

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M

EFEITO DA MARCAÇÃO A LASER NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO
INOXIDÁVEL DIN 1.4110

Fernando Scomazzon Fardo

Porto Alegre
2019

FERNANDO SCOMAZZON FARDO

EFEITO DA MARCAÇÃO A LASER NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO
INOXIDÁVEL DIN 1.4110

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia, Modalidade Acadêmica, Área de concentração – Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

(PPGE3M/UFRGS)

Porto Alegre
2019

FERNANDO SCOMAZZON FARDO

EFEITO DA MARCAÇÃO A LASER NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO EM AÇO
INOXIDÁVEL DIN 1.4110

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, Modalidade Acadêmica, Especialidade Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi (PPGE3M/UFRGS)

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Aline Dávila Gabbardo

Prof^a. Dr^a. Aline Dettmer

Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira

Coordenador PPGE3M

Porto Alegre
Outubro, 2019

Dedico esta dissertação a meu pai, mãe, irmã e noiva!

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Alvaro Meneguzzi, por toda a paciência e sentido prático com que sempre me orientou.

Aos colegas e amigos da Tramontina S.A. Cutelaria pelo apoio tanto em relação ao uso de recursos quanto à viabilidade da realização deste mestrado.

Aos meus pais, pelo exemplo de vida, apoio incondicional aos estudos e incentivo na realização deste mestrado.

À minha irmã Cristina, por ter me apoiado ao longo dos estudos.

À minha noiva Letícia Chisini Loss, pelo apoio, carinho e incentivo incondicional em todos os momentos desde o início do mestrado.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo avaliar a influência da marcação a laser por fibra ótica na resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico DIN 1.4110 utilizado na indústria metalúrgica, mais especificamente em cutelaria. Para isso, amostras do aço foram tratadas termicamente em um forno de atmosfera controlada a 1060 °C para realização da têmpera, seguido de revenimento a 250 °C por 90 minutos. Entre a têmpera e o revenimento foi realizado tratamento criogênico a – 80 °C durante 20 minutos. O material, após ser tratado termicamente, passou pelas etapas de usinagem e acabamento. Com o produto pronto, foram realizadas marcações a laser com variação de espaçamento de 0,02 mm, 0,04 mm e 0,08 mm a seco, em água e solução de água com passivante. Para avaliar a microestrutura do material utilizou-se microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura com detector de dispersão de energia. Na avaliação da resistência à corrosão utilizou-se as técnicas de ensaio acelerado por névoa salina e ensaio de corrosão por imersão. Aplicou-se rugosímetro para medição da rugosidade do material, termovisor para medição da temperatura do aço durante a marcação a laser e espectrômetro de emissão ótica para análise da composição química. Os resultados obtidos apontam leve melhora na resistência à corrosão para as peças marcadas com água em comparação à marcação a seco, no entanto, a marcação com água e passivante indicou melhora na resistência à corrosão quando comparada com as demais.

Palavras-chave: Corrosão, aço inoxidável DIN 1.4110, marcação a laser, água.

ABSTRACT

This study aims to evaluate the effect of marking with a fiber optic laser in the corrosion resistance of martensitic stainless steel DIN 1.4110 steel used in the metallurgical industry, more specifically in cutlery. To do such work, the steel samples were heat treated in a controlled atmosphere furnace at 1060 °C and quenched, followed by tempering at 250 °C for 90 minutes. Between a quenching and tempering, a cryogenic treatment was carried out at -80 ° C for 20 minutes. After that, the material was machined and surface finished. The final product was laser marked with 0.02, 0.05 and 0.08 mm thickness, marks in air, water and passivating water solution. For microscopic analysis of the material, a scanning electron microscope (SEM) with an energy dispersion spectrometer (EDS) was used. For evaluation of the corrosion resistance, the following were used: salt spray and immersion tests. A roughness meter was used to measure the roughness of the material, surface thermal imager for water temperature during laser marking and optical emission spectrometer for the analysis of chemical composition. The results showed a small improvement in the corrosion resistance at parts marked in water in comparison to dry marking, however, marking in passivating water solution increased the corrosion resistance compared the others.

