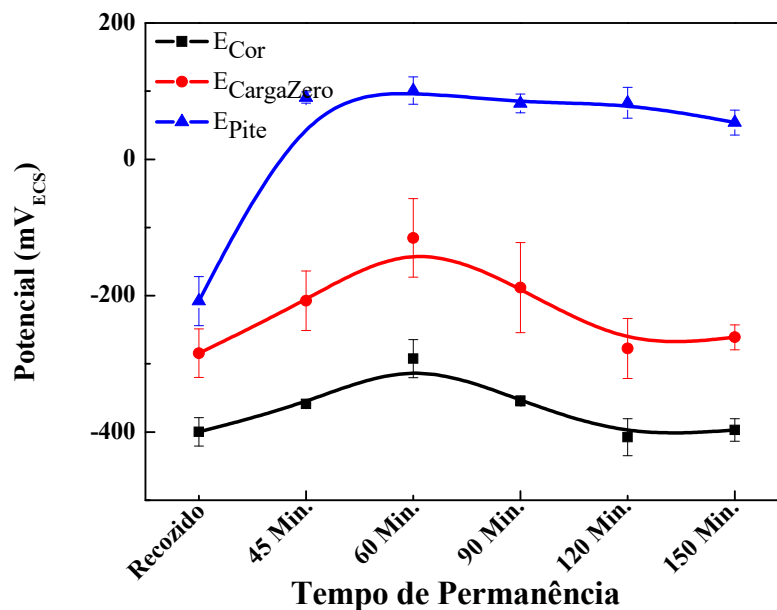
Fonte: O Autor.

Figura 35. Curvas de variação do E_{Cor} , $E_{CargaZero}$ e E_{Pite} das amostras austenitizadas a $1125^{\circ}C$ em função do tempo de permanência. Valores extraídos do ensaio de polarização anódica do aço ABNT 440C.



Fonte: O Autor.

Figura 36. Curvas de variação do E_{Cor} , $E_{CargaZero}$ e E_{Pite} das amostras austenitizadas a $1200^{\circ}C$ em função do tempo de permanência. Valores extraídos do ensaio de polarização anódica do aço ABNT 440C.



Fonte: O Autor.

A variação dos valores do $E_{\text{CargaZero}}$ com o tratamento térmico mostrou a mesma tendência que os valores do E_{Cor} , porém os valores do primeiro são maiores.

Com relação aos valores de E_{Pite} , observa-se um aumento nos valores do mesmo nas temperaturas de austenitização de 900, 975 e 1050°C. Sendo que esta última citada apresentou os maiores valores. Este aumento pode ser justificado por uma solubilização mais efetiva de elementos de liga estabilizadores da camada passiva com o aumento da temperatura.

Nas temperaturas de austenitização de 1125 e 1200°C os valores de E_{Pite} reduzem. Esta redução pode ser motivada pela possível presença de outras fases no material, visto que, estas podem gerar reações galvânicas no material. O que conduz à uma formação prematura de pites (RODRIGUES et al., 2016). Esta possibilidade endossa a hipótese da possível presença de outras fases nestas amostras.

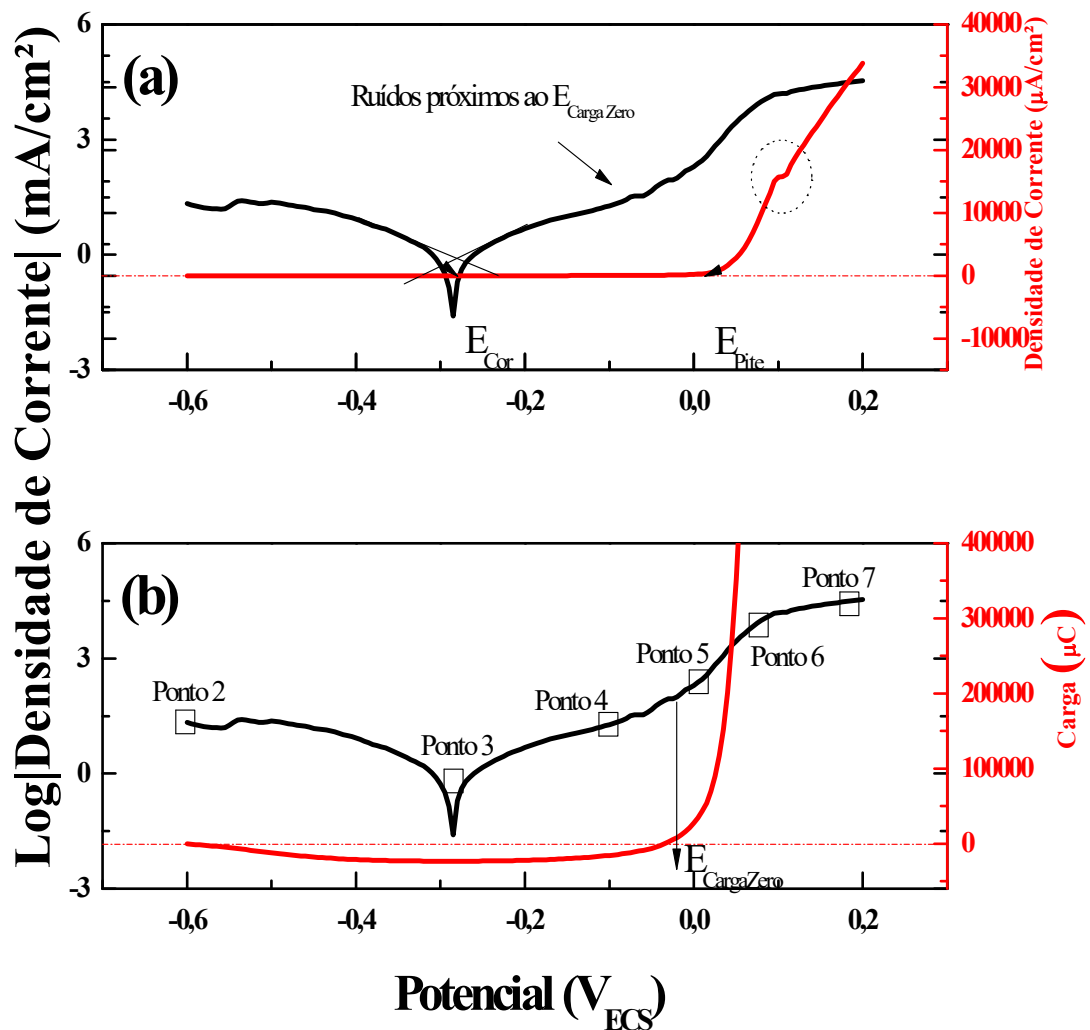
Avaliando os valores de potencial apresentados, observa-se que a condição de maior diferença entre $E_{\text{Carga zero}}$ e o E_{Pite} são as amostras tratadas a 1200°C, onde possivelmente se ocorre uma maior solubilização, o que aumenta a probabilidade de uma maior quantidade de elementos de liga estabilizadores da camada passiva estarem presentes na matriz do material. Outro fator que pode motivar o aumento citado é uma estrutura de baixa tensão, considerando as medidas de dureza das amostras tratadas a 1200°C apresentadas na Seção 5.2 é menor (TAJI; MOAYED; MIRJALILI, 2015). Vale ressaltar que a composição da liga e a microestrutura podem ter fortes efeitos sobre a tendência à corrosão localizada, sendo a concentração de Cr a principal em conferir passividade às ligas ferrosas. Porém, alguns outros elementos de menor quantidade na liga estudada também possuem grande influência sobre a resistência à corrosão, como o aumento da disposição na matriz de Ni, que estabiliza a fase austenítica, e principalmente o Mo que age adsorvendo na superfície como molibdato ou bloqueando os sítios ativos durante a atividade de dissolução. O Mo é efetivo somente na presença de Cr (FRANKEL, 1998; PEISSEL et al., 2006; GALVELE, 2005).

Para uma melhor compreensão dos fenômenos que ocorrem nos ensaios de polarização anódica, amostras foram retiradas após expostas a valores de potencial/corrente. Na busca de ilustrar os fenômenos que ocorrem nos valores de potencial mensurados no trabalho, uma amostra temperada (1125°C por 45) foi exposta a valores intermediários aos de interesse, e após foram retiradas do teste e feitas imagens da superfície. Para minimizar interferências de superfície, as análises foram realizadas com a amostra inicialmente polida. As micrografias foram obtidas dos pontos identificados na Figura 37b. O ponto 1 não é apresentado na curva, pois este é referente à condição após o polimento. Vale ressaltar que as amostras referentes aos pontos 5 e 6 foram retiradas tendo como base os valores de densidade de corrente, sendo a

primeira retirada com um valor de aproximadamente $0,1 \text{ mA/cm}^2$ e a segunda 1 mA/cm^2 (após o E_{Pite}).

Um fenômeno que pode ser observado nas curvas apresentadas na Figura 37a é um pico entre o ponto 6 e 7 (destacado pelo círculo), este é característico da formação de complexos entre as espécies de Cr(VI) que compunham o filme e são liberados para o seio da solução (OUERD et al., 2008).

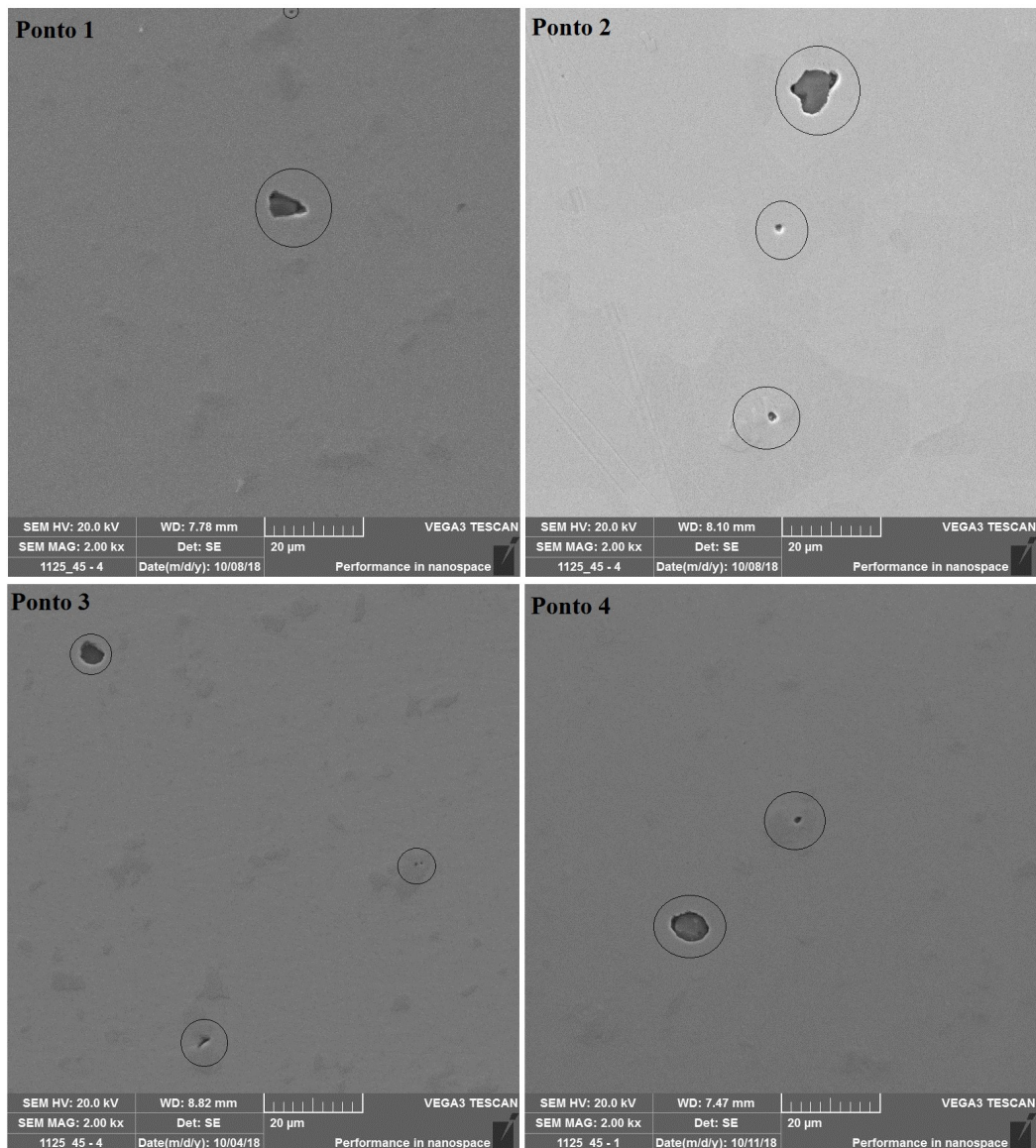
Figura 37. Curvas de polarização anódica da amostra temperada a 1125°C por 45 minutos indicando: (a) potencial de corrosão e de pite, e (b) pontos de obtenção de micrografias. Aço ABNT 440C.



Fonte: O Autor.

As imagens da amostra extraída nos pontos 2-4 não apresentaram variação quando comparadas à somente polida (Ponto 1) conforme mostrado na Figura 38. Tal comportamento era esperado, visto que segundo a teoria do $E_{CargaZero}$ nenhuma destas foi exposta a potenciais acima do potencial de início da adsorção de íons na superfície. Nas imagens é possível observar alguns buracos de tamanhos variados, podendo ser os maiores ocasionados pelo destacamento de fases intermetálicas da matriz na fase de polimento e os menores devido à microvazios gerados pela variação do coeficiente de dilatação no resfriamento brusco da amostra (HETZNER; GEERTRUYDEN, 2008; PEISSL et al., 2006).

Figura 38. Imagens MEV da superfície das amostras extraídas nos pontos 1-4. Aço ABNT 440C temperado em 1125°C por 45 minutos.

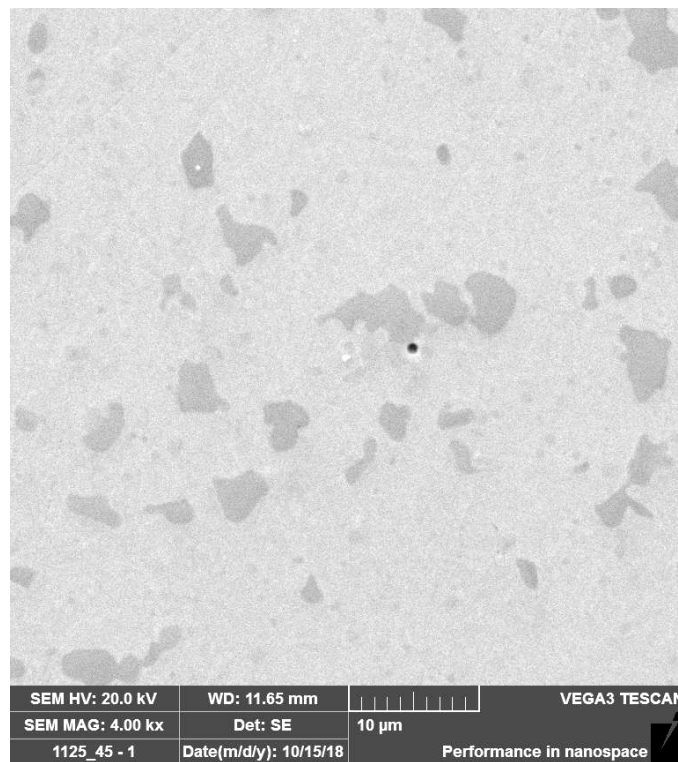


Fonte: O Autor.

Na amostra retirada no ponto 5 mostrada na Figura 39, é possível observar somente alguns buracos característicos aos apresentados pela amostra na condição inicial, não sendo possível evidenciar pites. A não evolução de pites com o aumento do potencial pode caracterizar a adsorção competitiva entre o ânion agressivo e a espécie responsável pela passivação, sendo a última motivadora da não evolução. A adsorção competitiva também pode ser observada pelos ruídos gerados na curva do logaritmo da densidade de corrente pelo potencial, em proximidades do $E_{\text{Carga zero}}$, reforçando assim teoria de que este é o ponto onde se inicia ruptura da camada passivadora pela adsorção de íons (SATO, 1982; TANG et al., 2014; TANG; ZUO; ZHAO, 2008;).

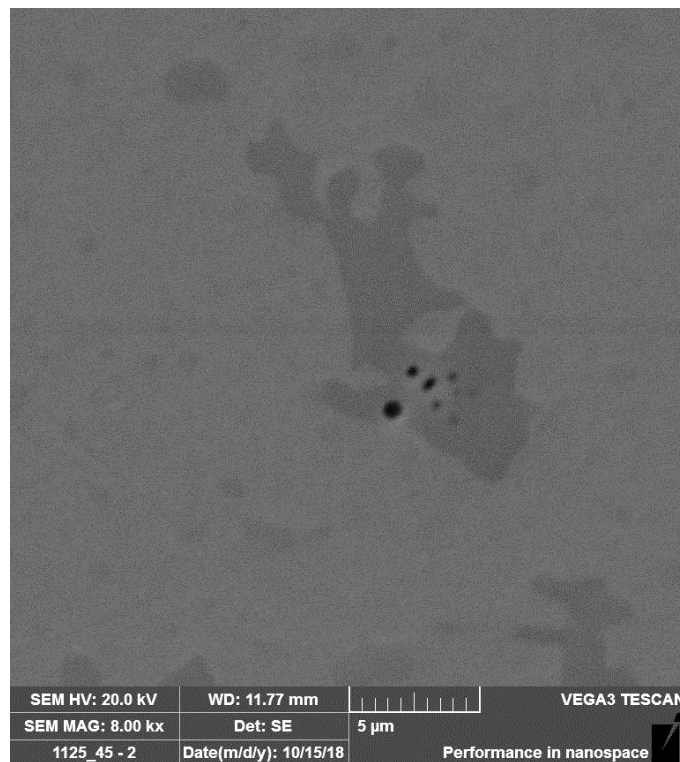
Na amostra extraída do ponto 6, é observado a formação de buracos (possivelmente pites) nas proximidades de inclusões (Figura 40) . Isto ocorre devido o empobrecimento destas zonas que as circundam (sensitização) (STEFANONI; ANGST; ELSENER, 2015). A tensão na estrutura que envolve as inclusões também aumenta a suscetibilidade à corrosão por pite (TAJI; MOAYED; MIRJALILI, 2015). É importante salientar que embora as inclusões não estejam presentes na superfície a ser analisada, o campo empobrecido de Cr afetado por inclusões mais profundas podem gerar sítios preferenciais à iniciação dos pites, como mostrado na Figura 41.

Figura 39. Imagens MEV da superfície das amostras extraídas no ponto 5 Aço ABNT 440C temperado em 1125°C por 45 minutos.



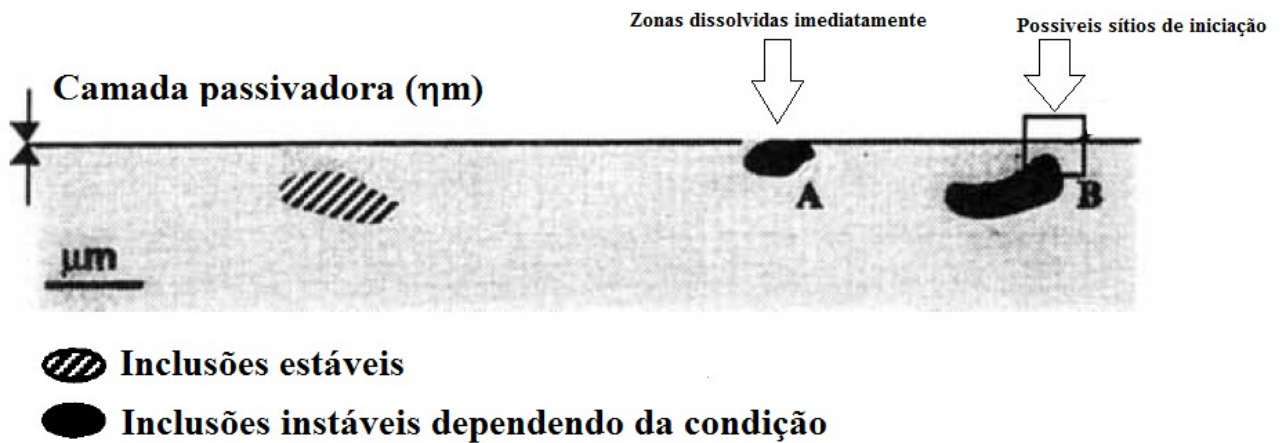
Fonte: O Autor.

Figura 40. Imagens MEV da superfície das amostras extraídas no ponto 6. Aço ABNT 440C temperado em 1125°C por 45 minutos.



Fonte: O autor

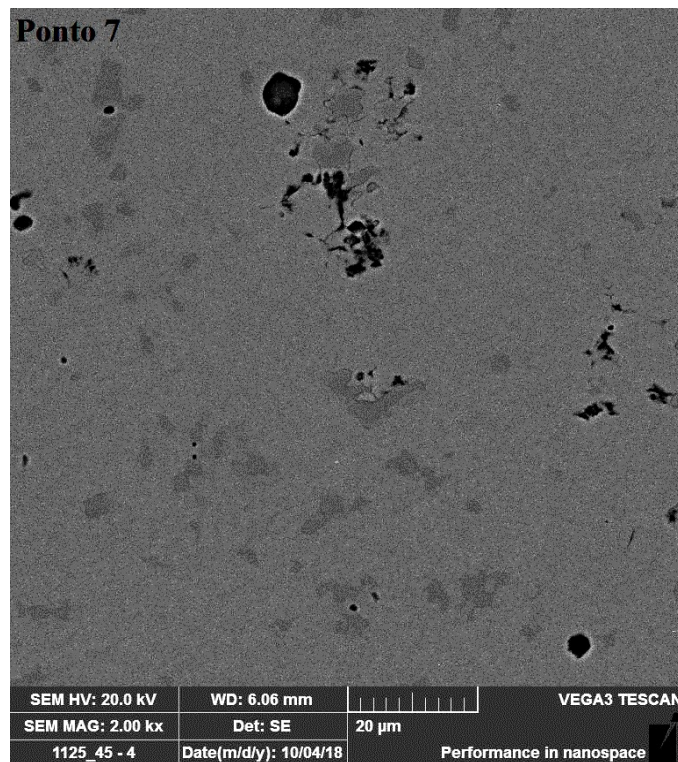
Figura 41. Representação esquemática da linha de superfície em aços inoxidáveis.



Fonte: JANSEN; SLOOF; WIT, 1993.

Na amostra extraída do ponto 7, é observado a formação de uma grande quantidade de buracos (Figura 42), podendo estes ser pites, visto que se concentram ao redor de possíveis precipitados (zonas mais escuras).

Figura 42. Imagens MEV da superfície das amostras extraídas no ponto 7. Aço ABNT 440C temperado em 1125°C por 45 minutos.

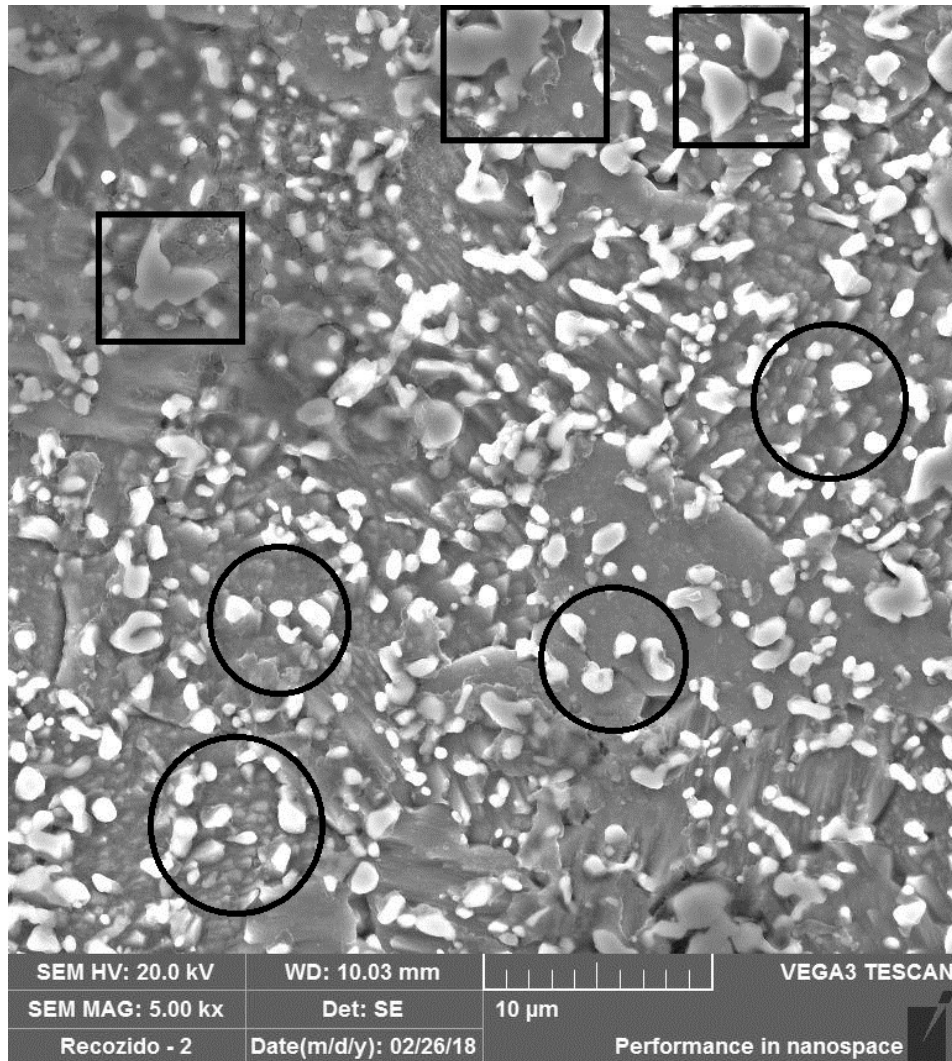


Fonte: O Autor.

5.2.5. Caracterização microestrutural

O material utilizado no presente trabalho estava no estado como recebido na condição recozido, onde o mesmo apresentava uma matriz ferrítica e uma grande quantidade de carbonetos primários conforme pode ser observado na Figura 43. Estes carbonetos primários são oriundos do processo de solidificação da liga (BUSH; GILL; TEAKELL, 2016; PULI; RAM, 2012). Observa-se duas formas de precipitados, sendo uma arredondada (aproximadamente 1 µm) indicada por círculos, e outra com geometria mais aproximada de placas (aproximadamente 5 µm) indicada por quadrados.

Figura 43. Microestrutura do aço inoxidável ABNT 440C na condição recozido. Os círculos indicam precipitados arredondados e os quadrados indicam precipitados em forma de placas. Imagem MEV após ataque de esfregamento com ácido nítrico 50% v. diluído em água, seguido de imersão em banho de ultrassom com solução HCl 50% v. diluído em água.



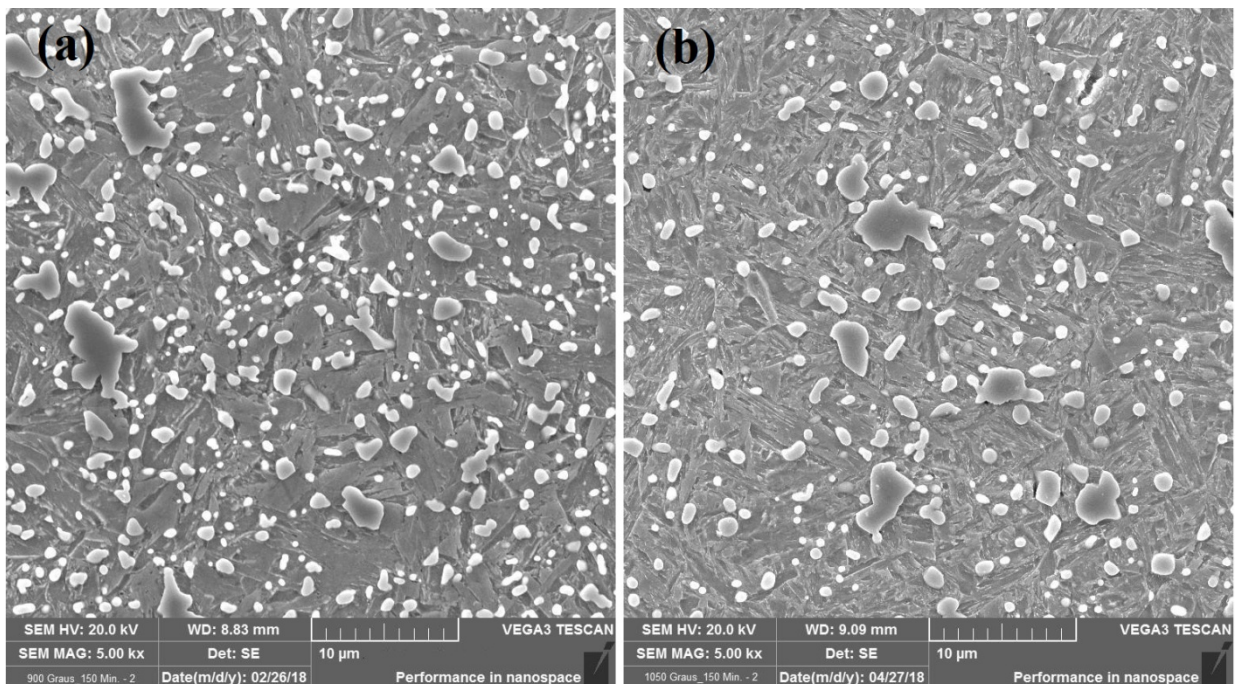
Fonte: O Autor.

Após o tratamento térmico de têmpera, a estrutura do material passou a ser composta por uma matriz martensítica e precipitados. A fração destes precipitados reduziu com o aumento da temperatura e do tempo de têmpera devido a uma solubilização mais efetiva com o aumento da energia térmica. Isto pode ser notado ao comparar as amostras austenitizadas nas temperaturas de 900 e 1050°C, Figura 44 onde os precipitados intermetálicos observados são semelhantes aos presentes no material recozido porém alguns aumentam seu tamanho devido ao possível coalescimento destes, e a fração destes precipitados se torna menor, podendo caracterizar uma maior solubilização. Também nesta comparação se observa uma variação na estrutura da matriz martensítica, este fenômeno pode ter sido motivado pela mais efetiva

solubilização com o aumento da temperatura. Fato que, pode aumentar a dureza do material, devido a variações morfológicas geradas na matriz. Fato este que corrobora com os resultados de dureza, onde se obteve maiores valores nas amostras austenitizadas a 1050°C quando comparadas às de 900°C.

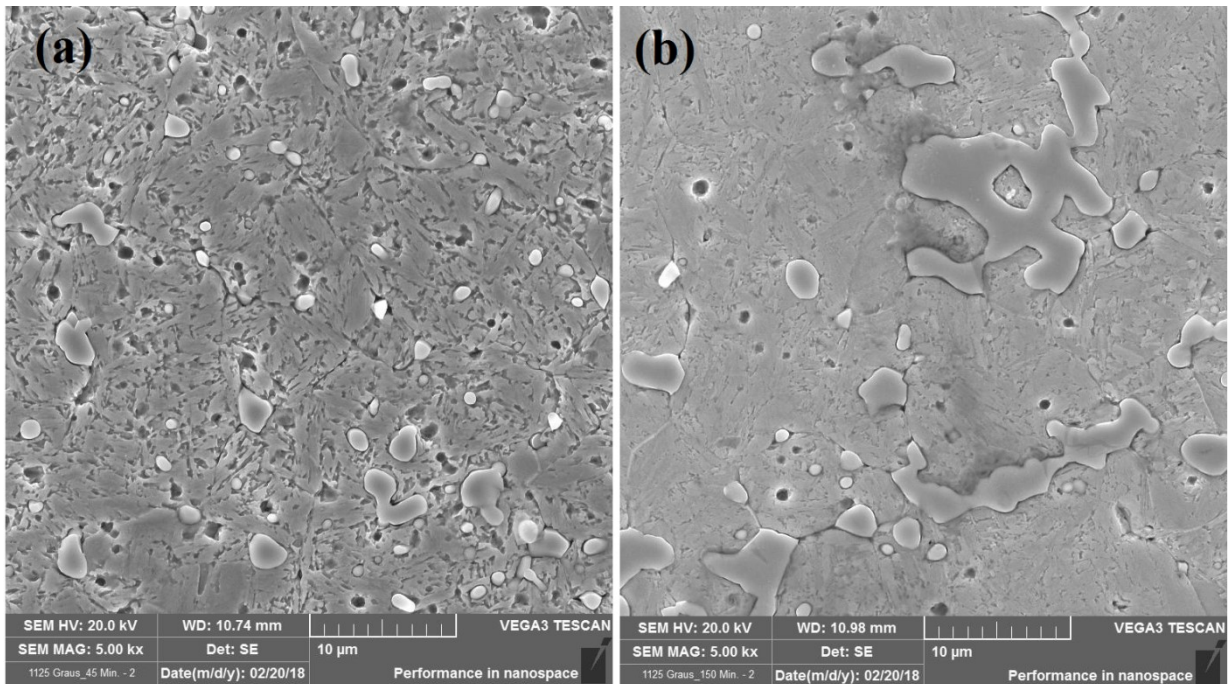
O tempo de permanência na temperatura de austenitização é responsável por variações microestruturais no material, pois este aumenta a quantidade de energia térmica inserida no material. A variação morfológica do material com o aumento do tempo de tratamento é mostrada na Figura 45, para as amostras austenitizadas na temperatura de 1125°C nos tempos de 45 e 150 minutos, respectivamente. Comparando as figuras se observa uma redução na fração de precipitados provavelmente devido à solubilização bem como o coalescimento de alguns. A variação da morfologia da matriz, pode também ser um dos fatores que motivaram a expressiva queda nos valores de dureza com o aumento do tempo de permanência das amostras austenitizadas a 1125°C.

Figura 44. Microestrutura do aço ABNT 440C temperado por 150 minutos nas temperaturas de: (a) 900°C e (b) 1050°C. Imagem MEV após ataque de esfregamento com ácido nítrico 50% v. diluído em água, seguido de imersão em banho de ultrassom com solução HCl 50% v. diluído em água.



Fonte: O Autor.

Figura 45. Microestrutura do aço ABNT 440C temperado em 1125°C por: (a) 45 minutos e (b) 150 minutos. Imagem MEV após ataque de esfregamento com ácido nítrico 50% v. diluído em água, seguido de imersão em banho de ultrassom com solução HCl 50% v. diluído em água.

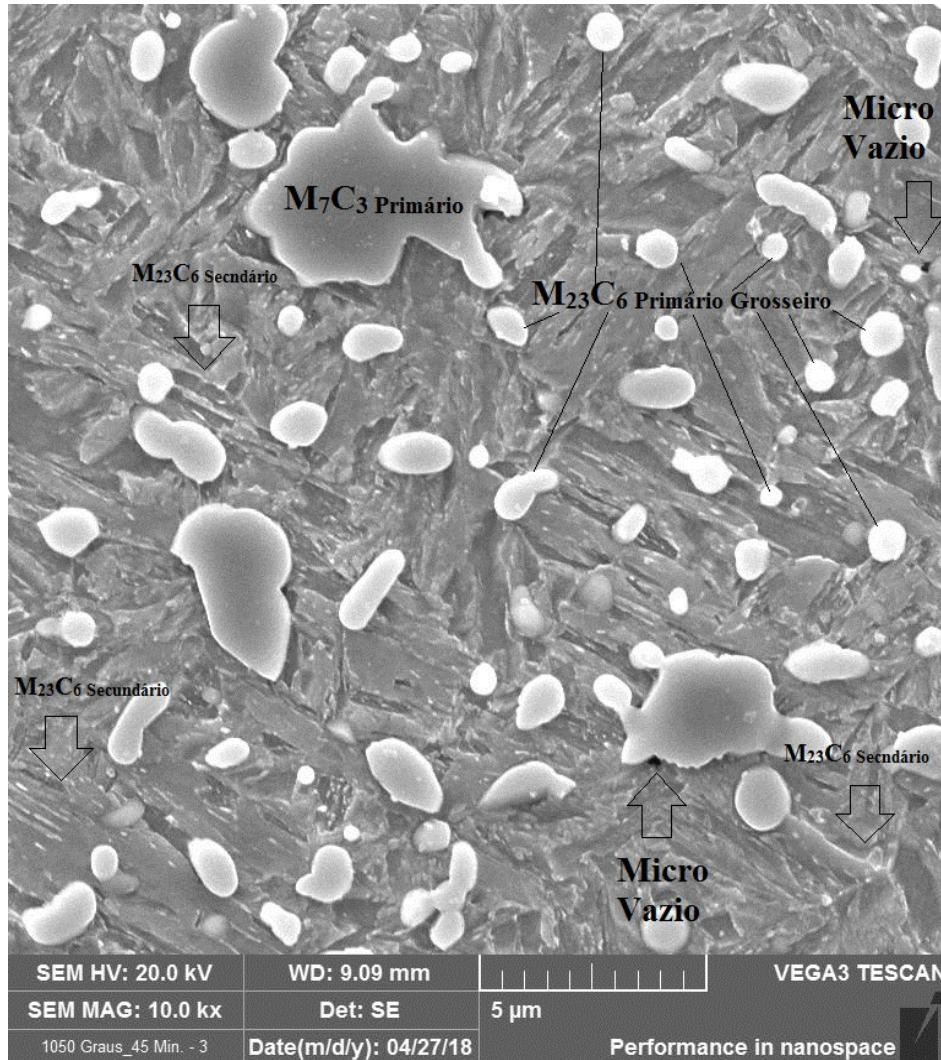


Fonte: O Autor.

As amostras austenitizadas na temperatura de 1050°C atingiram os maiores valores de dureza. Na Figura 46, pode-se observar a presença de uma estrutura fina e longa mais clara nos contornos da estrutura martensítica, o que pode ter funcionado como mecanismo de aumento da dureza. A estrutura desta amostra também apresenta os carbonetos em formas de placas e os arredondados.

Em grande parte das amostras temperadas, principalmente nas tratadas a 1050°C, se nota a presença de microvazios próximos aos precipitados grosseiros. Isto ocorre, provavelmente, devido à grande diferença de coeficiente de expansão térmica entre a matriz e os precipitados. Visto que a matriz possui alta resistência mecânica e não consegue acomodar as possíveis distorções causadas pelo resfriamento, a força de coesão entre precipitado/matriz é superada, podendo assim ocorrer o desprendimento destes.

Figura 46. Microestrutura do aço ABNT 440C temperado a 1050°C por 45 minutos. Imagem MEV após ataque de esfregamento com ácido nítrico 50% v. diluído em água, seguido de imersão em banho de ultrassom com solução HCl 50% v. diluído em água.

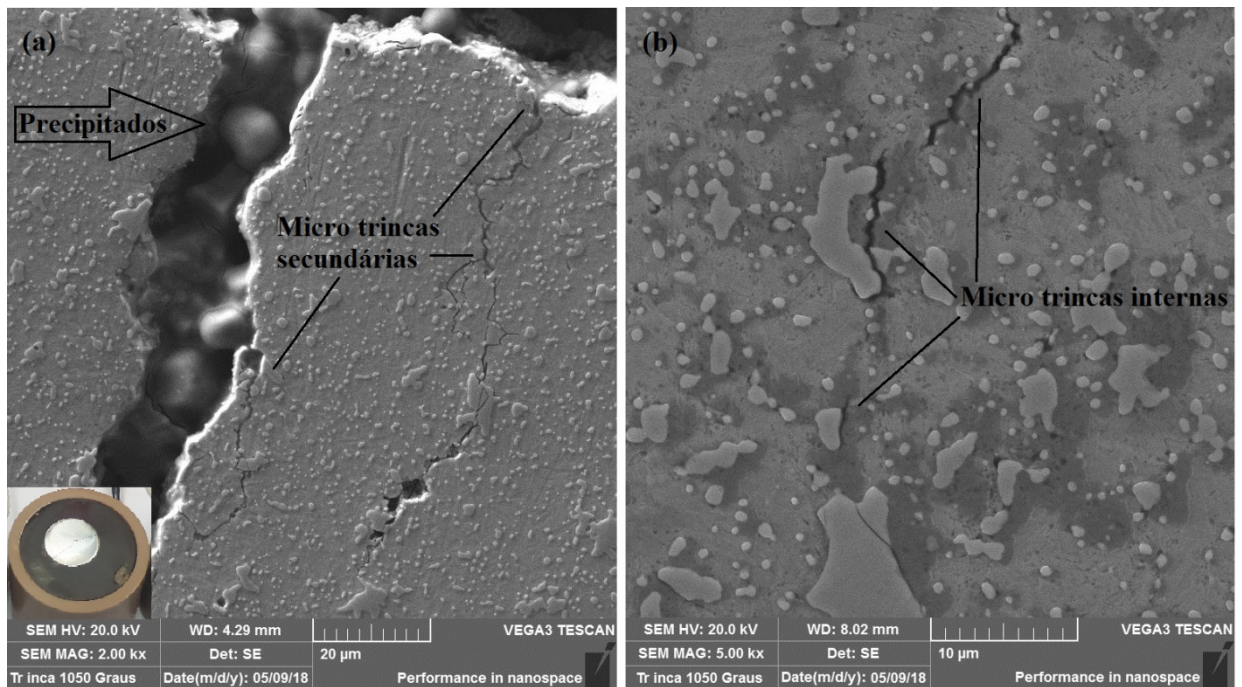


Fonte: O Autor.