Keywords: Corrosion, martensitic stainless-steel DIN 1.4110, marking laser, water.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - FACA DE COBRE.....	15
FIGURA 2 - DIAGRAMA FE-C.....	18
FIGURA 3 - INFLUÊNCIA DE ELEMENTOS DE LIGA NA TEMPERATURA DO PONTO EUTETÓIDE.....	20
FIGURA 4 -INFLUÊNCIA DE ELEMENTOS DE LIGA NO TEOR DE CARBONO DO PONTO EUTETÓIDE	20
FIGURA 5 - TAXA DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DO % DE CROMO DO AÇO.	21
FIGURA 6 - MECANISMO DE FORMAÇÃO DA CORROSÃO POR PITES.	26
FIGURA 7 - VARIAÇÃO DO EFEITO PROTETIVO DA CAMADA PASSIVA COM GRÃO CRISTALINO EM MEIO A UM ELETRÓLITO PARA REGIÕES SEM ROMPIMENTO DA CAMADA (A), COM TRINCAS (B) E REGIÕES DESPASSIVADAS (C).	29
FIGURA 8 - MECANISMO DE ROMPIMENTO DA CAMADA PASSIVA PELA AÇÃO DE ÍONS CLORETO.	29
FIGURA 9 - ESPECTROS EMITIDOS PELO VOLUME DE INTERAÇÃO ENTRE ELÉTRONS INCIDENTES E O MATERIAL.....	31
FIGURA 10 - ESQUEMA DO SISTEMA DE MARCAÇÃO A LASER DO TIPO FIBRA.	32
FIGURA 11 -IMAGEM ILUSTRATIVA DURANTE A MARCAÇÃO A SECO UTILIZANDO MÁQUINA DA MARCA TECHNIFOR.	34
FIGURA 12 - CORPO DE PROVA DO AÇO DIN 1.4110 UTILIZADO PARA ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA.	36
FIGURA 13 - DISPOSITIVO PARA TESTE DE IMERSÃO CONFORME A ISO 8442-2.	37
FIGURA 14 - CÂMARA PARA ENSAIO DE NÉVOA SALINA.	38
FIGURA 15 - TERMOVISOR UTILIZADO PARA MEDIÇÃO DA TEMPERATURA DURANTE A MARCAÇÃO.	39
FIGURA 16 - MICROESTRUTURA DO AÇO DIN 1.4110 COMO RECEBIDO, SEM TRATAMENTO TÉRMICO COM DIFERENTES AUMENTOS, ATAQUE COM REAGENTE PICRAL 2%. PRESENÇA PREDOMINANTE DE FERRITA COM DISTRIBUIÇÃO DE CARBONETOS PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS PROVENIENTES NO PROCESSO DE LAMINAÇÃO.....	41
FIGURA 17 - MICROESTRUTURA DO AÇO DIN 1.4110 APÓS TÊMPERA E REVENIMENTO, COM DIFERENTES AUMENTOS, ATAQUE COM REAGENTE PICRAL 2%. PRESENÇA DE MARTENSITA COM DISTRIBUIÇÃO HOMOGÊNEA E PREDOMINANTE DE CARBONETOS SECUNDÁRIOS.....	42
FIGURA 18 - ILUSTRAÇÃO DO SISTEMA DE MARCAÇÃO A) LASER E MATERIAL ANTES DE SER MARCADO B) MEDIÇÃO DE TEMPERATURA DA LÂMINA ANTES DE MARCAR.	43
FIGURA 19 - ILUSTRAÇÃO DO SISTEMA DE MARCAÇÃO A) LASER E MATERIAL SENDO MARCADO A SECO B) MEDIÇÃO DE TEMPERATURA DURANTE A MARCAÇÃO A SECO.	44
FIGURA 20 - ILUSTRAÇÃO DO SISTEMA DE MARCAÇÃO COM ÁGUA A) LASER E MATERIAL SENDO MARCADO COM PELÍCULA DE ÁGUA B) TEMPERATURA DURANTE A MARCAÇÃO COM PELÍCULA DE ÁGUA.....	44
FIGURA 21 - ILUSTRAÇÃO DO SISTEMA DE MARCAÇÃO A SECO COM MATERIAL JATEADO A) LASER E MATERIAL JATEADO SENDO MARCADO B) TEMPERATURA DURANTE A MARCAÇÃO DO MATERIAL JATEADO.....	45
FIGURA 22 – MARCAÇÃO A LASER A SECO NO AÇO DIN 1.4110 COM ESPAÇAMENTO DE MARCAÇÃO DE 0,02 MM ENTRE LINHAS A) AVALIAÇÃO EM MICROSCÓPIO ÓTICO B) AVALIAÇÃO EM MEV.	46
FIGURA 23 - MARCAÇÃO A LASER A SECO NO AÇO DIN 1.4110 COM ESPAÇAMENTO DE MARCAÇÃO DE 0,04 MM ENTRE LINHAS A) AVALIAÇÃO EM MICROSCÓPIO ÓTICO B) AVALIAÇÃO EM MEV.	46
FIGURA 24 - MARCAÇÃO A LASER A SECO NO AÇO DIN 1.4110 COM ESPAÇAMENTO DE MARCAÇÃO DE 0,08 MM ENTRE LINHAS A) AVALIAÇÃO EM MICROSCÓPIO ÓTICO B) AVALIAÇÃO EM MEV.	46
FIGURA 25 - MARCAÇÃO A LASER COM ÁGUA NO AÇO DIN 1.4110 COM ESPAÇAMENTO DE 0,02 MM ENTRE LINHAS, VISUALIZADO EM MICROSCÓPIO ÓTICO.	47
FIGURA 26 – MARCAÇÃO A LASER COM ÁGUA NO AÇO DIN 1.4110 VISUALIZADO EM MICROSCÓPIO ÓTICO A) ESPAÇAMENTO DE 0,04 MM ENTRE LINHAS B) ESPAÇAMENTO DE 0,08 MM ENTRE LINHAS.	47
FIGURA 27 – MARCAÇÃO A LASER COM SOLUÇÃO DE ÁGUA E PASSIVANTE NO AÇO DIN 1.4110, ESPAÇAMENTO DE 0,02 MM ENTRE LINHAS, VISUALIZADO EM MICROSCÓPIO ÓTICO.	47
FIGURA 28 - MARCAÇÃO A LASER COM SOLUÇÃO DE ÁGUA E PASSIVANTE NO AÇO DIN 1.4110 A) ESPAÇAMENTO DE 0,04 MM ENTRE LINHAS B) ESPAÇAMENTO DE 0,08 MM ENTRE LINHAS.....	48

FIGURA 29 - MARCAÇÃO A LASER A SECO NO AÇO DIN 1.4110 APÓS TESTE DE CORROSÃO POR IMERSÃO INDICANDO A PRESENÇA SIGNIFICATIVA DE CORROSÃO POR PITE.....	48
FIGURA 30 - MARCAÇÃO A LASER COM ÁGUA NO AÇO INOX DIN 1.4110 APÓS TESTE DE CORROSÃO POR IMERSÃO.	49
FIGURA 31 - MARCAÇÃO A LASER COM SOLUÇÃO DE ÁGUA E PASSIVANTE NO AÇO DIN 1.4110 APÓS TESTE DE CORROSÃO POR IMERSÃO.	50
FIGURA 32 - AMOSTRAS EM AÇO INOX DIN 1.4110 APÓS ENSAIO DE CORROSÃO POR IMERSÃO COM O PRODUTO MONTADO – FACE A.	50
FIGURA 33 - AMOSTRAS EM AÇO INOX DIN 1.4110 APÓS ENSAIO DE CORROSÃO POR IMERSÃO COM O PRODUTO MONTADO – FACE B.	50
FIGURA 34 - AMOSTRAS SEM MONTAR DE AÇO INOX DIN 1.4110 APÓS ENSAIO DE CORROSÃO POR NÉVOA SALINA COM MARCAÇÃO A SECO.	51
FIGURA 35 - AMOSTRAS MONTADAS DO AÇO INOX DIN 1.4110 APÓS ENSAIO DE CORROSÃO POR NÉVOA SALINA COM MARCAÇÃO A SECO.	52
FIGURA 36 – METALOGRAFIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO AÇO INOX DIN 1.4110 MARCADO A LASER COM ESPAÇAMENTO DE 0,02 MM APÓS ENSAIO DE CORROSÃO POR IMERSÃO INDICANDO A PRESENÇA DE CORROSÃO INTERGRANULAR.....	52
FIGURA 37 – METALOGRAFIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO AÇO INOX DIN 1.4110 MARCADO A LASER COM ESPAÇAMENTO DE 0,02 MM APÓS ENSAIO DE CORROSÃO POR IMERSÃO INDICANDO A PRESENÇA DE CORROSÃO INTERGRANULAR E PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS EM CONTORNO DE GRÃO.....	53
FIGURA 38 - METALOGRAFIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO AÇO INOX DIN 1.4110 MARCADO A LASER COM ESPAÇAMENTO DE 0,02 MM APÓS ENSAIO DE CORROSÃO POR IMERSÃO INDICANDO A PRESENÇA DE CORROSÃO INTERGRANULAR E PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS EM CONTORNO DE GRÃO.....	53
FIGURA 39 – METALOGRAFIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO AÇO INOX DIN 1.4110 COM MARCAÇÃO A LASER A SECO COM ESPAÇAMENTO DE 0,02 MM ENTRE LINHAS INDICANDO A PRESENÇA DE ZONA TERMICAMENTE AFETADA.	54
FIGURA 40 – METALOGRAFIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO AÇO INOX DIN 1.4110 COM MARCAÇÃO A LASER A SECO COM ESPAÇAMENTO DE 0,02 MM ENTRE LINHAS INDICANDO A PRESENÇA DE ZONA TERMICAMENTE AFETADA.	54
FIGURA 41 – METALOGRAFIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO AÇO INOX DIN 1.4110 COM MARCAÇÃO A LASER A SECO COM ESPAÇAMENTO DE 0,02 MM ENTRE LINHAS, INDICANDO A PRESENÇA DE ZONA TERMICAMENTE AFETADA.....	55
FIGURA 42 – ANÁLISE QUÍMICA NA METALOGRAFIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO AÇO INOX DIN 1.4110 COM MARCAÇÃO A LASER A SECO COM ESPAÇAMENTO DE 0,02 MM ENTRE LINHAS. A ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA FOI REALIZADA NO NÚCLEO E NA REGIÃO TERMICAMENTE AFETADA.	55
FIGURA 43 - ESPECTRO DE EDS REALIZADO NO NÚCLEO, REGIÃO EM QUE NÃO HOUVE INCIDÊNCIA DO LASER INDICANDO CONCENTRAÇÃO DE CROMO SIMILAR ÀS ANÁLISES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO.	56
FIGURA 44 - ESPECTRO DE EDS REALIZADO SOBRE UM CARBONETO DISPERSO NA MATRIZ.	56
FIGURA 45 - ESPECTRO DE EDS REALIZADO SOBRE A REGIÃO TERMICAMENTE AFETADA PELO LASER.	57
FIGURA 46 - ESPECTRO DE EDS REALIZADO SOBRE A REGIÃO TERMICAMENTE AFETADA PELO LASER.	57

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA ESPECIFICADA PARA O AÇO DIN 1.4110	23
TABELA 2 - ZONAS DE CADA ETAPA DO TRATAMENTO DE TÊMPERA.	33
TABELA 3 – ANÁLISE QUÍMICA DO AÇO DIN 1.4110 COMPARA À ESPECIFICAÇÃO DE NORMA.....	40
TABELA 4 - RESULTADOS DA MEDIÇÃO DA RUGOSIDADE DO MATERIAL APÓS ACABAMENTO	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Ra – Rugosidade média
CCC – Cúbico de corpo centrado
CFC – Cúbico de face centrada
MO – Microscópio ótico
MEV – Microscópio eletrônico de varredura
TCC – Tetragonal de corpo centrado
ABS – Acrilonitrila butadieno estireno

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 Origem das facas	15
2.2 O ferro	16
2.3 O aço	16
2.4 Microestrutura	17
2.5 Aço carbono e o diagrama ferro carbono	17
2.6 Aços inoxidáveis	20
2.6.1 Aços inoxidáveis martensíticos	21
2.6.2 Aços inoxidáveis ferríticos	22
2.6.3 Aços inoxidáveis austeníticos	22
2.6.4 Aço DIN 1.4110	23
2.7 Tratamento térmico	23
2.7.1 Tratamento térmico de aços	23
2.7.2 Têmpera.....	24
2.7.3 Revenimento.....	24
2.7.4 Recozimento.....	25
2.7.5 Dureza e conteúdo de carbono	25
2.8 Formas de corrosão	25
2.8.1 Corrosão generalizada	25
2.8.2 Corrosão por pite	26
2.8.3 Corrosão intergranular.....	27
2.8.4 Corrosão Galvânica.....	27
2.9 Passivação	28
2.9.1 Filme passivo.....	28
2.10 Microscopia eletrônica de varredura	30
2.11 Fibra de marcação a laser	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Material	33
3.2 Tratamento de têmpera.....	33
3.3 Marcações	33
3.4.1 Preparação das amostras para metalografia:.....	35
3.4.2 Microscopia Óptica	35
3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
3.5 Análise química.....	36
3.6 Teste de corrosão por imersão.....	36
3.7 Teste de corrosão em câmara de névoa salina.....	37
3.8 Rugosidade	38
3.9 Medição do perfil térmico durante a marcação	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Análise Química	40
4.2 Rugosidade	40
4.3 Análises microestruturais	40
4.4 Marcações e medição da temperatura com termovisor	42
4.5 Observação da superfície	45
4.6 Teste de corrosão por imersão.....	48