As amostras temperadas em 1050°C, em todos os valores de tempo de permanência na temperatura de austenitização, apresentaram trincas pós têmpera (Figura 47a e 47b). Estas trincas se apresentam de forma contínua em toda extensão do diâmetro da amostra, e propagam no sentido paralelo ao de laminação. Observa-se também a formação de trincas secundárias, a partir da fratura oriunda da trinca principal. As trincas nas amostras temperadas a 1050°C, podem ser justificadas pela presença de bandas de carbonetos que, segundo a literatura, é algo característico do aço 440C (BHADESHIA, 2012; KRISHNA et al., 2015). Este fenômeno foi constatado pela análise microestrutural da amostra retirada no sentido

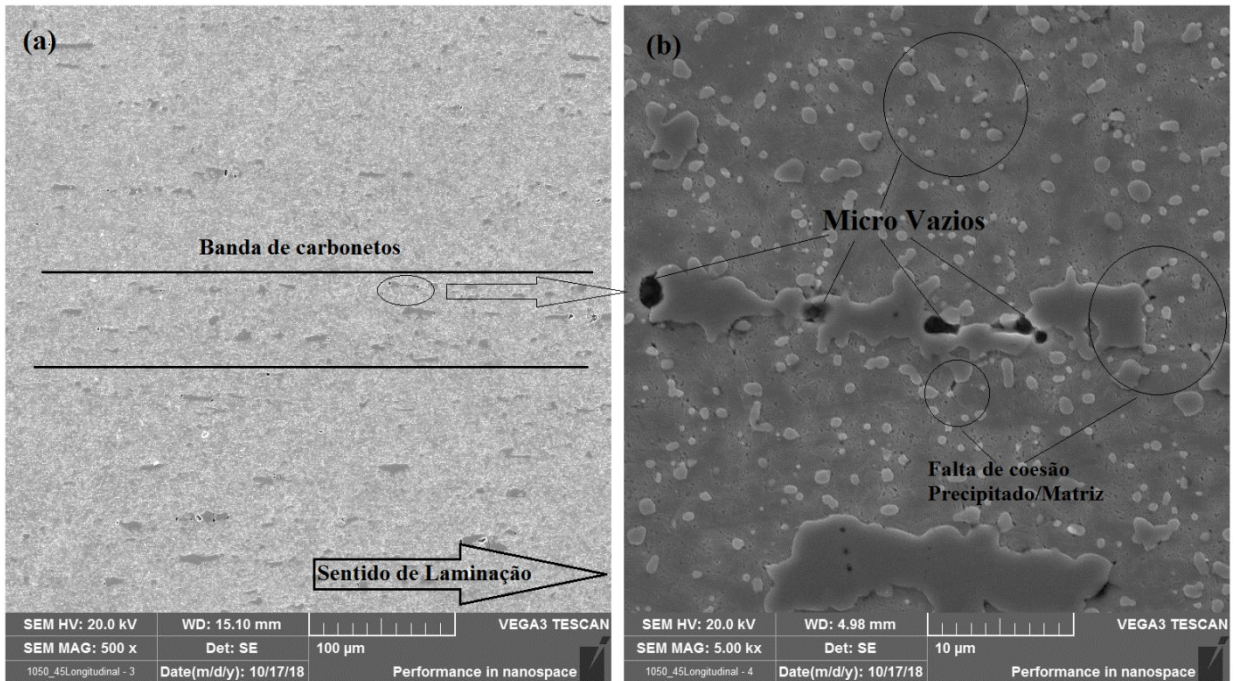
paralelo à laminação (Figura 48) onde se observa as bandas de precipitados primários e secundários, e uma grande quantidade de microvazios.

Figura 47. Microestrutura do material temperado a 1050°C por 45 minutos (longitudinal à laminação) destacando: (a) trincas primária e secundarias, e (b) microtrincas e sua interação com os carbonetos. Imagem MEV após ataque de esfregamento com acido nítrico 50% v. diluído em água, seguido de imersão em banho de ultrassom com solução HCl 50% v. diluído em água.



Fonte: O Autor.

Figura 48. Microestrutura do material temperado a 1050°C por 45 minutos (longitudinal à laminação) destacando: (a) bandas de carbonetos, e (b) microvazios. Imagem MEV após ataque de esfregamento com ácido nítrico 50% v. diluído em água, seguido de imersão em banho de ultrassom com solução HCl 50% v. diluído em água.



Fonte: O Autor.

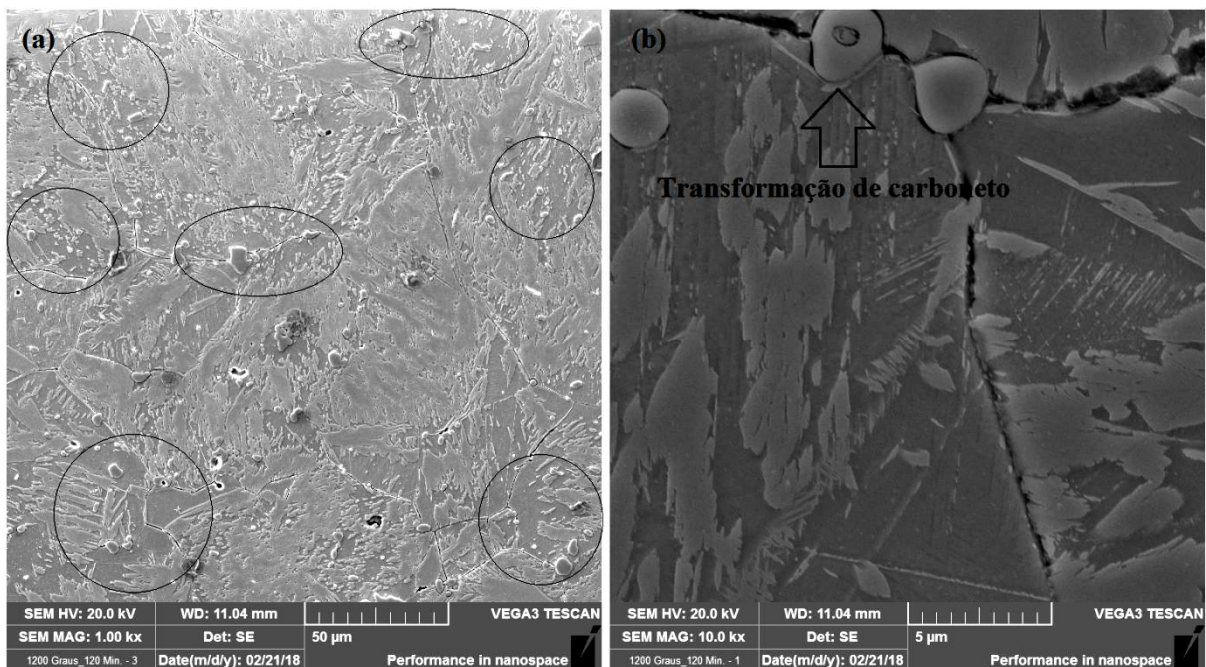
As trincas tanto primárias quanto secundárias, propagam-se de forma sinuosa de pequenas curvas (zigue-zague), esta morfologia ocorre devido ao ponto de menor coesão ser as interfaces matriz/precipitados, o que faz com que a trinca apareça circundando os precipitados principalmente os primários como pode ser observado no núcleo da trinca na Figura 47b (MANWATKAR et al., 2017). Nesta Figura, também são observadas a existência de trincas internas independentes, característica de trincas de resfriamento formadas por tensão residual da martensita (SUGIANTO et al., 2009).

Na amostra temperada em 1200°C, observou-se um grão austenítico de grande tamanho, Figura 49b, o que pode gerar uma maior retenção de austenita após o resfriamento. A presença em excesso da austenita retida, gera na aplicação em rolamentos, impactos extremamente prejudiciais, pois a mesma além de ser uma estrutura metaestável, influencia de forma considerável na resistência mecânica do material (CUI et al., 2018).

Nas amostras temperadas na temperatura de 1200°C, a redução dos precipitados de forma arredondada pode ter ocorrido pela difusão de elementos de liga nestes, fazendo com que aumentem seu tamanho, variando assim sua geometria e estequiometria. Este fenômeno pode

ser observado na Figura 49b, com a formação de estrutura do tipo casca-núcleo (*core-shell*) onde os carbonetos M_7C_3 se transformam em $M_{23}C_6$ devido à difusão (WANG; LI, 2018; WIECZERZAK *et al.*, 2017). Regiões sem as placas de martensita ao redor dos precipitados formados, devido a dissolução do carbono da martensita nos precipitados também foram observadas na Figura 49a.

Figura 49. Microestrutura do aço 440C temperado a 1200°C por 120 min. Em destaque: (a) zonas sem placas de martensita e (b) transformação do M_7C_3 em $M_{23}C_6$. Imagem MEV após ataque de esfregamento com ácido nítrico 50% v. diluído em água, seguido de imersão em banho de ultrassom com solução HCl 50% v. diluído em água.



Fonte: O Autor.

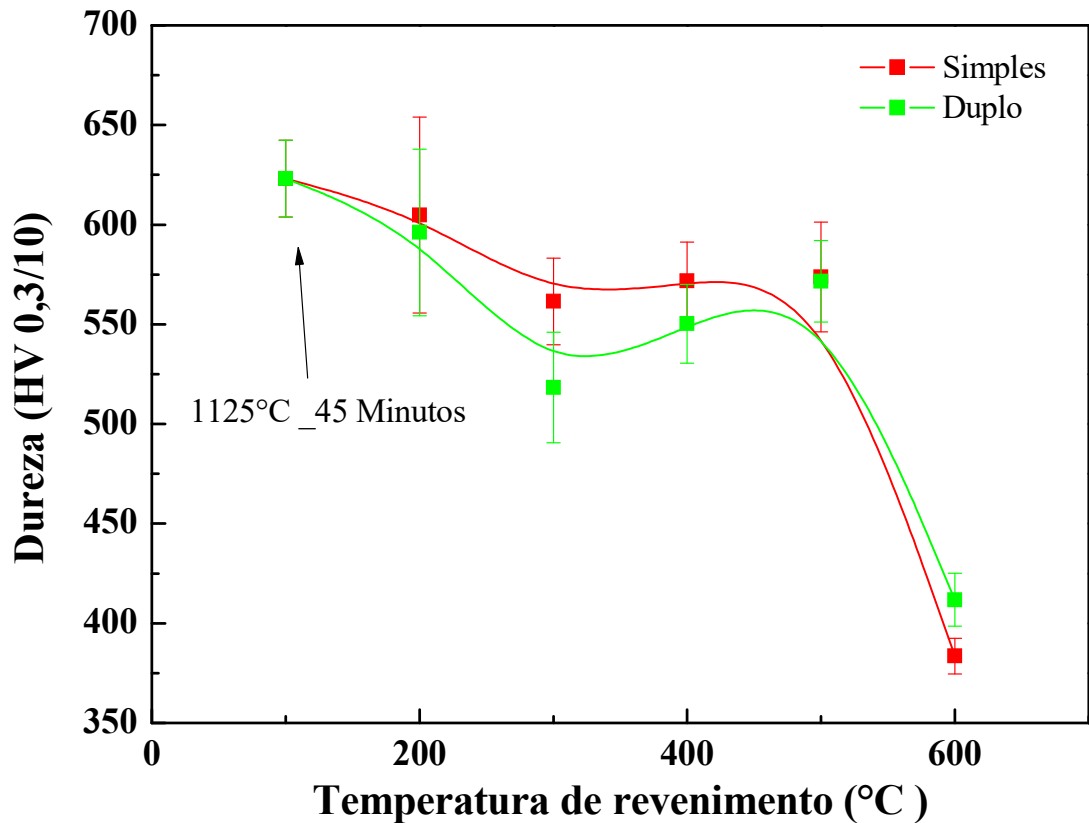
5.3. Definição dos parâmetros de revenimento

Nesta fase são avaliados os parâmetros, temperatura e quantidade de ciclos do tratamento de revenimento. Na busca de definir os parâmetros que melhor correlacione maior valor de dureza e melhor resistência à corrosão.

5.3.1. Dureza

Os valores de dureza das amostras em função da temperatura de revenimento nos dois ciclos propostos são mostrados na Figura 50.

Figura 50. Variação da dureza Vickers em função da temperatura de revenimento. Aço ABNT 440C temperado (1125°C por 45 minutos).



Fonte: O Autor.

Para as amostras submetidas ao tratamento térmico de revenimento simples, observa-se uma queda nos valores de dureza das amostras revenidas até 500°C e uma queda mais expressiva (aproximadamente 65%), nas amostras revenidas em 600°C, quando comparadas à amostra somente temperada.

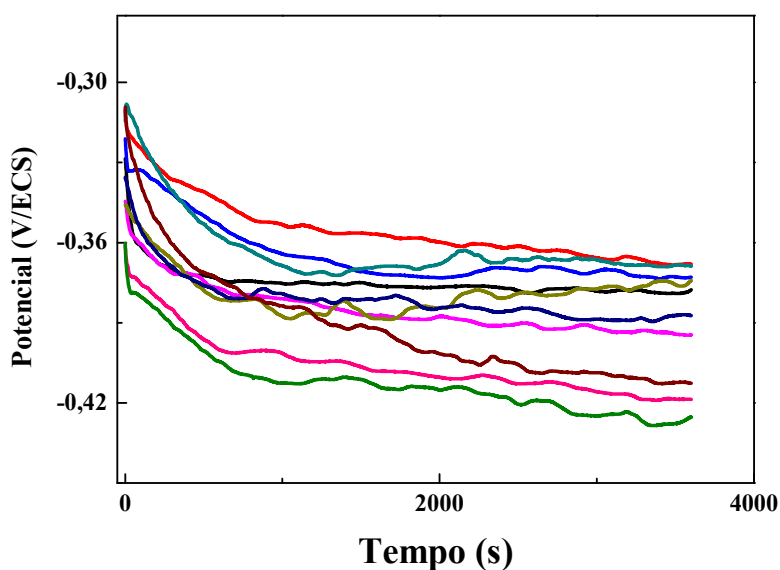
Na faixa de temperatura de revenimento avaliada, vários fenômenos de endurecimento e amolecimento podem se fazer presente como: A perda da tetragonalidade da martensita (BHADESHIA, 2012); a precipitação de carbonetos extremamente finos gerando o fenômeno denominado “endurecimento secundário” (HUANG et al., 2017; VALASAMUDRAM et al., 2018; PEISSL et al., 2006; KRISHNA et al., 2015; KAJINIC; DIXON; HARM, 2002); a decomposição da austenita retida (PEREZ et al., 2009); o coalescimento dos carbonetos finos (HONEYCOMBE; BHADESHIA, 2006).

Com relação aos valores de dureza para as amostras expostas a dois ciclos de revenimento, o comportamento em função da temperatura foi semelhante ao observado nas amostras com apenas um ciclo de revenimento.

5.3.2. OCP

O perfil das curvas de potencial de circuito aberto das amostras revenidas, se assemelha ao perfil apresentado pelas amostras temperadas, conforme mostram as Figura 51 e 52. Nas amostras ensaiadas em meio 3,5%p. NaCl (Figura 51), se observa a queda inicial devido à possível dissolução da camada passiva, seguida de uma menor variação no potencial (possível estabilização). Ao observar os valores de potencial onde a possível estabilização acontece, nota-se que estes se aproximam de -400 mV (ECS), isto ocorre devido ao potencial padrão de eletrodo dos principais elementos presentes na liga ser aproximadamente este. Algumas variações ocorrem devido a uma maior solubilização de elementos nobres que possuem um potencial padrão de eletrodo maior, aumentando o potencial misto de eletrodo (JEGDIC; DRAZIC; POPIC, 2008).

Figura 51. Evolução do potencial de circuito aberto em meio 3,5%p. NaCl para as amostras revenidas em ciclos simples e duplo em todas temperaturas. Aço ABNT 440C temperado (1125°C por 45 minutos).



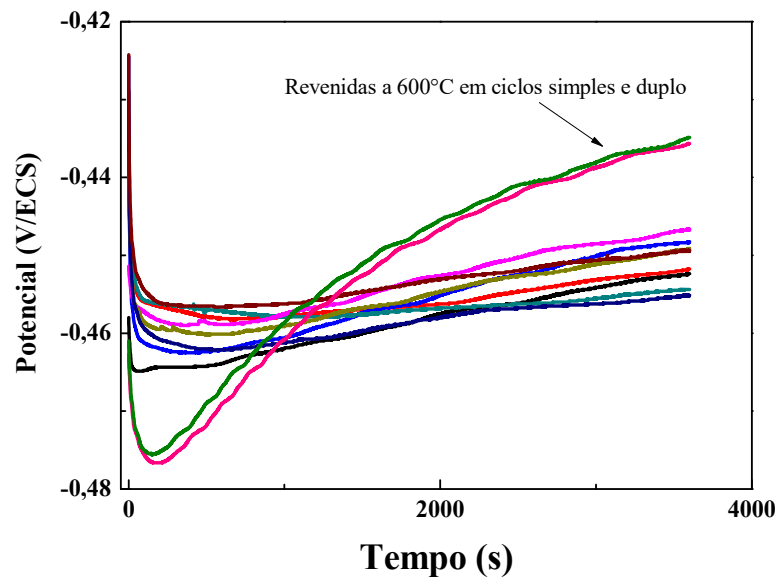
Fonte: O Autor.

Nas amostras ensaiadas em meio 0,1M H₂SO₄ (Figura 52), observa-se que duas curvas diferem do comportamento das demais, são estas as condições revenidas a 600°C em ciclos simples e duplo. As mesmas apresentam uma queda de potencial inicial até valores mais negativos com posterior aumento do potencial.

Este fenômeno pode ser causado por uma menor quantidade de elementos de liga na matriz, visto que, estas condições apresentaram uma maior formação de precipitados. O que justificaria a queda inicial a valores menores. Outra justificativa pode ser a variação da estrutura da camada passivadora, onde esta pode ser formada por uma camada de óxido (estrutura quimicamente/mecanicamente mais estável) maior (> teor Cr da liga) ou menor (> teor Cr da liga).

O aumento de potencial mais expressivo na sequência do ensaio destas amostras quando comparada às demais, pode ser justificado por uma possível formação de uma camada mais espessa de hidróxido, que embora quimicamente não melhore o caráter protetor da camada passiva de forma efetiva, este aumenta a barreira física do filme passivador (COSTA; MARCUS, 1993).

Figura 52. Evolução do potencial de circuito aberto em meio 0,1M H₂SO₄ para as amostras revenidas em ciclos simples e duplo em todas temperaturas. Aço ABNT 440C temperado (1125°C por 45 minutos).



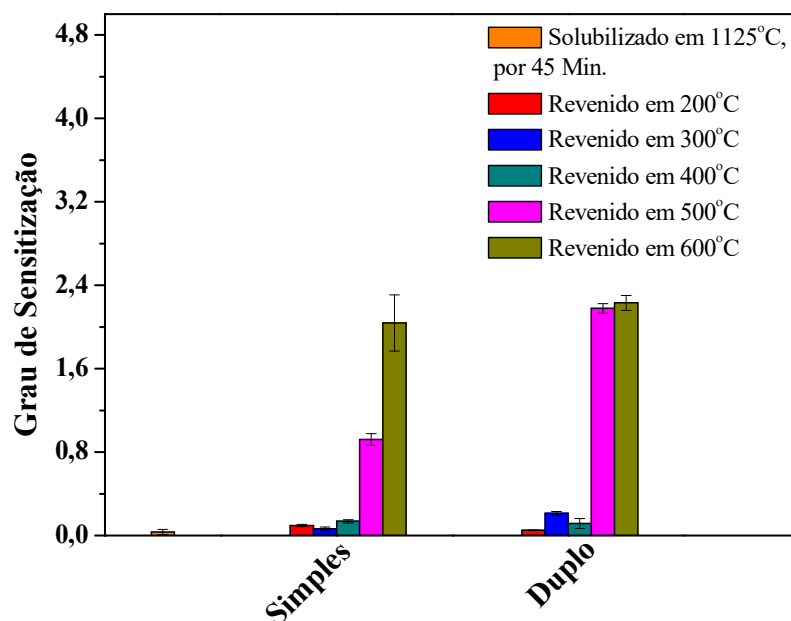
Fonte: O Autor.

5.3.3. Caracterização quanto a corrosão intergranular

Com relação às amostras revenidas, o grau de sensitização das mesmas aumentou com o aumento da temperatura, em ambos ciclos (simples e duplo) de revenimento, conforme mostrado na Figura 53. O aumento no grau de sensitização, ocorre devido ao aumento na fração de carbonetos precipitados após o revenimento, o que intensifica em maiores temperaturas. O fenômeno citado se confirma nas Figuras 54 e 55, onde são comparadas as microestruturas obtidas pelo ataque em ácido oxálico das amostras revenidas em ciclo simples nas temperaturas de 200 e 600°C (enfatizando a variação da temperatura) e comparando as amostras revenidas a 200°C nos ciclos simples e duplo (enfatizando a variação do ciclo).

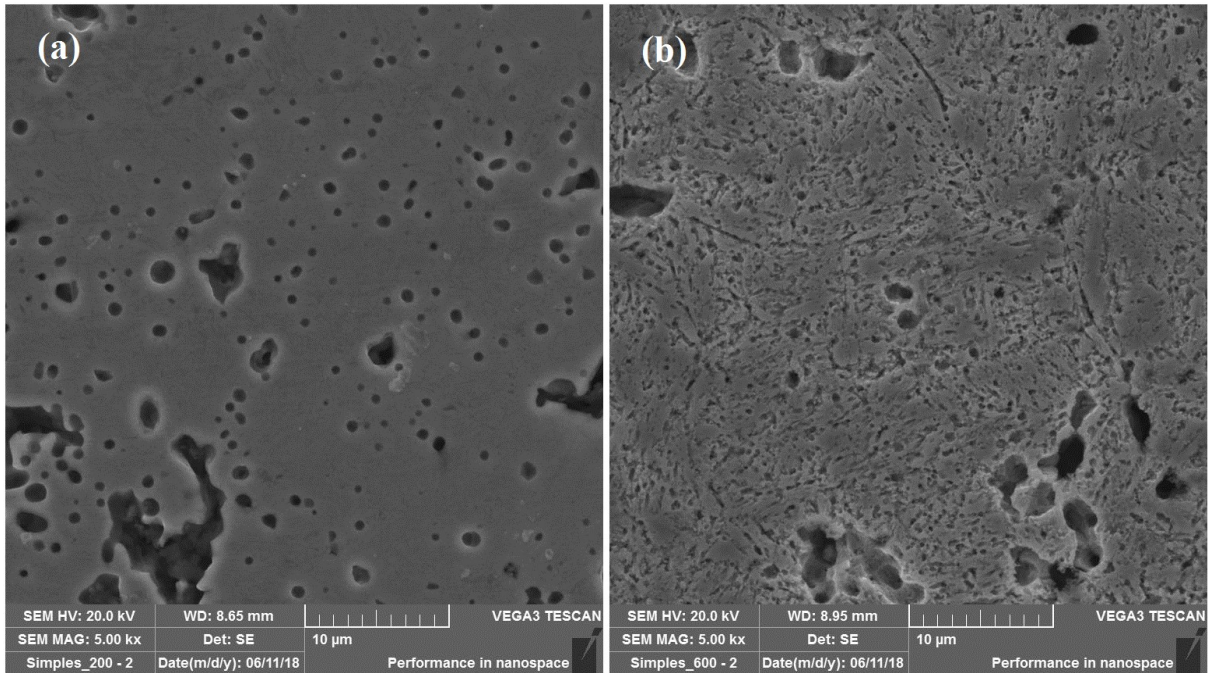
Avaliando as estruturas, nota-se uma maior quantidade de buracos deixados pelo despreendimento de precipitados a condição revenida em ciclo simples 600°C, quando comparada a revenida em ciclo simples a 200°C. O que também ocorre na condição a revenida em ciclo simples a 200°C quando comparada à revenida em ciclo duplo a 200°C.

Figura 53. Variação do GS no ensaio DL-EPR após revenimento. Aço ABNT 440C temperado (1125°C por 45 minutos).



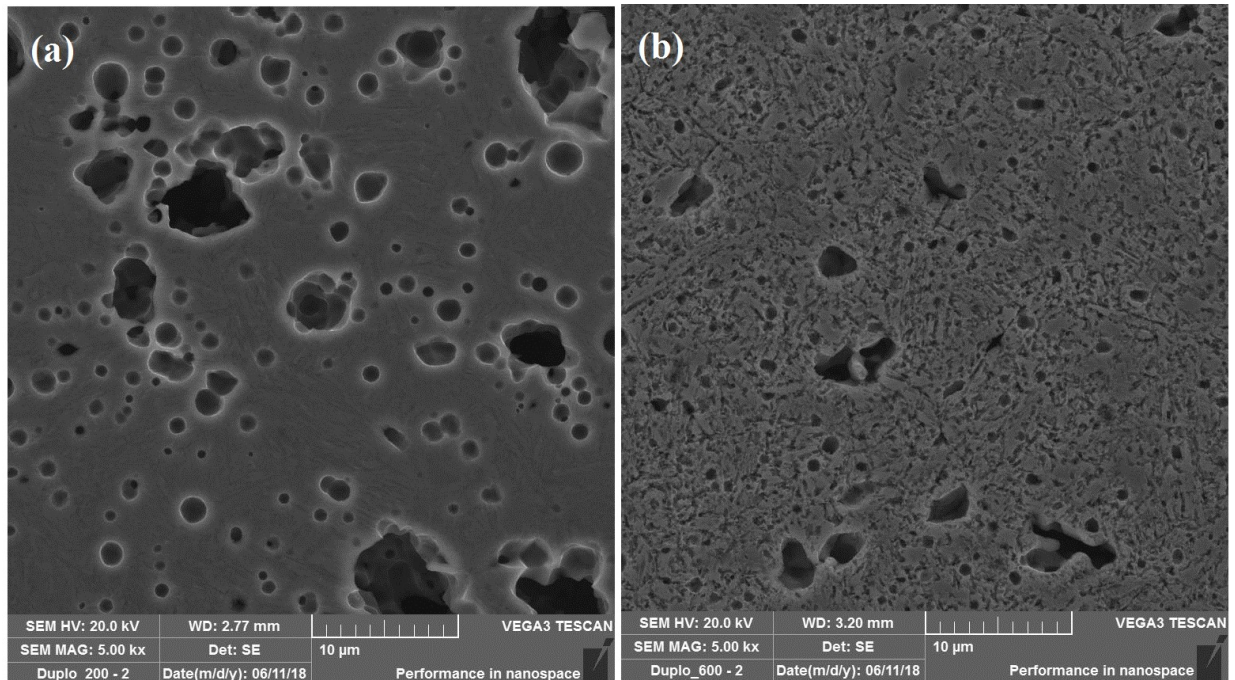
Fonte: O Autor.

Figura 54. Imagens de MEV obtidas após ensaio de dissolução por ácido oxálico das amostras revenidas em ciclo simples nas temperaturas de: (a) 200°C e (b) 600°C. Aço ABNT 440C.



Fonte: O Autor.

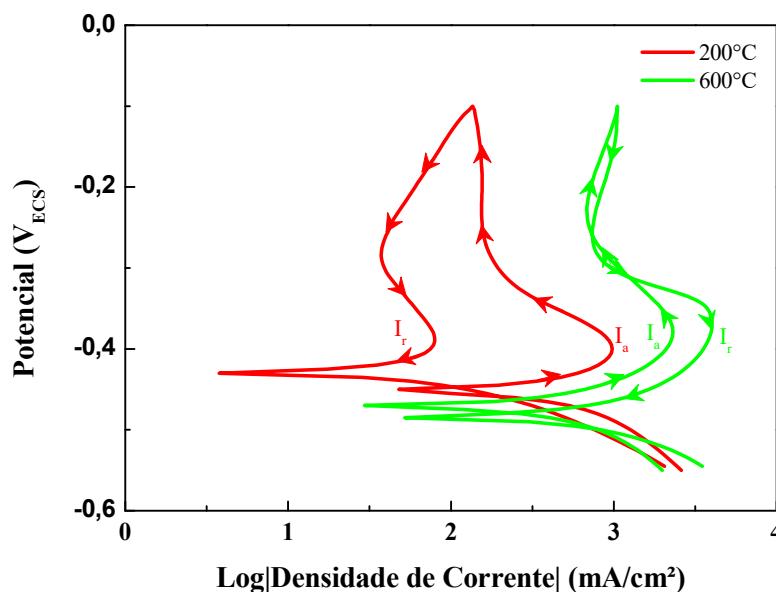
Figura 55. Imagens de MEV obtidas após ensaio de dissolução por ácido oxálico das amostras revenidas em ciclo duplo nas temperaturas de: (a) 200°C e (b) 600°C. Aço ABNT 440C.



Fonte: O Autor.

Avaliando as curvas DL-EPR das amostras revenidas nas temperaturas de 200 e 600°C em ciclo simples, (Figura 56) é possível observar que os valores do potencial de equilíbrio, são semelhantes aos obtidos por meio da técnica de potencial de circuito aberto para o mesmo eletrólito. As pequenas alterações podem ter ocorrido devido à presença de campo elétrico na técnica DL-EPR, o que não ocorre na obtenção do potencial de circuito aberto (BERTHOMÉ, MALKI e BAROUX, 2006). Ao avaliar as curvas individualmente nota-se um deslocamento do potencial onde situam as correntes máxima de ativação e de reativação, sendo esta segunda em potenciais menores. Este deslocamento é atribuído à diferença na reação responsável pelo pico de corrente, onde a corrente máxima de ativação é devido à reação de dissolução do metal, e a corrente máxima de reativação é referente à reação de evolução de hidrogênio na superfície (JEGDIC; DRAZIC; POPIC, 2008).

Figura 56. Curvas do ensaio DL-EPR das amostras revenidas em ciclo simples nas temperaturas de 200 e 600°C. Aço ABNT 440C.



Fonte: O Autor.

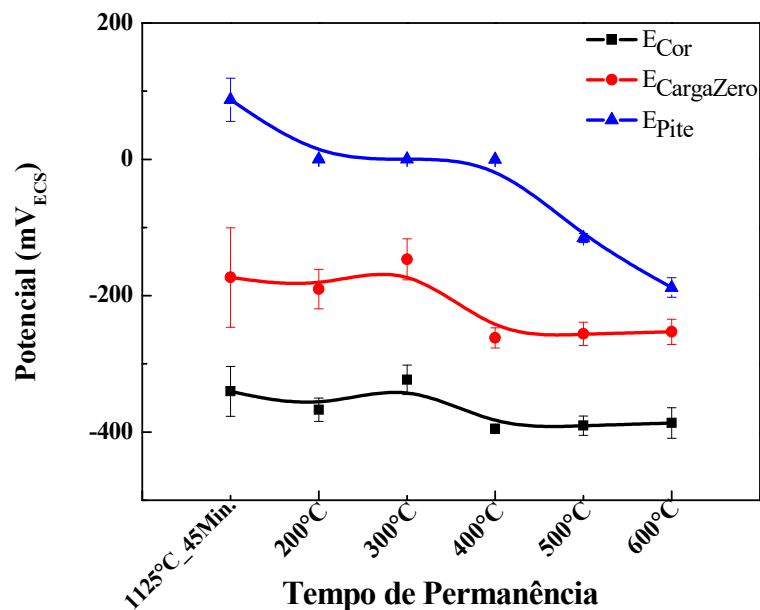
5.3.4. Ensaio de corrosão por pite

As Figuras 57 e 58 mostram as curvas para os valores de E_{Cor} , $E_{Carga\ zero}$ e E_{Pite} em função da temperatura de revenimento nos ciclos simples e duplo, respectivamente, para as amostras temperadas em 1125°C por 45 minutos. Nestas é observado que o comportamento do E_{Cor} é

semelhante ao $E_{\text{Carga zero}}$, sendo os valores do $E_{\text{Carga zero}}$ maiores, isso independente do ciclo de revenimento. Entretanto o E_{Pite} para as temperaturas de 200, 300 e 400°C praticamente se mantém constante, porém sofre queda nas temperaturas de 500 e 600°C, esta em decorrência de uma possível precipitação acentuada de carbonetos finos, que ricos em cromo, reduzem a resistência à corrosão (PEISSL et al., 2006) e também ao coalescimento destes.

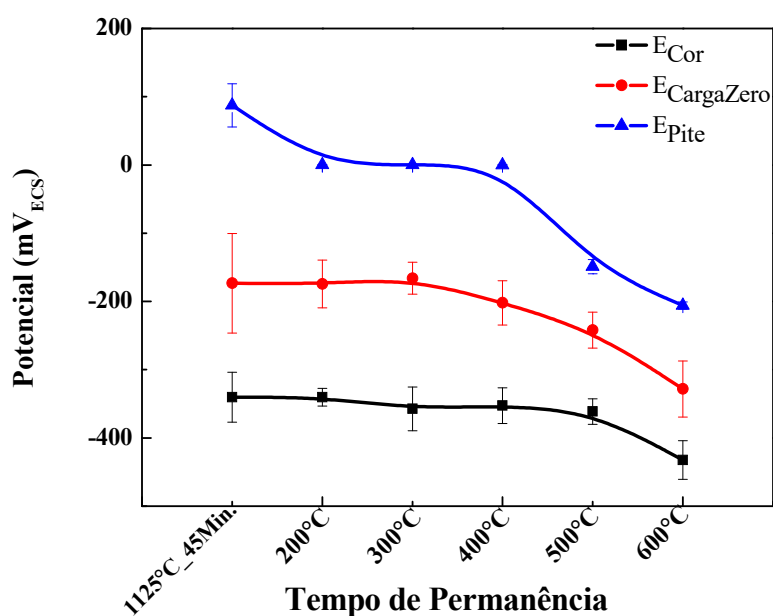
Quando comparadas as condições revenidas em ciclo simples ou duplo nota-se uma queda nos valores de potenciais nas amostras submetidas ao revenimento duplo. Esta redução é motivada pelo aumento na precipitação que reduzem a quantidade de elementos de liga na matriz.

Figura 57. Curvas de variação do E_{Cor} , $E_{\text{CargaZero}}$ e E_{Pite} das amostras revenidas em ciclo simples em função da temperatura. Valores extraídos do ensaio de polarização anódica do aço ABNT 440C.



Fonte: O Autor.

Figura 58. Curvas de variação do E_{Cor} , $E_{CargaZero}$ e E_{Pite} das amostras revenidas em ciclo duplo em função da temperatura. Valores extraídos do ensaio de polarização anódica do aço ABNT 440C.



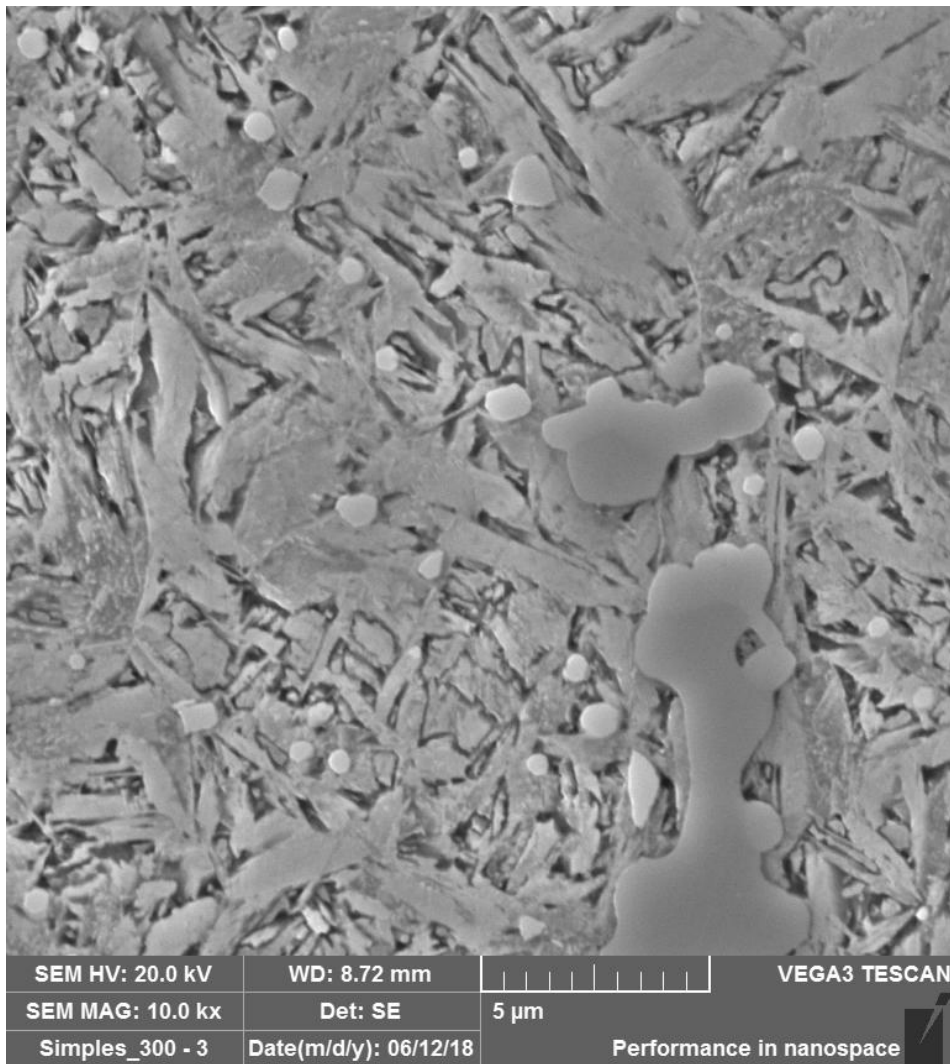
Fonte: O Autor.

5.3.5. Caracterização microestrutural

As amostras temperadas a 1125°C por 45 minutos e posteriormente revenidas em ciclo simples e duplo, apresentaram uma matriz martensítica, precipitados grosseiros arredondados e em formato de placas (Figura 59). Nestas amostras também se faz presente a estrutura austenítica (provavelmente austenita retida), esta observada pelos ensaios de difração de raios X. A maior energia térmica inserida no tratamento térmico dá uma maior efetividade na reação de transformação da austenita retida em martensita (CHIAVERINI, 1998). Assim justifica-se o desaparecimento do pico da austenita no difractograma da amostra revenidas a 600°C em ciclo simples (Figura 61).

Nas amostras revenidas a 600°C, se faz presente uma grande quantidade de precipitados, o que pode levar a redução na dureza e na resistência à corrosão devido à retirada de elementos de liga da matriz (BHADESHIA, 2012). O alinhamento destes precipitados, provavelmente, nos contornos de grão pode ser percebido na amostra revenida em ciclo duplo (Figura 60).

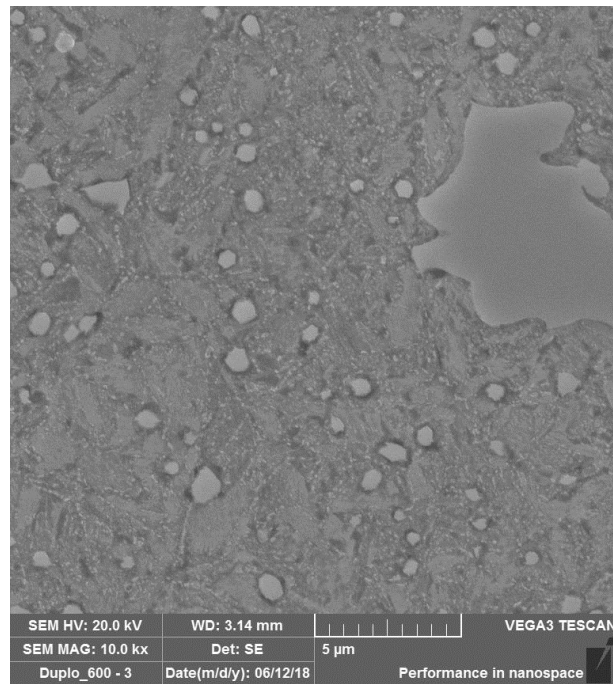
Figura 59. Microestrutura 440C temperado a 1125°C por 45 minutos, e revenido a 200°C em ciclo simples. Aço ABNT 440C. Imagem MEV após ataque de esfregamento com ácido nítrico 50% v. diluído em água, seguido de imersão em banho de ultrassom com solução HCl 50% v. diluído em água.



Fonte: O Autor.

No difractograma os picos indicados por α correspondem a ferrita e martensita. Outro fato observado é que os picos principais dos carbonetos M_7C_3 e $M_{23}C_6$ coincidem com o pico da martensita/ferrita, e os picos secundários dos carbonetos M_7C_3 sobrepõem o dos $M_{23}C_6$ (que possuem menor intensidade). Tal fato dificultou a indexação dos picos das fases presentes, onde alguns destes foi indicado por até três prováveis fases conforme mostra a Figura 61.

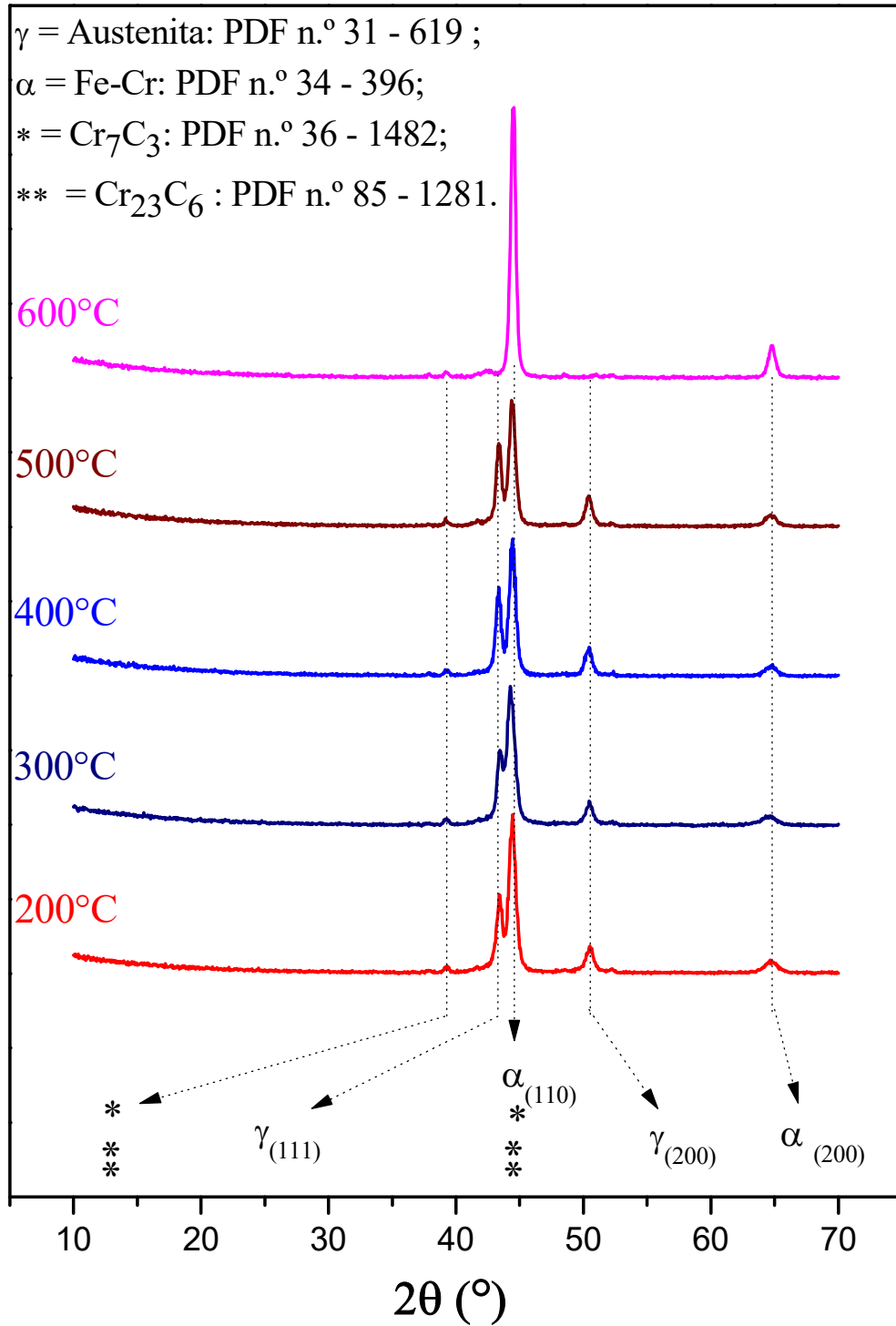
Figura 60. Microestrutura do aço 440C temperado a 1125°C por 45 minutos, e revenido a 600°C em ciclo duplo. Aço ABNT 440C. Imagem MEV após ataque de esfregamento com ácido nítrico 50% v. diluído em água, seguido de imersão em banho de ultrassom com solução HCl 50% v. diluído em água.