4.7 Teste de corrosão por salt-spray.....	51
4.8 Análise da microestrutura do material após teste de corrosão por imersão.....	52
4.9 Análise em MEV:.....	54
CONCLUSÃO	58
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, uma grande variedade de marcas e tipos de lasers têm se difundido no mercado mundial com o objetivo de facilitar as marcações em peças metálicas, poliméricas e cerâmicas. Dependendo do tipo de material, a influência da marcação a laser não é questionada, pois não terá impacto em termos de alteração visual. No entanto, para alguns materiais, nem sempre são realizados estudos para avaliação do impacto da marcação a laser no material em que está sendo realizada a marca. Dependendo do tipo de material e do produto que está sendo marcado, poderão ocorrer alterações indesejadas e conseqüentemente impacto negativo em relação à qualidade visual da marca e até mesmo perda de propriedades do material, como diminuição da resistência a corrosão ou diminuição da resistência mecânica, no caso de materiais metálicos.

O mercado mundial está inundado com fabricantes de lasers oferecendo soluções para as mais diversas situações e com os mais variados tipos de laser. Existem diversas vantagens da marcação a laser frente a outros tipos de marcação como a eletroquímica e a marcação mecânica. A marcação a laser é conhecida por apresentar excelente qualidade de gravação, alta precisão, alta velocidade e por ser duradoura. Muitos tipos de materiais de materiais podem ser marcados a laser, dentre eles, aço inoxidável, alumínio, bronze prata, titânio, policarbonato, poliamidas, ABS, entre outros.

Baseado nestas informações, foi iniciado este estudo para avaliação dos efeitos da marcação a laser na resistência à corrosão no aço DIN 1.4110 e entendimento dos mecanismos que facilitam ou não a ocorrência de processos corrosivos na marca, e o estudo de alternativas que minimizem os efeitos negativos do laser no que diz respeito à resistência à corrosão. As avaliações foram realizadas com os ensaios de metalografia, MEV, rugosidade, ensaios de corrosão por névoa salina, ensaio de corrosão por imersão, emprego de termovisor para medições de temperatura e medição de dureza.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Origem das facas

Em registros da história, consta que o primeiro metal não nobre utilizado pelo homem foi o cobre, o qual foi um avanço e uma grande descoberta na antiguidade. Esta descoberta apresentava algumas restrições, sendo a primeira delas a dureza necessária para evitar o rápido desgaste.

Pouquíssimos exemplares de lâminas desta época foram preservados. Podemos observar um exemplar de uma faca de cobre pela imagem da Figura 1. O cobre e, mais tarde, ligas que o continham em quantidade elevada, oxidavam com a ação do tempo e principalmente, devido ao tipo de solo em que se encontravam, e na maioria dos casos o que resta é uma impressão, um molde ou contramolde do objeto em si, retratado pela arqueologia.



Figura 1 - Faca de cobre. Fonte: Campello (s/d).

Este primeiro estágio da metalurgia e outros subsequentes seriam o equivalente à arte na construção de facas. Na antiguidade, o artesão fundidor se valia de fórmulas complicadas, e utiliza substâncias comuns do dia a dia, para tentar chegar ao resultado pretendido. Seus fornos, eficazes para a época, eram rudimentares e pequenos e na maioria das vezes eram descartáveis e usados para uma única corrida de metal. Os dois principais tipos de fornos eram o forno em torre e o de chão.

No início, a fundição era feita a céu aberto, com o uso de fogueiras, sendo que o calor necessário era obtido por meio de foles. O material era convertido em moldes e depois retrabalhado. Os resultados de escavações arqueológicas são escassos, mas, embora raras, lá estão facas de cobre de formato triangular, pequenas e simples.

Avançando na história para o período da Antiguidade Clássica e início da Idade Média, é possível dizer que os metais naquela época eram uma raridade, os quais poucos poderiam ter. Atualmente, vivemos rodeados de objetos metálicos, tornando a sua presença um fato corriqueiro, visto a variedade de ferramentas designadas como facas é enorme.

2.2 O ferro

A Idade do Ferro tem início no segundo milênio antes de Cristo. Estas divisões cronológicas são sempre alvo de controvérsias, no entanto, a história moderna tende a definir uma Idade dos Metais, cuja etapa final seria o Ferro.

Na Europa, tem-se que a Idade do Ferro começou em 800 a. C., porém esta indicação cronológica é relativa. Artefatos de ferro e mesmo de aço foram encontrados em pesquisas arqueológicas com datação anterior a 800 a. C., na Europa. A presença numerosa e geograficamente distribuída de tais artefatos começa entre 800 a 600 a. C.

As primeiras fundições de ferro teriam ocorrido na Anatólia, região onde hoje se situa a Turquia.

Embora com alguns “defeitos” o ferro parece ter fascinado o homem. Não é para menos. Seu antecessor, o bronze, era caro e complicado de ser obtido, pois o metal base desta liga é o cobre, cujo minério sempre foi raro, caro e de difícil trato para obter-se um artefato duradouro.