Fonte: O Autor.

Figura 61. Difratograma obtido por difração de raios X das amostras revenidas em diferentes temperaturas por ciclo simples. Aço ABNT 440C temperado (1125°C por 45 minutos).

Revenimento simples



Fonte: O Autor.

5.4. Comparação

Com base nas análises realizadas foi escolhida a condição temperada a 1125°C por 45 minutos e posteriormente revenida em ciclo simples por duas horas na temperatura de 300°C, como a condição que melhor correlaciona maior valor de dureza uma resistência à corrosão. Esta condição, foi comparada com um rolamento comercializado que utiliza o mesmo material base (aço ABNT 440C). Assim, avaliou-se somente a influência do tratamento térmico utilizado no material já aplicado.

5.4.1. Dureza

Quanto à dureza, o material exposto a condição de tratamento térmico proposta no presente trabalho apresentou valores próximos aos apresentados pelos elementos do rolamento. Cada elemento que compõe o rolamento avaliado, embora seja do mesmo material, possuem valores de dureza diferentes devido ao processo de fabricação no qual estes são submetidos. , foi realizado um comparativo entre os valores médios de cada componente do rolamento e a condição de tratamento térmico proposta no presente trabalho, bem como foi medida a variação entre estes valores (Tabela 3).

Tabela 3. Dureza Rolamento x condição proposta (HV 0,3/10).

Rolamento		Condição proposta	Variação
Esfera	630 ±38	561 ±21	11%
Pista interna	569 ±29	561 ±21	1%
Pista externa	616 ±16	561 ±21	9%

Fonte: O Autor.

Sendo assim para outras análises foi utilizado o material da pista interna, visto que este possui valor de dureza mais aproximado à condição de tratamento térmico proposta no presente trabalho.

5.4.2. OCP

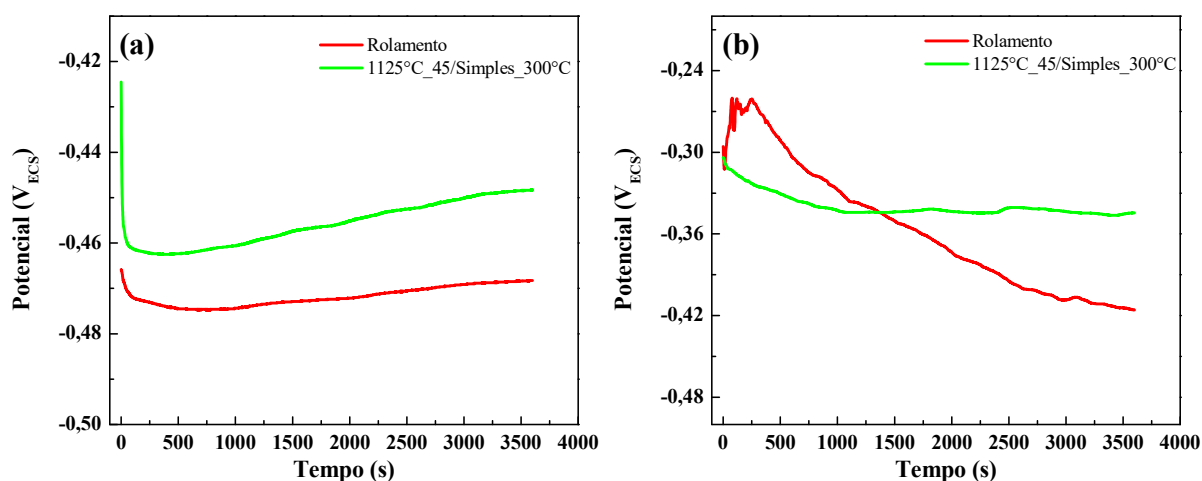
Avaliando as curvas de potencial de equilíbrio (Figura 62), observa-se que o material submetido condição de tratamento térmico proposta no trabalho apresenta maiores valores de potencial que o rolamento após o equilíbrio. Isto, caracteriza uma maior quantidade de elementos de liga com potencial de eletrodo maiores solubilizados na matriz. Fazendo com

que o potencial de eletrodo misto seja maior na condição proposta quando comparado ao rolamento.

Avaliando as condições expostas à solução 0,1 Mol H_2SO_4 (Figura 62a) observa-se que após a queda inicial brusca ambas as amostras aumentam o valor do potencial caracterizando a formação de filme passivo. O rolamento quando imerso em solução 3,5% p. NaCl não apresenta um equilíbrio em potencial definido, a queda constante do potencial caracteriza uma dissolução constante (Figura 62b).

Evolução do potencial de circuito aberto em meio 0,1M H_2SO_4 para as amostras revenidas em ciclos simples e duplo em todas temperaturas. Aço ABNT 440C temperado (1125°C por 45 minutos).

Figura 62. Evolução do potencial de circuito aberto do rolamento e da condição proposta nos meios: (a) 0,1 Mol H_2SO_4 e (b) 3,5 p. NaCl.

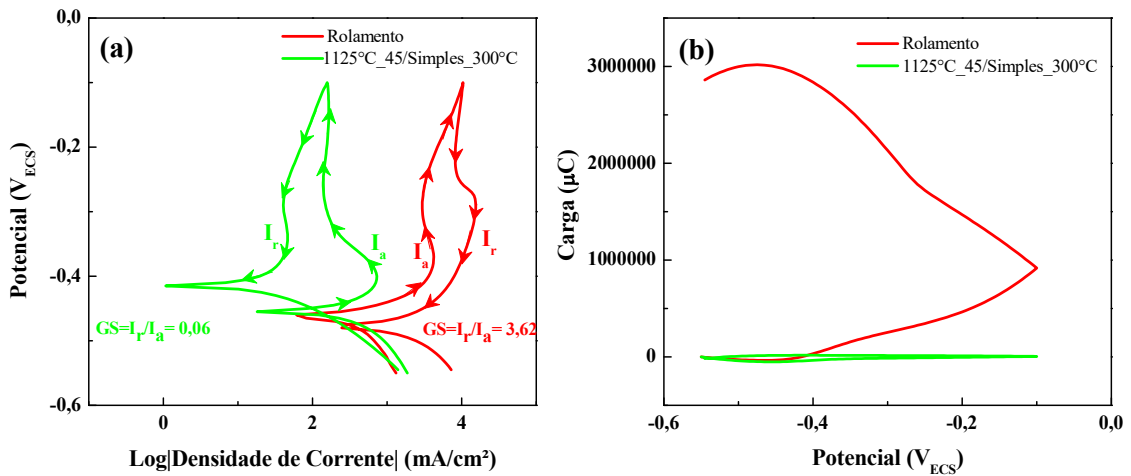


Fonte: O Autor.

5.4.3. Caracterização quanto a corrosão intergranular

Comparando as amostras quanto à resistência à corrosão intergranular, observa-se nas curvas apresentadas na Figura 63 que o rolamento possui um grau de sensibilização maior, sendo o do rolamento 3,62 e para a condição proposta de 0,06. O GS também pode ser correlacionado à fração de fases intermetálicas presentes no material. Analisando as curvas, nota-se que a do rolamento apresenta também maior corrente e com isso maior carga, o que caracteriza uma maior reatividade no intervalo e meio analisado.

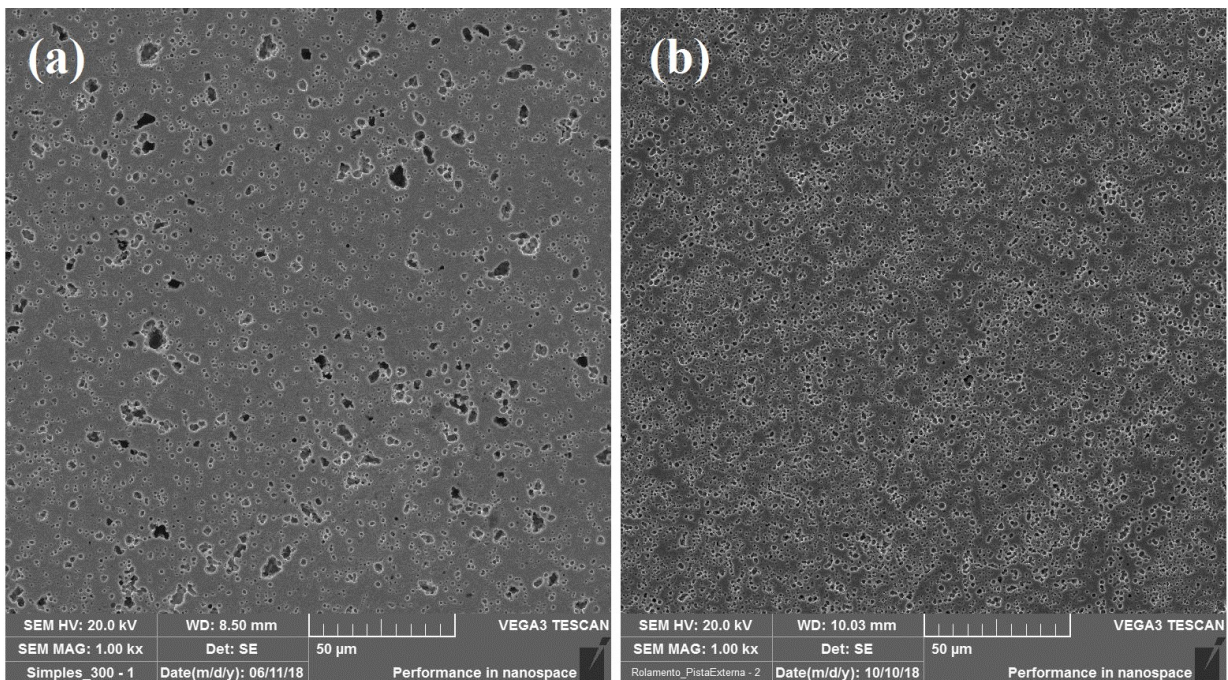
Figura 63. Curvas comparativas do ensaio DL-EPR: (a) Potencial x Log|Densidade de corrente| e (b) Potencial x Carga.



Fonte: O Autor.

A Figura 64 mostra as imagens das amostras após serem submetidas ao teste de dissolução por ácido oxálico. Nestas, observa-se uma maior quantidade de impressões deixadas pelo desprendimento de fases intermetálicas pela dissolução da interface precipitado/matriz, na amostra do rolamento.

Figura 64. Imagens de MEV obtidas após o ensaio de dissolução por ácido oxálico das amostras: (a) condição proposta e (b) rolamento.



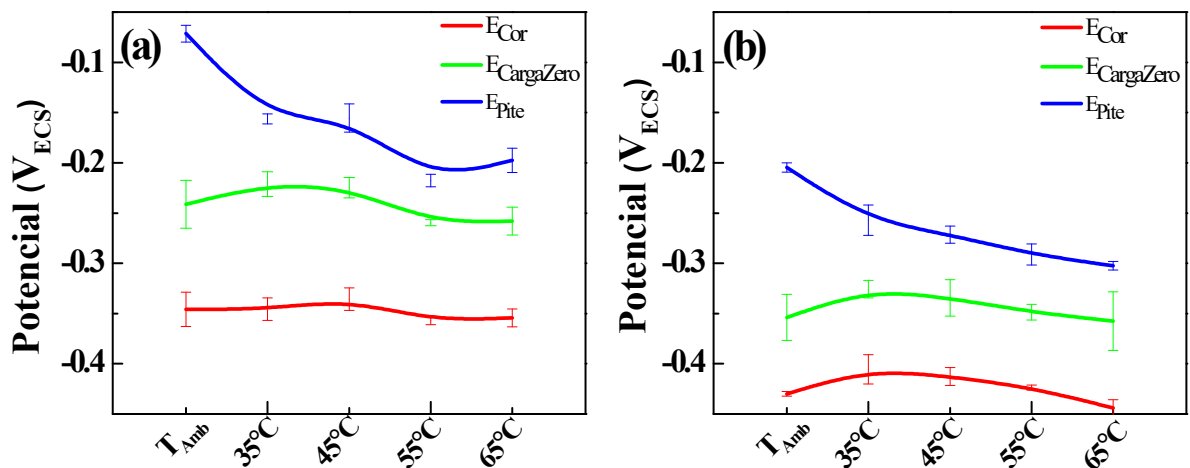
Fonte: O Autor.

5.4.4. Ensaio de corrosão por pite e determinação da CPT

Comparando os dois materiais quanto à corrosão por pite e correlacionando com variações da temperatura, observa-se que a condição proposta no presente trabalho tem os potenciais maiores em relação ao rolamento, Figura 65. Este fato confirma a maior estabilidade do filme formado na condição de tratamento proposta no trabalho.

Os valores de E_{Pite} de ambas as amostras reduziu com o aumento da temperatura do ensaio. Observando o comportamento das variáveis E_{Cor} , $E_{CargaZero}$ e E_{Pite} , nota-se que E_{Cor} e $E_{CargaZero}$ não sofrem variação significativa com o aumento da temperatura. A variação do E_{Pite} mostra a interferência da temperatura nos mecanismos de repassivação, onde o aumento da temperatura afeta a estabilidade do filme passivo.

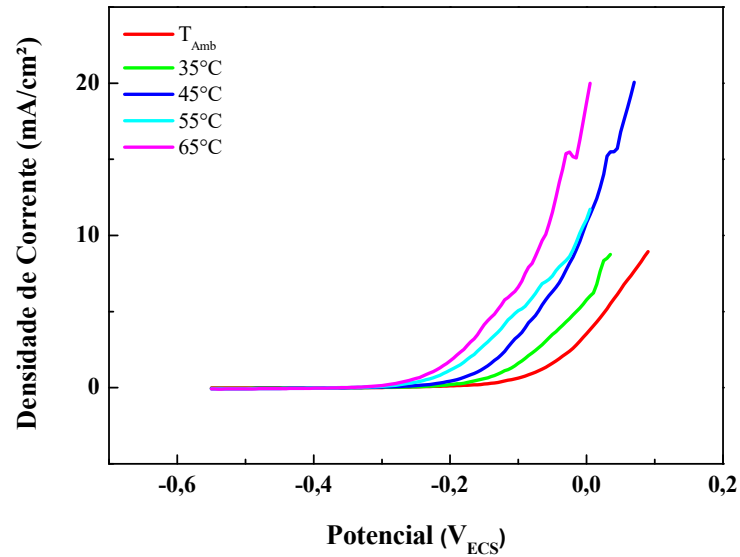
Figura 65. Curvas de variação do E_{Cor} , $E_{CargaZero}$ e E_{Pite} em função da temperatura do ensaio para: a) condição proposta e (b) rolamento.



Fonte: O Autor.

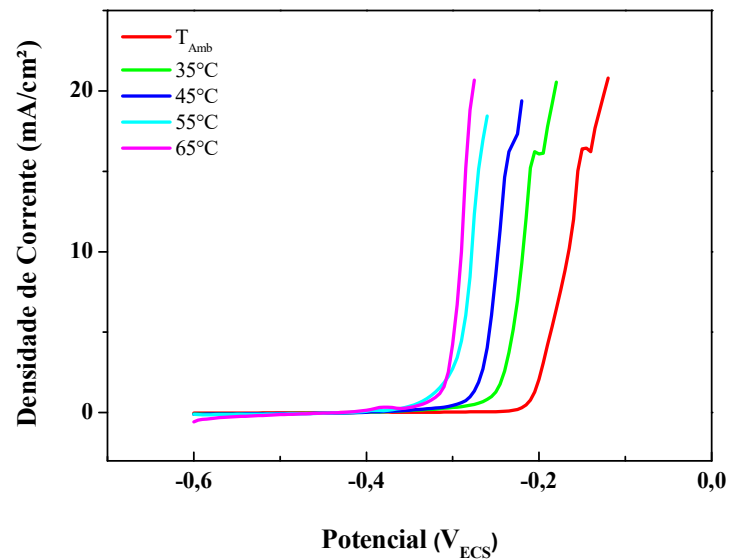
Em algumas curvas de polarização potenciodinâmica (Figura 66 e 67), observa-se uma redução na corrente gerando um distúrbio na curva em valores de densidade de corrente em torno de 15 mA/cm^2 , este pode estar relacionado com a formação de complexos entre as espécies de Cr(VI) que compunham o filme e são libertadas para o seio da solução (OUERD et al., 2008). Outro fato que pode justificar esta redução repentina na corrente é o fenômeno de segunda passividade, este é seguido da evolução de oxigênio.

Figura 66. Curvas de polarização potenciodinâmica em temperatura variável na condição proposta.



Fonte: O Autor.

Figura 67. Curvas de polarização potenciodinâmica em temperatura variável no rolamento.

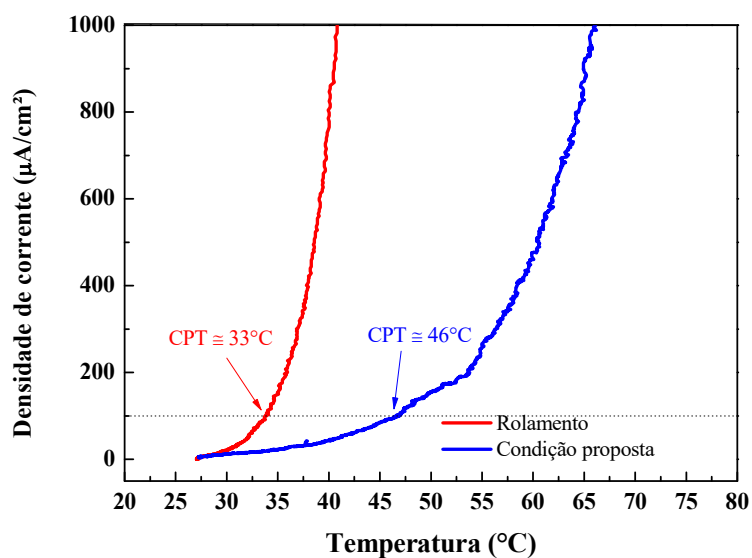


Fonte: O Autor.

A definição da CPT por meio da técnica de polarização potenciodinâmica não foi conclusiva, visto que os valores de E_{Pite} não apresentaram quedas bruscas. Assim o valor das CPTs foram definidos pelas curvas de cronoamperometria, conforme apresentadas na Figura

68, nestas se torna mais evidente o menor valor da CPT do rolamento, que para este é de aproximadamente 33°C e para a condição proposta é de aproximadamente 46°C.

Figura 68. Curvas de variação da densidade de corrente com a variação da temperatura da meio.



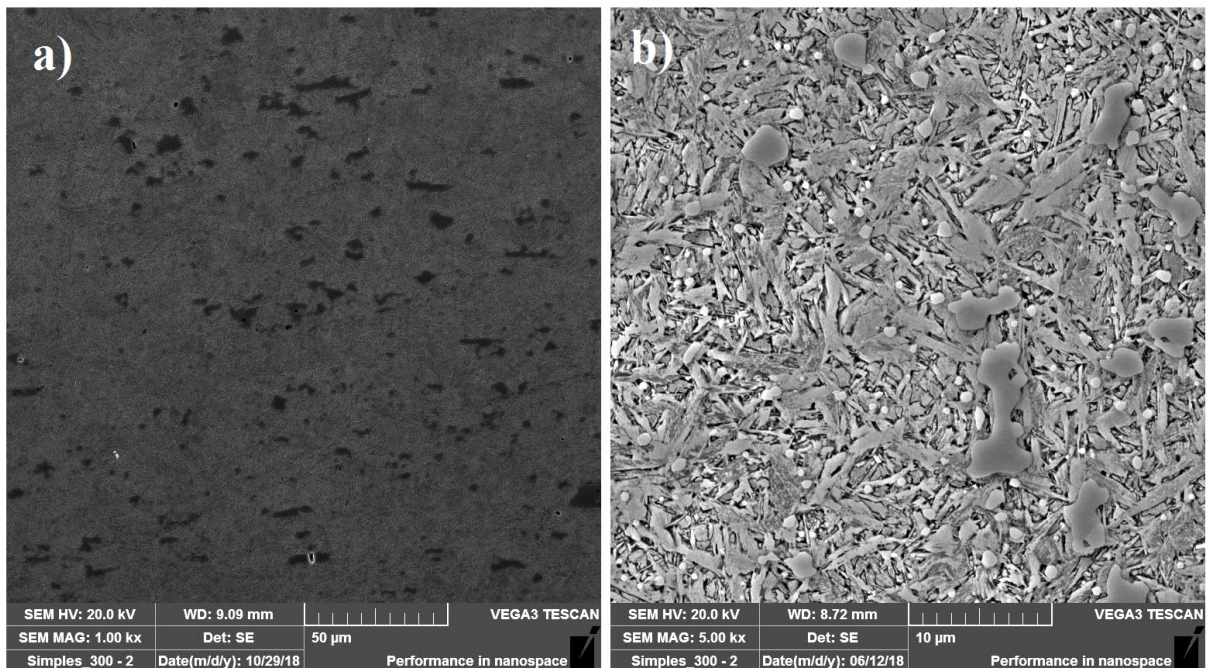
Fonte: O Autor.