No entanto, a principal dificuldade para obter o ferro naquela época era alcançar as temperaturas capazes de reduzir ou fundir o minério de ferro e assim obter o ferro fundido. Um dos primeiros povos a resolver essa questão foram os chineses, os quais realmente fundiram e liquefizeram o ferro.

Alguns outros fatores, técnicas e materiais foram descobertos e usados para se obter ferro fundido e, posteriormente o aço, sendo que o principal deles foi o uso de combustíveis.

2.3 O aço

A técnica de obter aço foi dominada na Ásia e no Oriente Médio. Ao que tudo indica, o minério de ferro era colocado por um longo período em fornalhas. Estas fornalhas eram ventiladas e faziam com que o ar passasse pelo metal liquefeito e retirava ou aumentava, por insuflamento, o excesso de carbono.

Antes disto, o aço era obtido de pelotas de material ferroso resultante do processo que ocorria na fornalha em que se colocava o minério de ferro. Era um material bastante heterogêneo, em que havia muita mistura de ferro com escória.

O surgimento do aço é motivo de incertezas e discussões. O fato é que, lentamente, a técnica de produzir aço carbono foi se difundindo.

O aço, propriamente dito, aço carbono, em quantidades razoáveis só começou a ser produzido na Europa entre 1350 e 1400 da nossa era, na região de Langres, hoje denominada de Liège, na Bélgica. Estas quantidades razoáveis se devem exclusivamente ao fato de que nesta época obteve-se, pela primeira vez, o ferro líquido, em estado de fusão e não em pedaços cheios de escória.

2.4 Microestrutura

Muitas vezes as propriedades físicas e, em particular, o comportamento mecânico de um material, dependem da microestrutura. A microestrutura de um material é submetida a uma observação direta com o uso de microscópios ópticos ou eletrônicos. Nas ligas metálicas, a microestrutura é caracterizada pelo número de fases presentes, por suas proporções e pela forma em que elas estão distribuídas ou arranjadas. A microestrutura de uma liga depende de variáveis tais como elementos de liga presentes, suas concentrações e o tratamento térmico ao qual foi submetida (Callister, 2002).

2.5 Aço carbono e o diagrama ferro carbono

Aço carbono é uma liga composta pelos elementos ferro e carbono, com 0,08 % a 2,11 % de carbono em peso. A faixa máxima de 2,11 % corresponde à máxima quantidade de carbono que o aço pode solubilizar na temperatura de 1.148 °C (temperatura eutética) (Panossian, 1993). A resistência mecânica do aço está diretamente relacionada com a concentração de carbono, ou seja, quanto maior a concentração de carbono, maior a resistência mecânica do aço (Callister, 2002). Além dos elementos ferro e carbono, este apresenta também outros elementos considerados contaminantes do processo de fabricação. O aço carbono ligado é o material que apresenta elementos de liga em sua composição, alterando suas propriedades de resistência mecânica, resistência contra a corrosão, entre outras. Os principais elementos considerados contaminantes são o enxofre, fósforo, manganês e o silício, enquanto os principais elementos de liga são o molibdênio, níquel, cromo, cobre, boro, nióbio, titânio e vanádio (Panossian, 1993).

Os aços produzidos com baixo teor de carbono são os mais comercializados e geralmente ficam abaixo da faixa de 0,25 %. Esta classe de aço carbono não permite

tratamento térmico para formação de martensita e uma forma de aumentar a resistência mecânica é obtida com trabalho a frio (Callister, 2002).

Os aços produzidos com alto teor de carbono apresentam geralmente concentração de carbono entre 0,6 % e 1,6 % e podem ser tratados termicamente para aumento da resistência mecânica. Geralmente passam por uma condição de endurecimento e revenimento, apresentando normalmente como diferencial, a elevada resistência ao desgaste (Callister, 2002).

Para um melhor entendimento da transformação de fases e microestruturas de aços inoxidáveis é necessário o estudo do diagrama Fe-C, de acordo com a Figura 2.

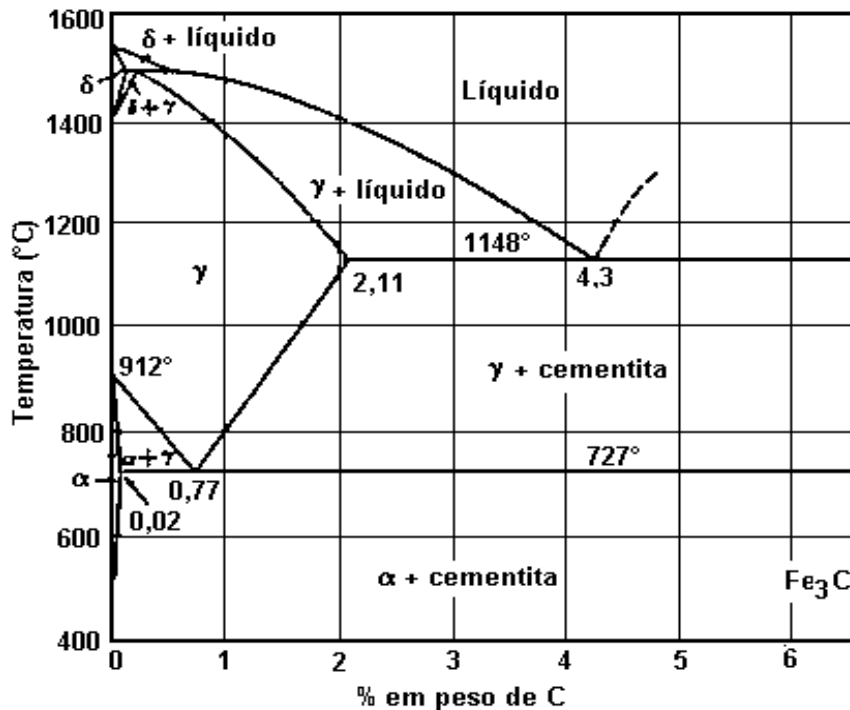


Figura 2 - Diagrama Fe-C. Fonte: Callister, 2002.

Aços que não apresentam transformação eutetóide são as ligas apresentando teores de carbono variando entre traços até 0,021% C, em massa. Aços hipoeutetóides são denominadas as ligas apresentando teores de carbono variando entre 0,021 e 0,76% C, em massa. Aço eutetóide é denominada a liga que apresenta 0,76% C, em massa, ou seja, exatamente a composição química do ponto eutetóide. Aços hipereutetóides são denominadas as ligas apresentando teores de carbono variando entre 0,76% e 2,14% C, em massa;

À temperatura ambiente e conseqüentemente o resfriamento lento, forma-se a ferrita, que possui forma estável e apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo centrado – CCC. Em 912°C ocorre uma transformação polimórfica para austenita, cúbica de face centrada – CFC –,

persistindo até 1394°C, quando a austenita CFC se transforma em CCC e fundindo em 1538°C.

Analisando o eixo da concentração em massa de carbono, podemos verificar que em 6,7 % temos uma fração rica em ferro e o composto intermetálico cementita.

A microestrutura que se forma depende tanto do teor de carbono quanto do tratamento térmico a que o aço é submetido.

A adição de outros elementos de liga como o cromo, níquel, titânio, entre outros, causam mudanças significativas no diagrama de fases, sendo que uma das principais alterações se deve ao deslocamento do ponto eutetóide em relação à temperatura e concentração de carbono (Callister, 2002.).

Sabe-se que teores crescentes de elementos como o cromo, molibdênio e silício, elevam a temperatura da reação eutetóide, deslocam o ponto eutetóide para menores teores de carbono, além de diminuir a solubilidade de carbono na austenita. Como resultado, teores crescentes desses elementos reduzem progressivamente a extensão do campo austenítico. Por outro lado, a adição de elementos como o manganês e o níquel, tendem a deslocar o ponto eutetóide para menores temperaturas e menores teores de carbono.

O efeito dos elementos, individualmente, nos aços de baixa liga, pode ser melhor visualizado nas Figuras 3 e 4, onde é mostrada a influência de determinados elementos de liga na temperatura e na composição do ponto eutetóide. De modo genérico, independente do tipo de elemento, pode-se afirmar que a presença de elementos de liga no aço desloca o ponto eutetóide para a esquerda, ou seja, para teores de carbono em massa menores de 0,76% C. Uma das vantagens da adição de elementos de liga nos aços é a possibilidade de obtenção de uma estrutura perlítica com teor de carbono inferior a 0,76% C, o que é altamente indicado quando se deseja realizar a conformação mecânica no material, aliando-se ao material uma elevada temperabilidade.

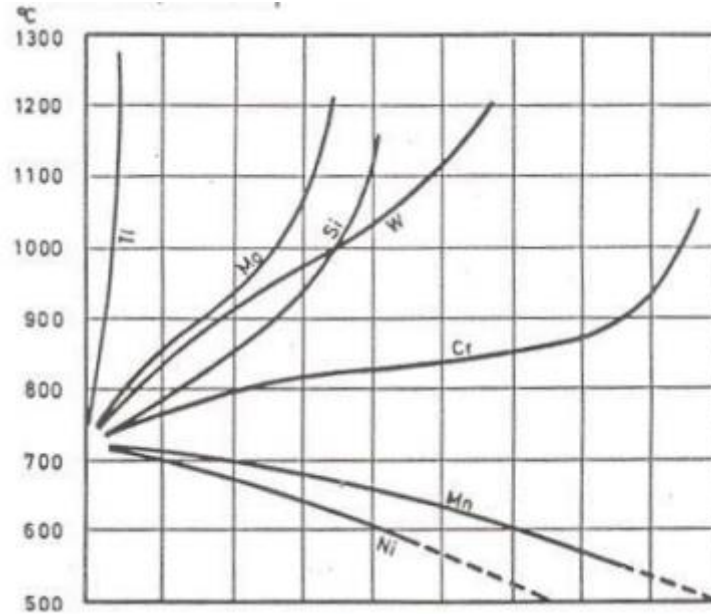


Figura 3 - Influência de elementos de liga na temperatura do ponto eutetóide. Fonte: Thelning, 1984.

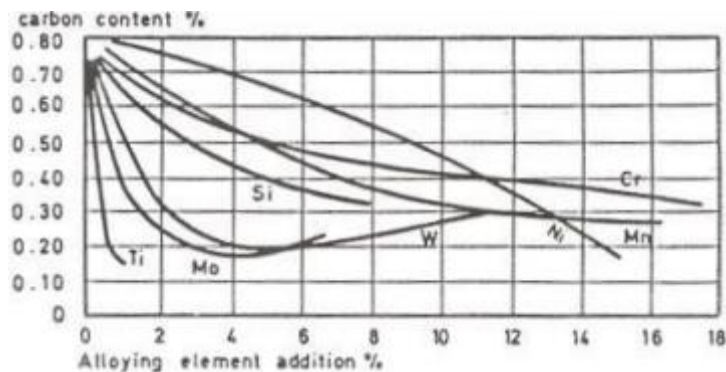


Figura 4 -Influência de elementos de liga no teor de carbono do ponto eutetóide. Fonte:Ollson; Landolt, 2003.