A maior estabilidade quanto à temperatura da condição proposta no presente trabalho pode sinalizar uma maior solubilização de molibdênio, uma vez que este elemento funciona adsorvendo na superfície como molibdatos ou bloqueando sítios ativos durante a dissolução ativa (FRANKEL, 1998). E visto que, este elemento se faz presente no aço ABNT 440C de forma considerável.

5.4.5. Caracterização microestrutural

O material tratado termicamente no presente trabalho, tem sua microestrutura composta por uma matriz martensítica e precipitados (Figura 69b) e possíveis frações de austenita retida. Na Figura 69a e mostrado a estrutura da amostra exposta ao tratamento termico proposto, porém esta retirada no sentido paralelo ao de laminação do material, isto, no intuito de identificar possíveis formações de bandas de precipitados. Nesta imagem não se identifica formação de bandas, existe placas de precipitados, mas estes são dispostos de forma aleatória na matriz.

Figura 69. Microestrutura do aço ABNT 440C temperado a 1125°C por 45 minutos e revenido a 300°C em ciclo simples amostras em sentido: (a) longitudinal à laminação e (b) transversal à laminação. Imagem MEV após ataque de esfregamento com ácido nítrico 50% v. diluído em água, seguido de imersão em banho de ultrassom com solução HCl 50% v. diluído em água.



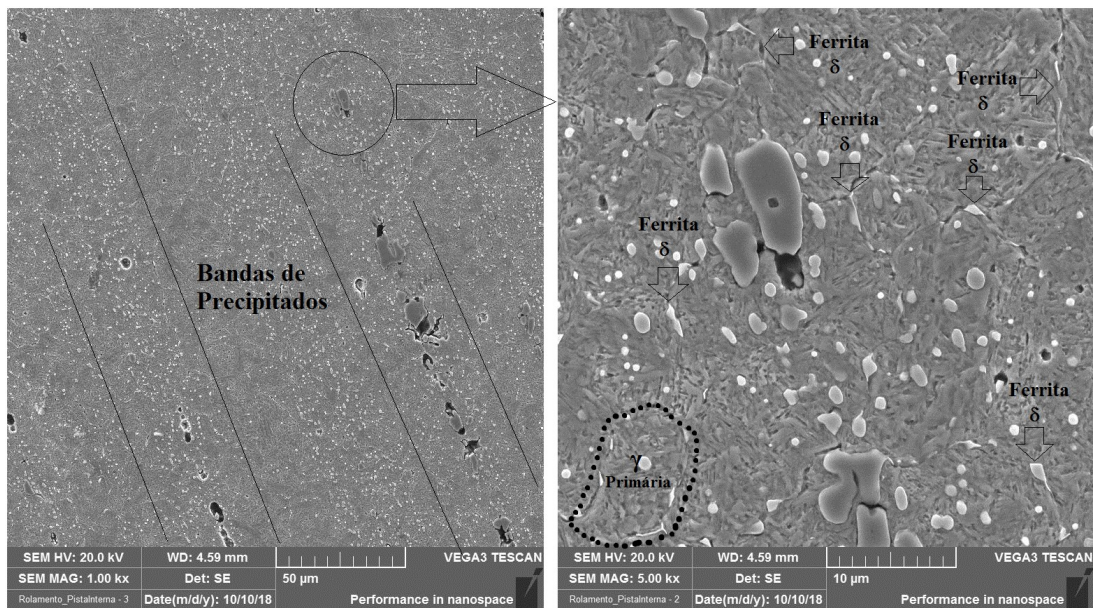
Fonte: O Autor.

O rolamento possui uma microestrutura composta por uma matriz martensítica, precipitados e uma fina estrutura nos contornos de grãos da austenita primitiva. A Figura 70 mostra a microestrutura do rolamento, onde pode-se também observar a formação de bandas de precipitados. Visto que, as amostras da pista interna dos rolamentos foram avaliadas no sentido paralelo à pista rolante, nota-se que o projeto do rolamento é feito para que as bandas de precipitados fiquem no sentido perpendicular à aplicação da carga.

A estrutura que se concentra nos contornos de grãos da austenita primitiva do rolamento, apresenta-se mais alta em relação ao restante da estrutura (caracterizado pela cor mais clara nas imagens por MEV), o que caracteriza que a mesma não se dissolveu no ataque químico. A grande quantidade de elementos alfacênicos (cromo, molibdênio) presente neste material, pode ter feito com que permanecesse neste a fase ferrita delta (δ -Fe), esta oriunda da etapa de solidificação (MARIANO et al., 2010). Esta fase é rica em elementos ferritizantes, sendo assim a presença desta causa um empobrecimento de elementos como cromo e molibdênio na matriz (NIESSEN; TIEDJE; HALD, 2017). O empobrecimento da matriz gerado pela

presença desta estrutura corrobora com os dados de resistência à corrosão tanto intergranular quanto por pite, que, para o rolamento apresentaram os menores valores. Vale ressaltar que a existência da fase ferrita delta (δ -Fe) no rolamento, se trata de uma hipótese, visto que não se sabe o tratamento térmico qual foi exposto o rolamento.

Figura 70. Microestrutura do rolamento ampliações de: (a) 1kx e (b) 5kx. Imagem MEV após ataque de esfregamento com ácido nítrico 50% v. diluído em água, seguido de imersão em banho de ultrassom com solução HCl 50% v. diluído em água.



Fonte: O Autor.

6. CONCLUSÕES

- O maior valor de dureza do aço ABNT 440C foi alcançado no tratamento de têmpera a 1050°C, porém as amostras apresentaram trincas pós têmpera;
- A temperatura de 1125°C apresenta um limite crítico para a dureza, onde os mecanismos de endurecimento competem com os de amolecimento;
- Baseado nos ensaios, a melhor condição de tratamento térmico do presente trabalho foi a temperada a 1125°C por 45 minutos seguida de revenimento a 300°C por 2 horas;
- O tratamento térmico proposto no presente trabalho é mais eficiente quanto à resistência à corrosão intergranular e por pite e apresentou maior CPT quando comparado ao rolamento comercializado;
- Os valores de dureza apresentado pela amostra proposta no presente trabalho se mostrou relevante para a aplicação em rolamentos, visto que os valores foram bem próximos aos apresentados pelos elementos do rolamento comercializado;
- Assim, baseado nos resultados obtidos, conclui-se que o tratamento térmico proposto, têmpera a 1125°C por 45 min seguida de revenimento simples em 300°C por 2 h, pode ser uma alternativa ao tratamento térmico atualmente utilizado na fabricação de rolamentos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a vida em fadiga e a resistência ao desgaste do aço ABNT 440C submetido ao tratamento térmico proposto no presente trabalho, visto estes são esforços frequentes na aplicação em rolamentos;
- Avaliar por meio de técnicas mais apuradas, o mecanismo que causou as trincas nas amostras temperadas a 1050°C;
- Realizar ensaios de impedância eletroquímica nas amostras utilizando como eletrólito óleo lubrificante (meio em que geralmente os rolamentos são expostos);
- Avaliar condições de laminação que atenuem a formação de bandas de carbonetos no aço ABNT 440C.

8. REFERÊNCIAS

ABRACO: Associação Brasileira de Corrosão. **Corrosão – Uma abordagem geral**. Disponível em: << página pessoal. utfpr.edu.br/israel/teoria/Teoria_Corrosao_ABRACO.pdf/at.../file>>, Acesso em: 05 de janeiro de 2017.

AGOSTINHO, S.M.L.; VILLAMIL, R.F.V.; NETO, A.A.; ARANHA, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 5, 813-817, 2004.

AHLUWALIA, H. The influence of microstructure in the fabrication and electropolish finish of corrosion resistant equipment for the biopharmaceutical industry. **In: NACE Internacional Conference & Expo**. 2007. Paper nº 07698.

ALVAREZ-ARMAS, I. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering** 2008, 1, 51-57.

AMADOU, T.; BRAHAM, C.; SIDHOM, H.. Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Test Optimization in Checking of Duplex Stainless Steel Intergranular Corrosion Susceptibility. **Metallurgical and materials transactions A** volume 35a, november 2004.

ANDERKO, A.; SRIDHAR, A.; DUNN, D.S.. A general model for the repassivation potential as a function of multiple aqueous solution species. **Corros. Sci.**, 46 (2004), pp. 1583-1612.

ANDRÉS, C.G. de; CABALLERO, F.G.; CAPDEVILA, C.; ÁLVAREZ, L.F. Application of dilatometric analysis to the study of solid–solid phase transformations in steels. **Materials Characterization** 48 (2002) 101– 111.

ASTM A262. **Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels**. Materials Park, OH, 1986.

ASTM A763-93. **Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in ferric stainless steels**. Materials Park, OH, 1999.

ASTM E831- 14. **Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis**. 2014.

ASTM G108 - 94(2015). **Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels**. 2015.

ASTM G150-99, **Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels**. 1999

ASTM G46 - 94(2018). **Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion**. 2018.

ASTM G5 - 94(2011). **Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements**. 2011.

BAKER, R. G.; NUTTING, J. The Tempering of 2,25% Cr - 1% Mo steel after quenching and normalizing. **Journal of the Iron and Steel Institute**, London, Jul. 1959. v. 192, n. 7, p. 257-268.

BARBOSA, A.D. **Avaliação da Sensitização em Aços Inoxidáveis Ferríticos Estabilizados e Não Estabilizados usando-se a Técnica Reativação Eletroquímica Potenciocinética Em Meio Sulfúrico**. 2006. 115 p. Dissertação (Mestrado) – Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT), Ouro Preto, MG, 2006.

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications** 2nd Ed. Wiley, New York. 2001.

BASHU, S.A.; SINGH K.; RAWAT, M.S. Effect of heat treatment on mechanical properties and fracture behavior of 12CrMoV steel. **Mater Sci Eng A** 1990;127:7–15.

BEECH, J.; WARRINGTON, D. H. M7C3 to M23C6 transformation in chromium containing alloys. **Journal of the Iron and Steel Institute**, London, May. 1966. v. 204, n. 5, p. 460-468.

BERTHOMÉ, G.; MALKI, B.; BAROUX, B.. Pitting transients analysis of stainless steels. at the open circuit potential. **Corrosion Science** 48 (2006) 2432–2441.

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

BIRBILIS, N.; ZHANG, R.; LIM, M.L.C.; GUPTA, R.K.; DAVIES, C.H.J.; LYNCH, S.P.; KELLY, R.G.; SCULLY, J.R.. Quantification of sensitization in AA5083-H131 via imaging Ga-embrittled fracture surfaces. **Corrosion** (2012).

BOHNI, H. Breakdown of passivity and localized corrosion process. **Langmuir** 3 (1987) 924–930.

BONOLLO, F.; TIZIANI, A.; FERRO, P. Chapter 4: Welding processes, microstructural evolution and final properties of duplex and superduplex stainless steels. In: ALVARES-

BRIGHAM, R.J.; TOZER, E.W.. Temperature as a Pitting Criterion. **CORROSION** Volume 29 issue 1, 1973.

BROWN, B.F.; **Stress Corrosion Cracking Measures**, Chemistry Department, p. 6, Nov., 1981.

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

BUSH, R.; GILL, J.; TEAKELL, J. Heat Treatment Optimization and Fabrication of a 440C Stainless Steel Knife. **JOM**, Vol. 68, No. 12, 2016.

CARBÓ, H.M. **Apostila Aço Inoxidável: Aplicações e Especificação**. Núcleo Inox, Acesita, 2001.

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

CARROUGE, D.; BHADESHIA, H.K.D.H.; WOOLLIN P. Effect of δ ferrite on impact properties of super martensitic stainless steel heat affected zones. **Sci Technol Weld Join** 2004;9:377–89.

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

CHAKRABORTY, G.; DAS, C.R.; ALBERT, S.K.; BHADURI, A.K.; PAUL, V. Thomas Paul; PANNEERSELVAM, G.; DASGUPT, Arup. Study on tempering behaviour of AISI 410 stainless steel. **Materials Characterization** 100 (2015) 81–87.

CHARITOPOULOS, A.G.; EFSTATHIOU, E.E.; PAPADOPOULOS, C.I.; NIKOLAKOPOULOS, P.G.; KAIKTSIS, L. Effects of manufacturing errors on tribological characteristics of 3-D textured micro- thrust bearings. **CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology** 6 (2013) 128–142.

CHAWLA, S.L. ; GUPTA, R.K. **Materials Selection for Corrosion Control**. Editora ASM International, 1995.

CHEN; A.Y.; HU; W.F.; WANG, D.; ZHU, Y.K.; WANG, P.; YANG, J.H.; WANG, X.Y.; GU, J.F.; LU, J.. Improving the intergranular corrosion resistance of austenitic stainless steel by high density twinned structure. **Scripta Materialia**, Volume 130, 15 March 2017, Pages 264–268.

CHIAVERINI; V. **Aços e ferros fundidos**. São Paulo: ABM, 1998. 599 p.

CÍHAL, V.; STEFEC, R. On the development of the electrochemical potentiokinetic Method. **Electrochimica Acta** 46 (2001) 3867–3877.

COSTA, D.; MARCUS, P. Modifications of Passive Films formed on Ni-Cr-Fe Alloys with Chromium Content in the Alloy and Effects of Adsorbed or Segregated Sulphur. **In: Modifications of Passive Films**, Edited by MARCUS, P.; BAROUX, B.; KEDDAM, M. Papers presented at the European Symposium on Modifications of Passive Films Paris, France, 15-17 February 1993.

COSTA, R.F. da. **Efeito dos parâmetros de usinagem na formação da camada branca em torneamento duro nos aços rolamentos**. 2007. 41f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica) – Escola politécnica da universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2007.

CRAMER, S.D.; JONES, B.P. Planning and Design of Tests. **In: Corrosion Test and Standards: Application and Interpretation**, R. Baboian. (ed.) ASTM Manual Seris, Philadelphia, MNL 2005.

CUI, W.; SAN-MARTÍN, D.; RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, P. E.J. Stability of retained austenite in martensitic high carbon steels. Part I: Thermal stability. **Materials Science & Engineering A** 711 (2018) 683–695.

DAHMEN, M.; RAJENDRAN, K.D.; LINDNER, S. Sensitization of Laser-beam Welded Martensitic Stainless Steel. **Physics Procedia**, Volume 78, 2015, Pages 240-246.

DENG, B.; JIANG, Y.; GONG, J.; ZHONG, C.; GAO, J.; LI, J. Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions. **Electrochimica Acta** 53 (2008) 5220–5225.

DUBEY, J.S.; WADEKAR, S.L.; CHAKRAVARTTY, J. K. Elevated temperature fracture toughness of AISI 403 martensitic stainless steel. **Journal of Nuclear Materials** 254 _1998. 271–274.

EBRAHIMI, N.; MOAYED, M.H.; DAVOODI, A. Critical pitting temperature dependence of 2205 duplex stainless steel on dichromate ion concentration in chloride medium. **Corrosion Science**, Volume 53, Issue 4, April 2011, Pages 1278-1287.

EBRAHIMI, N.; MOMENI, M.; KOSARI, A.; ZAKERI, M.; MOAYED, M. H.. A comparative study of critical pitting temperature (CPT) of stainless steels by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic techniques. **Corrosion Science**, Volume 59, June 2012, Pages 96–102

EL HAKIM, M.A.; SHALABY, M.A.; VELDHUIS, S.C.; DOSBAEVA, G.K. Effect of secondary hardening on cutting forces, cutting temperature, and tool wear in hard turning of high alloy tool steels. **Measurement** 65 (2015) 233–238.

ESCRIBA D.M, MATERNA-MORRIS E., PLAUT R.L., PADILHA A.F. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Mater Charact** 2009; 60:1214–1219.

FALLEIROS, N. A.; WOLYNEC, S. Correlation between Corrosion Potential and Pitting Potential for AISI 304L Austenitic Stainless Steel in 3.5% NaCl Aqueous Solution. **Materials Research**, Vol. 5, No. 1, 77-84, 2002.

FERNANDES, K.H.A.A.; SANTOS, J.P.T. da S.; COLLE, V.D.; GARCIA, J. S.; ANGELUCCI, C. A. Considerações técnicas quanto ao uso da voltametria de varredura escalonada em processos adsortivos. **Quím. Nova** vol.38 no.3 São Paulo Mar. 2015.

FERREIRA, A.; GARCIA, V.H.G.; SILVA NETO, A.; BASTOS, I.N. Modelagem computacional da corrosão por pites em aço inoxidável com inclusões de mns. **Corros. Prot. Mater.**, Vol. 27 N.º 2 (2008).

FERREIRA, C. de B.; MODENESI, P.J.; SANTOS, D.B. Crescimento anormal do grão austenítico e sua influência na fração volumétrica de austenita retida após a têmpera de um aço abnt 5135. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 12, n. 1, p.50-57, jan./mar. 2015.

FONSECA, I.; PROENÇA, I.; CAPELO, S. A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caracterização de processos de corrosão. **Corros. Prot. Mater.**, Vol. 34, N° 1 (2015), 12-21.

FONSTEIN, N. **Advanced High Strength Sheet Steels**. Physical Metallurgy: Design, Processing, and Properties. Springer International Publishing Switzerland 2015.

FONTANA, G.M. **Corrosion Engineering**, McGraw-Hill, International Editions, Third Edition, 1987.

FRANKEL; G.S. Pitting Corrosion of Metals A Review of the Critical Factors. **Journal of the Electrochemical Society**, Vol. 145, No. 6, 1998, pp. 2186-2198.

GALVELE, J.R. Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility. **Corrosion Science** 47 (2005) 3053–3067.

GALVELE, J.R.; **Localized Corrosion**, NACE, p.580; 1971.

GARCÍA, C.A. de; CARUANA G.; ALVAREZ L.F. Control of M₂₃C₆ carbides in 0.45C–13Cr martensitic stainless steel by means of three representative heat treatment parameters. **Mater Sci Eng A** 1998;241:211–5.

GARCÍA-JUNCEDA, A.; CAPDEVILA, C.; CABALLERO, F.G.; ANDRÉS, C.G. de. Dependence of martensite start temperature on fine austenite grain size. **Scripta Materialia** 58 (2), 134-137.

GARRISON Jr., W.M.; AMUDA, M.O.H. **Stainless Steels: Martensitic Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, 2017.

GARRISON, W.M. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. **Elsevier Science Ltd.** 2001, pp. 8804 – 8810.

GENTIL, V.; **Corrosão**, 6^a ed., LTC Livros Técnicos e Científicos S.A.: Rio de Janeiro, 2011.

GESNOUIN, C.; HAZARABEDIAN, A.; BRUZZONI, P.; GARCÍA, J. Ovejero; BILMES, P.; LLORENTE, C. Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and hydrogen permeation of 13CrNiMo steels. **Corrosion Science**, Volume 46, Issue 7, July 2004, Pages 1633–1647.

GONG, J.; JIANG, Y.M.; DENG, B.; XU, J.L.; HU, J.P.; LI, Jin. Evaluation of intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with an optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method. **Electrochimica Acta** 55 (2010) 5077–5083.

GUAN, L.; YU, L.; CHEN, G.Z. Capacitive and non-capacitive faradaic charge storage. **Electrochimica Acta** 206 (2016) 464–478.

GUY, A.G. **Ciência dos materiais**. Tradução José Roberto G. da Silva. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos; São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1980.

HAO, Y.; LIU, W.; LI, J.; NIE, B.; ZHANG, W.; LIU, Z. Microstructural bandings evolution behavior and their effects on microstructure and mechanical property of super-austenitic stainless steel. **Materials Science & Engineering A** 736 (2018) 258–268.

HEINZE, C.; PITTNER, A.; RETHMEIER, M.; BABU, S.S. Dependency of martensite start temperature on prior austenite grain size and its influence on welding-induced residual stresses. **Computational Materials Science** 69 (2013) 251–260.

HETZNER, D.W.; GEERTRUYDEN, W.V. Crystallography and metallography of carbides in high alloy steels. **Materials characterization** 59 (2008) 825 – 841.

HONEYCOMBE, R.W.K.; BHADSHIA, H.K.D.H. **Steels: microstructure and properties**. 3^a ed, John Wiley & Sons, Inc., NY, USA, 2006.