2.6 Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis foram descobertos há mais de um século por Monnartz. Atualmente são muito utilizados devido a uma de suas principais características, a elevada resistência à corrosão. O uso de aço inoxidável aumenta cerca de 5 % ao ano e em consequência de novos estudos e novas modelagens termodinâmicas, tornou-se possível a descoberta de novas composições de aços, como por exemplo os com alto teor de molibdênio e os aços duplex (Ollson; Landolt, 2003).

A elevada resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é oriunda, principalmente, das elevadas concentrações de cromo (Callister, 2002). Para ser considerado um aço inoxidável a liga não pode apresentar uma concentração de cromo inferior a 10 % (Panossian, 1993). O aumento da resistência à corrosão pode ser promovido também pela adição suplementar de

elementos de liga como o níquel e molibdênio (Callister, 2002). Apesar de apresentarem esta excelente propriedade, os aços inoxidáveis também podem ser passíveis de corrosão, dependendo da condição e ambiente aos quais estiverem submetidos (Panossian, 1993).

Os aços inoxidáveis podem ser divididos em martensíticos ou endurecíveis, ferríticos ou não endurecíveis e austeníticos ou também não endurecíveis (Chiaverini, 1996). A relação entre a concentração de cromo e a taxa de corrosão está diretamente ligada e pode ser exemplificada pela imagem mostrada na Figura 5.

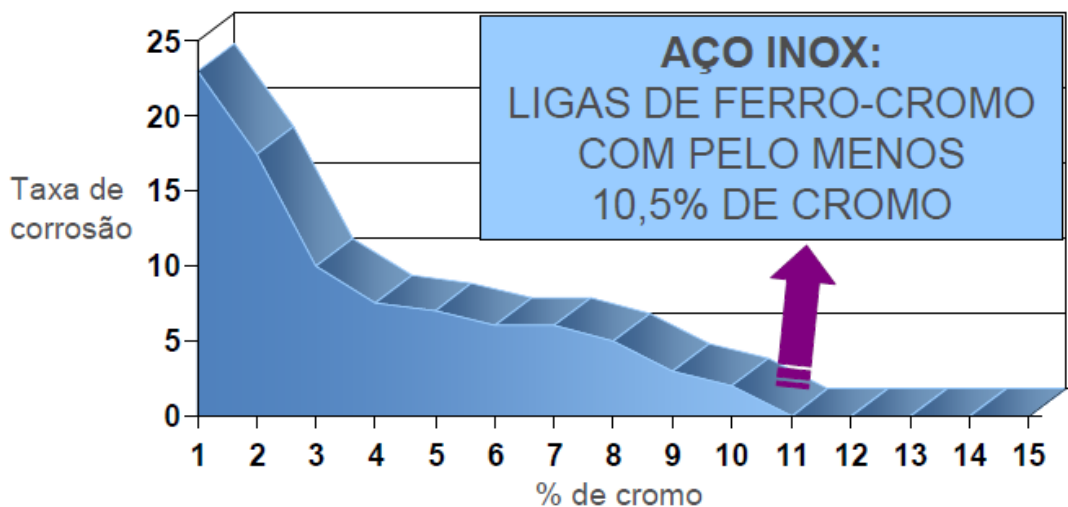


Figura 5 - Taxa de corrosão em função do % de cromo do aço. Fonte: Outokumpu Stainless, 2011.

2.6.1 Aços inoxidáveis martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos podem ser tratados termicamente, o que permite aumentar a resistência à corrosão devido à relação do %C com o %Cr e principalmente, no aumento da resistência mecânica (Callister, 2002). Apresentam cromo na faixa entre 11,5 % a 18 %, são ferromagnéticos e o fato de serem tratados termicamente resultam no aumento da resistência à corrosão, evitando assim a possibilidade de precipitação de carbonetos (Chiaverini, 1996).

A reação do cromo com o carbono durante o tratamento térmico permite a formação de carbonetos de cromo, implicando na diminuição de cromo da matriz. A composição química destes aços deve ser equilibrada e a redução excessiva de carbono da matriz reduz drasticamente a temperabilidade e conseqüentemente implica no empobrecimento da martensita, responsável pelo endurecimento do aço (Panossian, 1993). Dependendo da classe, podem ser utilizados em diversos tipos de aplicações como na indústria petroquímica,

parafusos, cutelaria, válvulas, lâminas de turbinas, entre outros. O tratamento térmico para aços martensíticos pode ser viável após um balanço do teor de cromo, de forma que se obtenha uma boa resistência à corrosão. Maiores teores de carbono e nitrogênio tornam possível maiores concentrações de cromo para aços inoxidáveis martensíticos (Fortis, s/d).

Muitos aços martensíticos apresentam baixo teor de carbono, e conseqüentemente apresentam limitação de dureza, de no máximo 45 HRc. Esta classe de aço recebe tratamento de revenimento, a fim de obter uma microestrutura de ferrita e carbonetos esferoidizados, de máxima usinabilidade e ductilidade. Quando tratados termicamente, apresentam a microestrutura TCC (Tetragonal de Corpo Centrado), ou seja, martensítica (Callister, 2002).

2.6.2 Aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos possuem microestrutura constituída pela fase ferrita α com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Podem atingir concentrações de cromo muito elevadas, chegando a ser superiores a 25 %, são ferromagnéticos e apresentam limite de escoamento relativamente alto e com baixa ductilidade (Chiaverini, 1996). Apresentam resistência à corrosão geralmente maiores em comparação aos aços martensíticos, porém, inferiores aos austeníticos (Panossian, 1993). Os aços ferríticos são facilmente conformados a frio e dentre os mais conhecidos desta classe está o aço AISI 430, o qual, além de possuir grande quantidade de cromo, apresenta também uma pequena quantidade de níquel, oferecendo uma resistência contra a corrosão ainda maior (Chiaverini, 1996).