HSIEH, C.C.; WU, W. Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels. **International Scholarly Research Network ISRN Metallurgy** Volume 2012, Article ID 732471, 16 pages.

HUANG, K.T.; CHANG, S.H.; HSIEH, P.C. Microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of NbC modified AISI 440C stainless steel by vacuum sintering and heat treatments. **Journal of Alloys and Compounds** 712 (2017) 760e767.

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**, Lausanne, Oct. 1998a. v. 254, n. 1-2, p. 282-295.

ICZ. **Como a galvanização reduz custos e aumenta a durabilidade das estruturas de painéis fotovoltaicos**. ICZ – Instituto de Metais Não Ferrosos. 2017.

IDAYAN, A.; GNANAVELBABU, A.; RAJKUMAR, K. Influence of Deep Cryogenic Treatment on the Mechanical Properties of AISI 440C Bearing Steel. **Procedia Engineering**, Volume 97, 2014, Pages 1683-1691.

ISFAHANY, A. Nasery; SAGHAFIAN, H.; BORHANI, G..The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI420 martensitic stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 509, Issue 9, 3 March 2011, Pages 3931–3936.

ISIK, M.I.; KOSTKAA, A.; EGGELER, G. On the nucleation of Laves phase particles during high-temperature exposure and creep of tempered martensite ferritic steels. **Acta Materialia** 81 (2014) 230–240.

ISO 12732:2006. **Corrosion of metals and alloys -- Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal's method)**. 2006.

ISO 6507-1 08/2008. **Materiais metálicos - Ensaio de dureza Vickers - Parte 1: Método de Ensaio**. 2018.

JANSEN E.F.M.; SLOOF, W.G.; WIT, J.H.W de. Inclusions in stainless steels – Their role in pitting initiation. **In: Modifications of Passive Films**, Edited by MARCUS, P.; BAROUX, B.; KEDDAM, M. Papers presented at the European Symposium on Modifications of Passive Films Paris, France, 15-17 February 1993.

JEGDIC, B.; DRAZIC, D. M.; POPIC, J. P. Open circuit potentials of metallic chromium and austenitic 304 stainless steel in aqueous sulphuric acid solution and the influence of chloride ions on them. **Corrosion Science** 50 (2008) 1235–1244.

JONES, R.H. **Stress corrosion cracking**. In: **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p 879-936.

KAJINIC, A.; DIXON, R. B.; HARM, B. A. Wear and Corrosion Resistant PM Tool Steels for Advanced Bearing Applications. Bearing Steel Technology, ASTMSTP 1419, J. M. Beswick, Ed., **American Society for Testing and Materials International**, West Conshohocken, PA, 2002.

KELLY, R.G. Pitting. **In: Corrosion Test and Standards: Application and Interpretation**, R. Baboian. (ed.) ASTM Manual Seris, Philadelphia, MNL 2005.

KIM, H.J.; JEON, S.H.; KIM, S.T.; LEE, I.S.; PARK, Y.S.; KIM, K.T.; KIM, Y.S. Investigation of the sensitization and intergranular corrosion of tube-to-tubesheet welds of hyper duplex stainless steel using an electrochemical reactivation method. **Corrosion Science**, Volume 87, October 2014, Pages 60–70.

KRISHNA, S.C.; GANGWAR, N.K.; JHA, A.K.; PANT, B.; GEORGE, K. M. Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Hardness of 17Cr-0.17N-0.43C-1.7Mo Martensitic Stainless Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 2015, 24(4), 1656-1662.

KRUGER, J.; HARDMAN, V.K. Current understanding of pitting and crevice corrosion and its application to test methods for determining the susceptibility to such corrosion of nuclear waste metallic containers. **Center for Materials Science National Bureau of Standards** Washington, D.C. 20234, 1982.

KRUGER, J.; RHYNE, K. Current understanding of pitting and crevice corrosion and its application to test methods for determining the corrosion susceptibility of nuclear waste metallic containers. **Nuclear and chemical waste management**, vol. 3, pp. 205-227, 1982.

KWOK, C.T.; LOB, K.H.; CHENG, F.T.; MAN, H.C. Effect of processing conditions on the corrosion performance of laser surface-melted AISI 440C martensitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology** 166 (2003) 221–230.

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

LAYCOCK, N.J.; STEWART, J.; NEWMAN, R.C. **Corros. Sci.**, 39 (1997), p. 1791

LEE, J.; KIM, I.; KIMURA, A. Application of small punch test to evaluate sigma-phase embrittlement of pressure vessel cladding material. **Journal of Nuclear Science and Technology**, vol. 40, no. 9, pp. 664–671, 2003.

LI, J.; ZHANG, C.; LIU, Y. Influence of carbides on the high-temperature tempered martensite embrittlement of martensitic heat-resistant steels. **Materials Science & Engineering A** 670 (2016) 256–263.

LI, X.; YU, K.; MA, H.; CAO, L.; LUO, Z.; LI, H; CHE, L. Analysis of varying contact angles and load distributions in defective angular contact ball bearing. **Engineering Failure Analysis**, Volume 91, September 2018, Pages 449-464.

LIMA, L.I.L. **Metodologia para avaliação da corrosão da zona termicamente afetada de aço Inoxidável ferrítico AISI 439 soldado**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 93. 2007.

LIU, J.; ZHANG, T.; MENG, G.; SHAO, Y. S.; WANG, F. Effect of pitting nucleation on critical pitting temperature of 316L stainless steel by nitric acid passivation. **Corrosion Science** 91 (2015) 232–244.

LONDOÑO, A.J.R. **Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex**. São Paulo, 2001. 241 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

LVOVICH, V.F.; SMIECHOWSKI, M.F. Impedance characterization of industrial lubricants. **Electrochimica Acta**, Volume 51, Issues 8–9, 20 January 2006, Pages 1487–1496.

MAGNABOSCO, R.; SANTOS, D. C.; MELO E. B. Relation Between Microstructure and Selective Corrosion of Duplex Stainless Steel Submitted to Heated Hydrochloric Acid. **In: EUROCORR 2009** (Frankfurt am Main, Germany: DECHEMA, 2009), p. 396.

MAJIDI, A.P.; STREICHER, M.A., **Corrosion**, Vol. 40, 1984, pp. 584--592.

MANWATKAR, S. K.; BHRUDHEEN, A.; TIWARI, S.B.; MURTY, S.V.S.N.; NARAYANAN, P.R. Failure Analysis of AISI 440C Steel Ball Screws Used in the Actuator System of a Satellite Launch Vehicle. **J Fail. Anal. and Preven.**(2017).

MARIANO, N.A.; MARINHO, D.; DIAS, J.C.; FERNANDES, M.A. Effect of temperature and time austenitizing in phase transformations alloy 13Cr2Ni0,1C. **R. Esc. Minas**, Ouro Preto, 63(1): 027-031, jan. mar. 2010.

MARIANO, N.A.; PEREIRA, V.F.; RODRIGUES, C.A.D.; LORENZO, P.L. di; ROLLO, J.M.D. de A. Caracterização da temperabilidade e das curvas de transformação de fases de aços inoxidáveis martensíticos do tipo FeCrNi. **Rev. Esc. Minas** vol.60 no.1 Ouro Preto Jan./Mar. 2007.

MARKEN, F.; NEUDECK, A.; BOND, A. M. Cyclic Voltammetry **In: Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications**. SCHOLZ, Fritz. Berlin: Springer Berlin, 2010.

MARQUES, William. Aplicações Internacionais da Galvanização Contra a Corrosão em Pontes e Viadutos. **3ª Edição Bridges Brasil**, Instituto de metais não ferrosos (ICZ) (2013).

MARTINS, M.; CASTELETI, L.C. Sigma phase morphologies in cast and aged super duplex stainless steel. **Materials characterization** 60 (2009) 792 – 795.

MCCAFFERTY, E. Critical factors in localized corrosion III. **Electrochem. Soc. Proc.** 98-17, 42.

MEGUID, E.A. Abd El; LATIF, A.A. Abd El. Critical pitting temperature for Type 254 SMO stainless steel in chloride solutions. **Corrosion Science** 49 (2007) 263–275.

MOAYED, M.H.; LAYCOCK, N.J.; NEWMAN, R.C. Dependence of the Critical Pitting Temperature on surface roughness. **Corrosion Science** 45 (2003) 1203–1216.

MOAYED, M.H.; NEWMAN, R.C. Deterioration in critical pitting temperature of 904L stainless steel by addition of sulfate ions. **Corrosion Science** (2006) 48:11, 3513-3530.

MOUSAVI P., WANG D., GRANT C.S., OXENHAM W., HAUSER P.J. Effects of antioxidants on the thermal degradation of a polyol ester lubricant using GPC. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Volume 45, Issue 1, 4 January 2006.

NAGHIZADEH, M.; MOAYED, M.H. Investigation of the effect of solution annealing temperature on critical pitting temperature of 2205 duplex stainless steel by measuring pit solution chemistry. **Corrosion Science** 94 (2015) 179–189.

NIESSEN, F.; TIEDJE, N.; HALD, J. Kinetics modeling of delta-ferrite formation and retainment during casting of supermartensitic stainless steel. **Materials and Design** 118 (2017) 138–145.

NSK®. Catálogo NSK Bearing Doctor: **Diagnóstico Rápido de Ocorrências em Rolamentos**, 2018. Disponível em: << <https://engeteles.com.br/falhas-em-rolamentos/>>>, Acesso em: 10 de fevereiro de 2018.

OUERD, A.; ALEMANY-DUMONT, C.; NORMAND, B.; SZUNERITS, S. Reactivity of CoCrMo alloy in the Physiological medium: Electrochemical characterization of the metal/protein interface. **Electrochimica Acta**, May 2008, Vol.53, No. 13, pp. 4461-4469.

PACHECO, W.F. **Desenvolvimento e comparação de métodos voltamétricos para a determinação de ciclofenil e primaquina em medicamentos e em urina**. Dissertação (mestrado em química), 111 f. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, 2004.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Rev. Virtual Quim.*, 2013, 5 (4), 516-537. Data de publicação na Web: 12 de agosto de 2013.

PANOSSIAN, Z.; SANTOS, C. A. L. dos; CARDOSO, J. L.; SILVA, A. L. N. da; CAMARGO, R. A. Interpretação de curvas de polarização. **In: INTERCORR 2014**, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

PARDAL, J.M.; TAVARES, S.S.M.; SOUZA, G.C. de; FONSECA, M. da P.C.; PONZIO, E.A.; MACEDO, M.C.S. de. Influence of Deleterious Phases Precipitation in the Corrosion Resistance Measured by Double Loop Electrochemical Polarization Reactivation Test in Superduplex Stainless Steel. **Materials Research**. 2015; 18(4): 740-747.

PAULRAJ, P.; GARG, R. Effect of intermetallic phases on corrosion behavior and mechanical properties of duplex stainless steel And super-duplex stainless steel. **Advances in Science and Technology Research Journal**, Volume 9, No. 27, Sept. 2015, pages 87–105.

PEISSL, S.; MORI, G.; LEITNER, H.; EBNER, R.; EGLSAER, S. Influence of chromium, molybdenum and cobalt on the corrosion behaviour of high carbon steels in dependence of heat treatment. **Materials and Corrosion** 2006, 57, No. 10.

POPOV, B.N.; KUMARAGURU, S. P. **Cathodic Protection of Pipelines**. Handbook of Environmental Degradation of Materials, 2012, 771-798.

PULI, R.; RAM, G.D. J. Microstructures and properties of friction surfaced coatings in AISI 440C martensitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology** 207 (2012) 310–318.

QVARFORT, R. Critical pitting temperature measurements of Stainless steels with an improved Electrochemical method. **Corrosion Science**, Vol. 29, No. 8, pp. 987-993, 1989.

RAHIMI, S.; ENGELBERG, D.; MARROW, T.J. A new approach for DL-EPR testing of thermo-mechanically processed austenitic stainless steel. **Corrosion Science** 53 (2011) 4213–4222.

RAIJ, B. van. Propriedades eletroquímicas de solos. In: SIMPÓSIO AVANÇADO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO, 1., 1986, Piracicaba. **Anais... Campinas**: Fundação Cargill, 1986. p.9-41.

ROBERGE, P.R. **Handbook of Corrosion Engineering**. McGraw-Hill Handbooks, p.1-54, 2000.

RODRIGUES, C.A.D. BANDEIRA, R.B.; DUARTE, B.B.; TREMILIOSI-FILHO, G.; JORGE Jr., A. M. Efeito do nitreto de titânio na corrosão por pite no aço inoxidável supermartensítico. **22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 06 a 10 de Novembro de 2016, Natal, RN, Brasil.

SAASTAMOINEN, A.; KAIJALAINEN, A.; HEIKKALA, J.; PORTER, D.; SUIKKANEN, P. The effect of tempering temperature on microstructure, mechanical properties and bendability of direct-quenched low-alloy strip steel. **Materials Science & Engineering A** 730 (2018) 284–294.

SASTRI, V.S. **Green corrosion inhibitors: theory and practice**. Singapore: Wiley, 2011.

SATO, N. Anodic Breakdown of Passive Films on Metals. **J. Electrochem. Sac.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY**, Vol. 129, No. 2 (1982).

SAVAS, T.P.; WANG, A.Y.L.; EARTHMAN, J.C. The Effect of Heat Treatment on the Corrosion Resistance of 440C Stainless Steel in 20% HNO₃ + 2.5% Na₂Cr₂O₇ Solution. **Journal of Materials Engineering and Performance** Volume 12(2) April 2003—165.

SHALASH, K.; SCHIFFMANN, J. On the manufacturing of compliant foil bearings. **Laboratory Journal of Manufacturing Processes** 25 (2017) 357–368.

SHEASBY, J.S.; WALZAK, T.L. Passivation of 440C Stainless Steel and the Copper Sulphate Test. In: **International Congress on Metallic Corrosion**. Toronto, Canada, 3-7 Jun 1994, pp. 444-48.

SHEASBY, J.S.; WALZAK, T.L. The Effect of Heat Treatment Parameters on the Anodic Polarization Behavior of 440C Stainless Steel. **Corrosion**, 1983, 39(12), pp. 502-07.

SHREIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, G.T. **Corrosion, Metal/Environment Reactions**. 3ª Edição; Editora Butterworth Heinemann Ltd, 1994. Vol. 1, p. 39 - 43.

SILVA, André Luiz V. da Costa e; MEL, Paulo Roberto. **Aços e Ligas Especiais**. Editora Edgard Blücher, 2ª edição, São Paulo, 2006.

SOLOMON, H.D. DEVINE Jr., T.M. Duplex stainless steels – a tale of two phases. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park : Ohio 1982 p. 693-756.

SOLTIS, J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials – Review. **Corrosion Science** 90 (2015) 5–22.

STAUFFER, A.C.; KOSS, D.A.; MCKIRGAN, J.B. Microstructural Banding and Failure of a Stainless Steel. **Metall. Mater. Trans. A** 35 (2004) 4, 1317–1324.

STEFANONI, M.; ANGST, U.; ELSENER, B. Local electrochemistry of reinforcement steel – Distribution of open circuit and pitting potentials on steels with different surface condition. **Corrosion Science** 98 (2015) 610–618.

STOUT, K.J.; PINK, E.G. Orifice Compensated EP Gas Bearings: The Significance of Errors of Manufacture. **Tribology International**, 13 (3) (1980), pp. 105-111.

STREHBLOW; H.H.; CALINSKSI, C.; SIMSONS.; DRUSKHA, P.; HOPPE H.W.; ROSSI, A. Examination of Passive Layers on FeCr, FeNi and CuNi Alloys with Ion Scattering Spectroscopy (ISS). In: **Modifications of Passive Films**, Edited by MARCUS, P.; BAROUX, B.; KEDDAM, M. Papers presented at the European Symposium on Modifications of Passive Films Paris, France, 15-17 February 1993.

STREICHER, M.A. Intergranular. In: **Corrosion Test and Standards: Application and Interpretation**, R. Baboian. (ed.) ASTM Manual Series, Philadelphia, MNL 2005.

STROBEL Filho, E.; LIMA, A.P. de; MARIANO, N.A. Efeito do tratamento térmico na caracterização microestrutural e das propriedades mecânicas de um aço inoxidável martensítico do tipo 13Cr5Ni0,02C. **Rev. Esc. Minas** vol.60 no.1 Ouro Preto Jan./Mar. 2007.

SUGIANTO, A.; NARAZAKI, M.; KOGAWARA, M.; SHIRAYORI, A. Failure analysis and prevention of quench crack of eccentric holed disk by experimental study and computer simulation. **Engineering Failure Analysis** 16 (2009) 70–84.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film. **Corrosion Science** 44 (2002) 1143–1149.

TAJI, I.; MOAYED, M.H.; MIRJALILI, M. Correlation between sensitisation and pitting corrosion of AISI 403 martensitic stainless steel. **Corrosion Science** 92 (2015) 301–308.

TAMMAM, R.H.; FEKRY, A.; SALEH, M.M. Understanding Different Inhibition Actions of Surfactants for Mild Steel Corrosion in Acid Solution. **Int. J. Electrochem. Sci.**, 11 (2016) 1310 – 1326.

TAN, H.; JIANG, Y.; DENG, B.; GAO, W.; LI, J. Evaluation of aged Incoloy 800 alloy sensitization to intergranular corrosion by means of double loop electrochemical methods and image analysis. **Nuclear Engineering and Design**, Volume 241, Issue 5, May 2011, Pages 1421–1429.

TANG, Y.M.; ZUO, Y.; ZHAO X.H. The metastable pitting behaviors of mild steel in bicarbonate and nitrite solutions containing Cl⁻. **Corrosion Science** 50 (2008) 989–994.

Tang, Y.; Zuo, Y.; Wang, J.; Zhao, X.; Niu, B.; Lin, B. The metastable pitting potential and its relation to the pitting potential for four materials in chloride solutions. **Corrosion Science** 80 (2014) 111–119.

TELES, J. **Falhas em Rolamentos e Suas Causas**, 2017. Disponível em: <<<https://engeteles.com.br/falhas-em-rolamentos/>>>, Acesso em: 05 de setembro de 2017.

VALASAMUDRAM, V.; SELVAMANI, S.T.; VIGNESHWAR, M.; BALASUBRAMANIAN, V.; JAYAPERUMAL, D. Tensile, Impact, Wear and Corrosion Behavior on Conventionally Melted Nitrogen Alloyed Martensitic Stainless Steel in hot forged, hardened and tempered conditions. **Materials Today: Proceedings** 5 (2018) 8338–8347.

VOGEL, A. **Química Analítica Qualitativa**. 5^a. Ed., Editora Mestre Jou, São Paulo, 1981.

WAGNER, C.; TRAUD, W. On the Interpretation of Corrosion Processes Through the Superposition of Electrochemical Partial Processes and on the Potential of Mixed Electrodes.(1924) Editado por F. Mansfeld, **CORROSION**—Vol. 62, No. 10 2006, NACE International.

WAGNER, L. de P.; MAGALHÃES, L.C.; CÂNDIDO, L.C. Corrosão sob tensão do sistema aço inoxidável austenítico em meios cloretados através de carga constante. **In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica - COBEM'99**, 1999, Águas de Lindóia/SP. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica - COBEM'99. São Paulo/SP: COBEM, 1999. v. S-13. p. 01-07.

WANG, H.; XIE, J.; YAN, K.P.; DUAN, M.; ZUO, Y. The nucleation and growth of metastable pitting on pure iron. **Corrosion Science** 51 (2009) 181–185.

WANG, H.; PILON, L. Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric double layer capacitances. **Electrochimica Acta** 64 (2012) 130– 139.

WANG, K.; LI, D. Formation of core (M₇C₃)-shell (M₂₃C₆) structured carbides in white cast irons: A thermo-kinetic analysis. **Computational Materials Science** 154 (2018) 111–121.

WIECZERZAK, K.; BALA, P.; DZIURKA, R.; TOKARSKI, T.; CIOS, G.; KOZIEL, T.; GONDEK, L. The effect of temperature on the evolution of eutectic carbides and M₇C₃/M₂₃C₆ carbides reaction in the rapidly solidified Fe-Cr-C alloy. **Journal of Alloys and Compounds** 698 (2017) 673e684.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

XU, Y.; WANG, M.; PICKERING, W. On Electric Field Induced Breakdown of Passive Films and the Mechanism of Pitting Corrosion. **J. Electrochem. Soc.**, Volume 140, Issue 12, pp. 3448-3457, 1993.

YAN, M.F.; CHEN, B.F.; LI, B. Microstructure and mechanical properties from an attractive combination of plasma nitriding and secondary hardening of M50 steel. **Applied Surface Science** 455 (2018) 1–7.

YANG, H.S.; BHADESHIA, H.K.D.H. Austenite grain size and the martensite-start temperature. **Scripta Materialia** 60 (2009) 493–495.

YANG, J.R.; YU, T.H.; WANG, C.H. Martensitic transformations in AISI 440C stainless steel. **Materials Science and Engineering A** 438–440 (2006) 276–280.

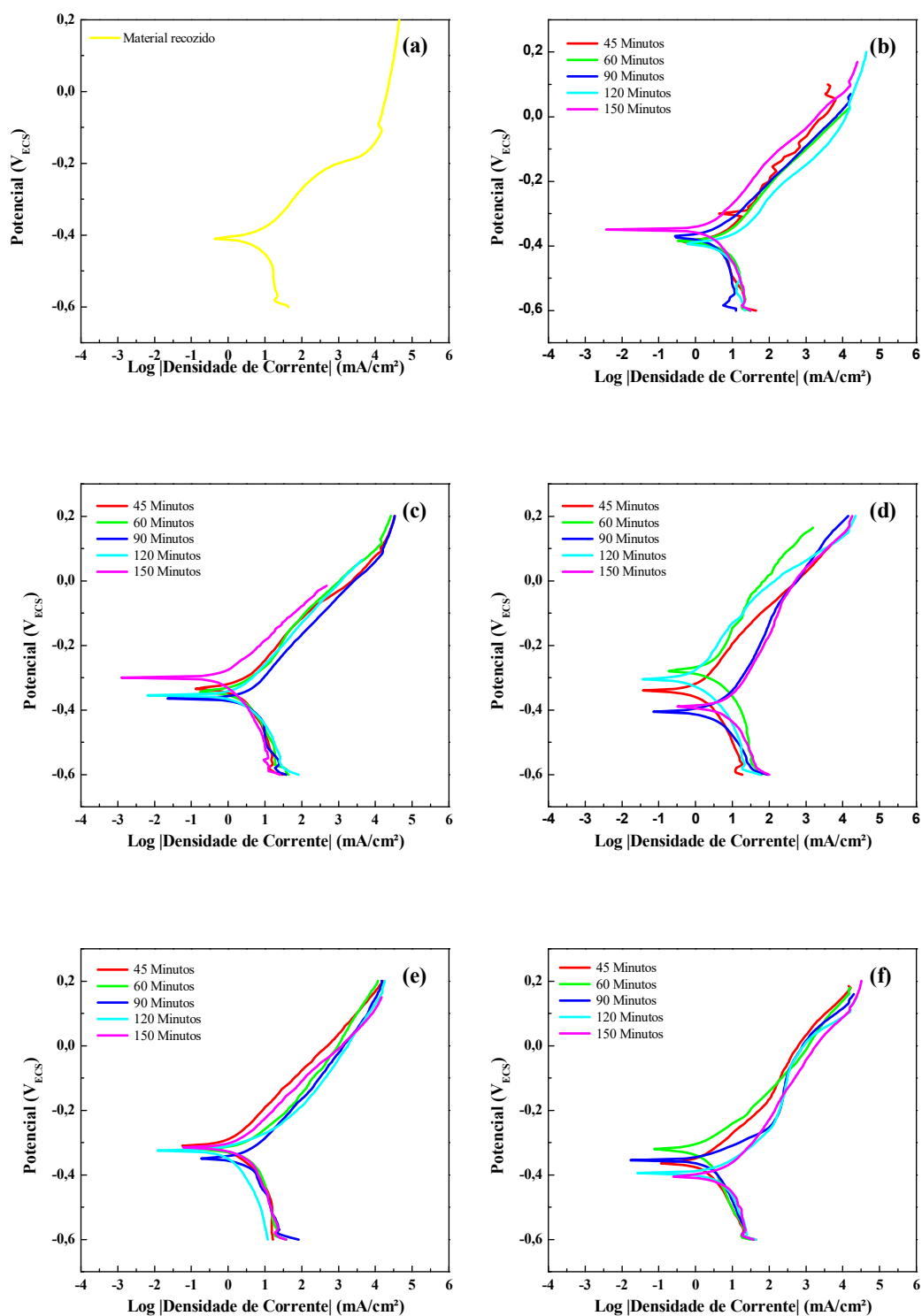
ZHANG, C.; LIN, J. Lin; SUN, H.; SHI, X. Influence of characteristics and roughness of nucleation in conical pits on surface heterogeneous nucleation. **9th International Symposium on Heating, Ventilation and Air Conditioning (ISHVAC) and the 3rd International Conference on Building Energy and Environment (COBEE)**. Procedia Engineering 121 (2015) 1281 – 1288.

ZHANG, T.; WANG, D.; SHAO, Y.; MENG, G.; WANG, F. A new criterion to determine the critical pitting temperature (CPT) based on electrochemical noise measurement. **Corrosion Science** 58 (2012) 202–210.

ZHAO, Y. J.Z.; REN, X.P.; HU, Z.L.; XIONG, Z.P.; ZENG, J.M.; HOU, B.Y. Effect of tempering on microstructure and mechanical properties of 3Mn-Si- Ni martensitic steel. **Materials Science & Engineering A** 711 (2018) 397–404.

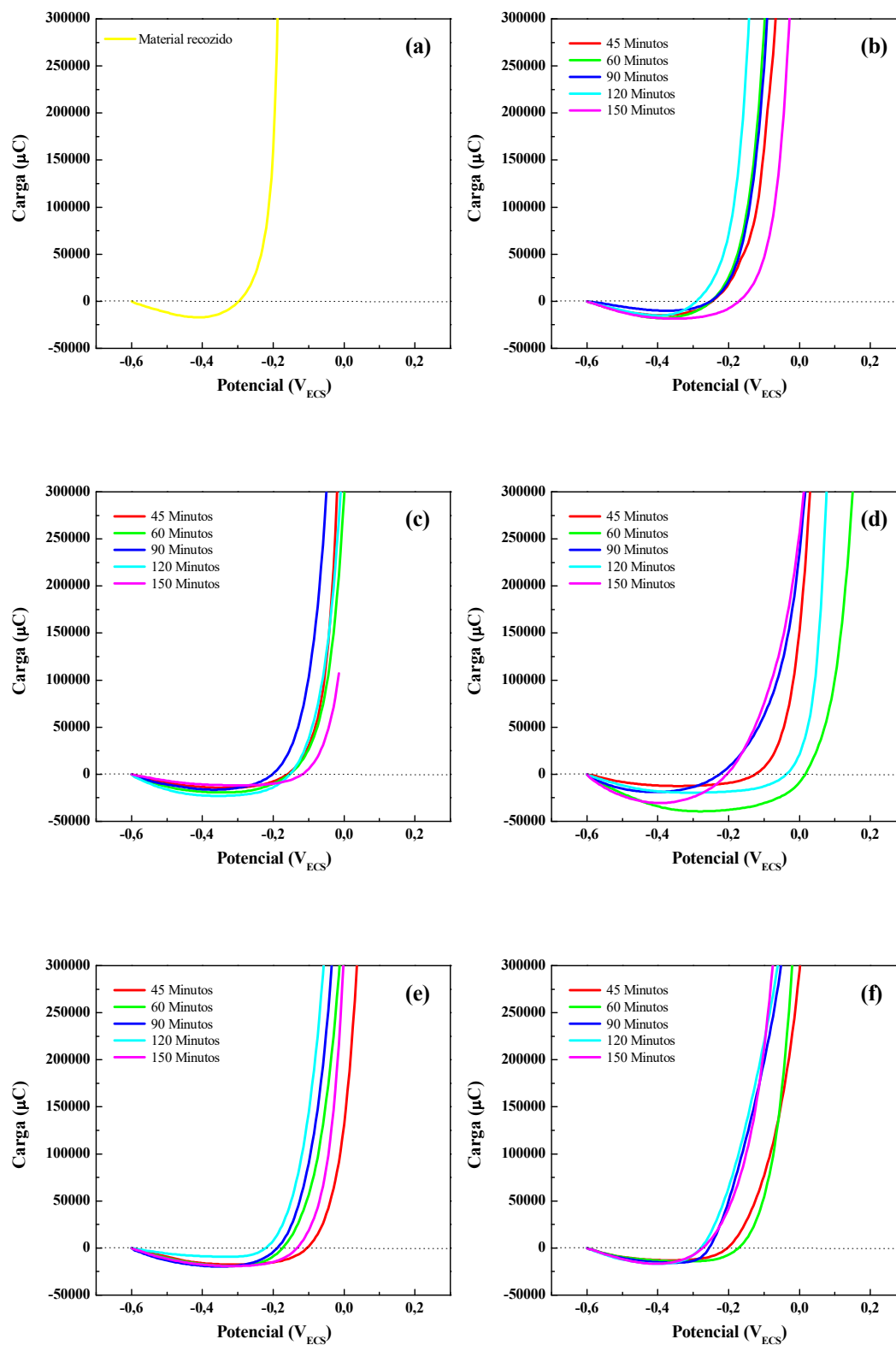
ANEXO I

Figura 71. Curvas potenciodinamicas usadas para extrair valores de E_{Cor} das amostras: (a) condição inicial, e temperadas a: (b) 900°C, (c) 975°C, (d) 1050°C, (e) 1125°C e (f) 1200°C.



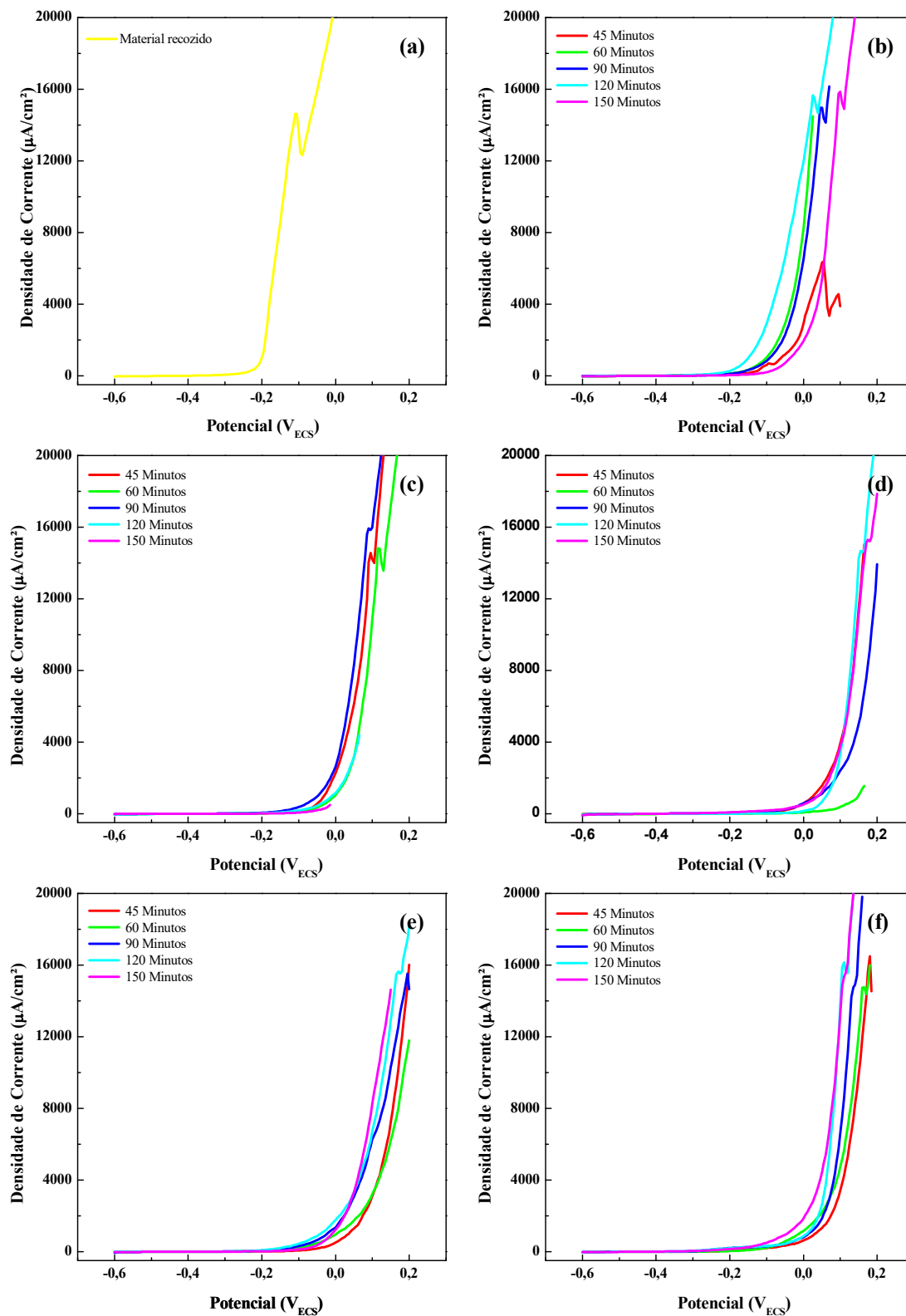
Fonte: O Autor.

Figura 72. Curvas potenciodinamicas usadas para extrair valores de $E_{CargaZero}$ das amostras: (a) condição inicial, e temperadas a: (b)900°C, (c) 975°C, (d) 1050°C, (e) 1125°C e (f)1200°C.



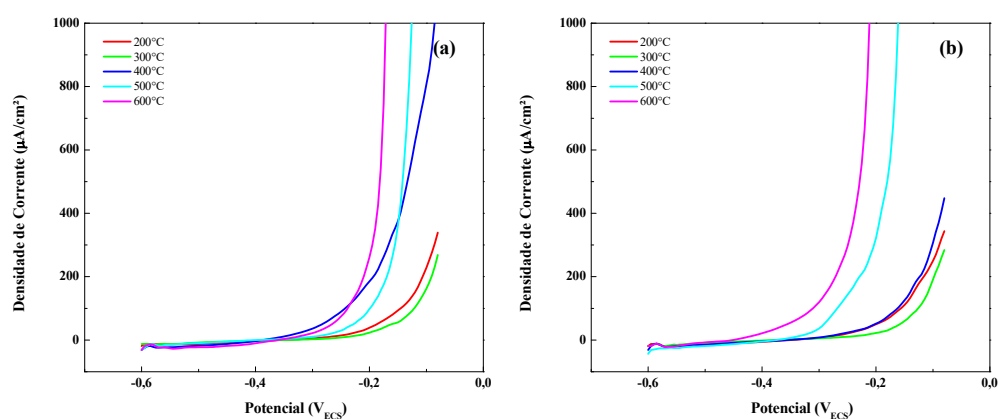
Fonte: O Autor.

Figura 73. Curvas potenciodinamicas usadas para extrair valores de $E_{P_{ite}}$ das amostras: (a) condição inicial, e temperadas a: (b) 900°C, (c) 975°C, (d) 1050°C, (e) 1125°C e (f) 1200°C.



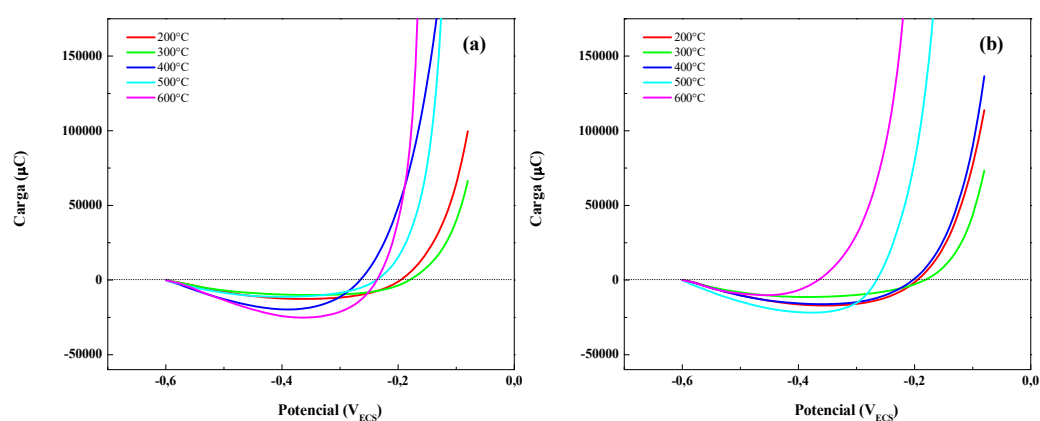
Fonte: O Autor.

Figura 74. Curvas potenciodinamicas usadas para extrair valores de E_{Pite} das amostras revenidas em ciclo: (a) simples e (b) duplo.



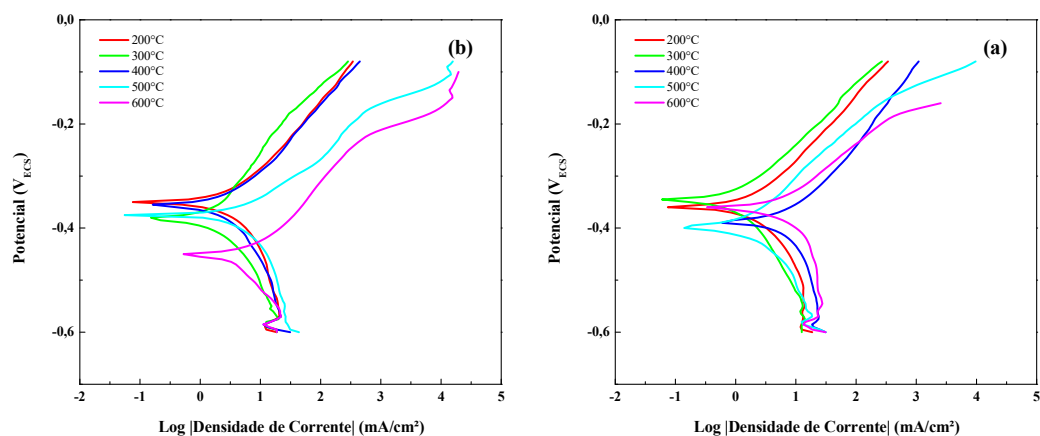
Fonte: O Autor.

Figura 75. Curvas potenciodinamicas usadas para extrair valores de $E_{CargaZero}$ das amostras revenidas em ciclo: (a) simples e (b) duplo.



Fonte: O Autor.

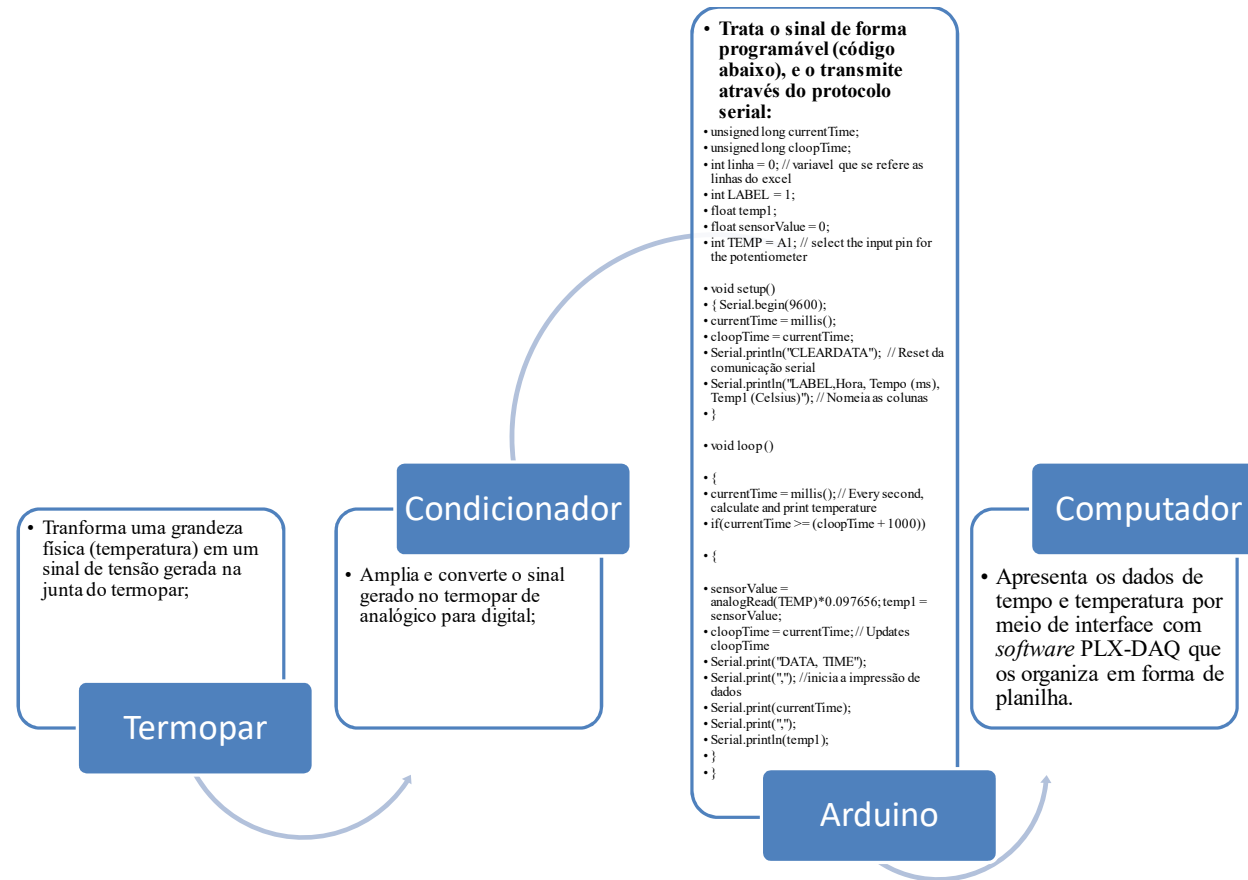
Figura 76. Curvas potenciodinamicas usadas para extrair valores de E_{Cor} das amostras revenidas em ciclo: (a) simples e (b) duplo.



Fonte: O Autor.

ANEXO II

Figura 77. Esquema do aparato para acompanhamento da variação da temperatura em função do tempo.



Fonte: O Autor.