2.6.3 Aços inoxidáveis austeníticos

Esta classe de aços inoxidáveis tem por característica não serem tratados termicamente devido à presença de austenita, não são magnéticos e podem ser apresentados com composições de cromo-níquel ou cromo-níquel-manganês (Chiaverini, 1996.). As concentrações de cromo ficam na faixa de 16 % a 26 %, manganês até 15 % e níquel até 35 % (Giora, 2012). Quando submetidos à conformação a frio, aumentam a dureza do aço e conseqüentemente a resistência mecânica, devido à instabilidade da austenita, pois quando encruada, permite a formação de ferrita supersaturada de carbono, agindo de forma semelhante à martensita (Chiaverini, 1996).

2.6.4 Aço DIN 1.4110

O aço DIN 1.4110 (X55CrMo14) é um aço inoxidável martensítico com adição do elemento de liga Molibdênio (Outokumpu Stainless, 2013). Possui composição química de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química especificada para o aço DIN 1.4110

Especificação	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	V
Mínima (%)	0,48	-	-	-	-	13	0,5	-
Máxima (%)	0,60	1,0	0,04	0,015	1,0	15	0,8	0,15

Possuem como principal característica a elevada resistência ao desgaste e boa resistência contra a corrosão. Este tipo de aço pode apresentar durezas acima dos aços convencionais quando tratados termicamente e passando pelas etapas de revenimento e *subzero* (Outokumpu Stainless, 2013).

2.7 Tratamento térmico

2.7.1 Tratamento térmico de aços

O uso de tratamento térmico em aços para venda comercial é comum em todo o mundo (Giora, 2012). Pode-se chamar de tratamento térmico o conjunto de operações de aquecimento e resfriamento a que estes materiais são submetidos, utilizando condições controladas de atmosfera, temperatura de aquecimento e velocidade/temperatura de resfriamento. Este último é considerado o mais importante, pois irá acarretar diretamente em alterações microestruturais do material. Todas estas operações têm por finalidade modificar as propriedades do aço, proporcionando características específicas para cada composição de material (Chiaverini, 1996).

Os principais objetivos do tratamento térmico são remover tensões residuais do material, aumentar a dureza do aço, melhorar a resistência mecânica e resistência à corrosão, proporcionar melhor usinabilidade, aumentar a ductibilidade, entre outros (Chiaverini, 1996).

Pode-se dizer também que para cada tratamento térmico realizado obtém-se uma microestrutura, a qual, quando obtida conforme o desejado e com sucesso, irá proporcionar um conjunto particular de propriedades. O conhecimento da composição química do aço e as condições operacionais de tratamento térmico devem ser controladas para a obtenção dos

efeitos microestruturais desejados, sem que ocorram crescimentos de grãos na microestrutura do material. Aços com composições químicas diferentes e tratados termicamente sob as mesmas condições irão apresentar características microestruturais e propriedades mecânicas totalmente diferentes entre eles (Fortis, s/d).

2.7.2 Têmpera

Consiste no resfriamento rápido do aço a uma temperatura inferior à sua temperatura crítica. O objetivo principal da têmpera é a formação de uma estrutura martensítica, a qual é a mais dura, porém, ela só pode ser produzida se a transformação da austenita para misturas de ferrita e cementita puder ser evitada. Desta forma, é muito importante que ocorra um resfriamento rápido a fim de alcançar a máxima dureza do aço (Chiaverini, 1996; Fortis, s/d).

2.7.3 Revenimento

Revenimento é o tratamento térmico caracterizado pelo aquecimento abaixo da zona crítica, realizado geralmente após o tratamento térmico da têmpera, tendo como principal objetivo aliviar as tensões internas e diminuir a fragilidade da martensita. Além de aliviar ou remover as tensões do material, corrige a excessiva dureza do material, aumentando a ductibilidade e a resistência ao impacto. Normalmente, o material é revenido logo após a têmpera, para diminuir a perda por ruptura, a qual pode ocorrer caso o revenimento não seja realizado rapidamente. A martensita primária formada após a têmpera apresenta tensões internas elevadas, por isso é dura e frágil (baixa tenacidade). Para diminuir essa fragilidade da martensita, realiza-se o tratamento térmico de revenimento. Neste processo, o aço é aquecido a uma determinada temperatura abaixo da linha A1, no diagrama de equilíbrio F-C por um determinado tempo. O resultado é a diminuição da dureza e o consequente aumento de tenacidade, resultando em um material mais resistente. A martensita revenida é mais tenaz que a martensita primária, e por essa razão, todo o aço temperado deve ser revenido. Durante o revenimento, quanto mais alta a temperatura, maior será a queda de dureza (Chiaverini, 2006).

2.7.4 Recozimento

O processo de recozimento pode ser denominado como um tratamento térmico no qual um material é exposto a uma temperatura por um certo período e, após o mesmo, é resfriado muito lentamente (Chiaverini, 2006.).

No tratamento térmico de recozimento, o tempo é um parâmetro muito importante pois durante o aquecimento e resfriamento, existirão gradientes de temperatura entre a parte externa e a parte interna da peça. Caso os tempos de resfriamento não sejam os ideais e dependendo do tamanho e geometria das peças, poderão ocorrer empenamentos e formação de tensões residuais internas, que não são desejáveis para a microestrutura do material (Callister, 2002).

2.7.5 Dureza e conteúdo de carbono

Pelo fato da martensita apresentar dureza superior em comparação com microestruturas ferrita-perlita, teremos a maior dureza do metal quando produzida uma microestrutura completamente martensítica. A têmpera em aços é justificada pelo aumento da dureza e das propriedades mecânicas. Dependendo do tratamento térmico que for utilizado na peça, a microestrutura martensítica poderá conter quantidades variáveis de austenita retida. Por este motivo, em muitos casos emprega-se tratamentos chamados de subzero, em que ocorre o resfriamento do aço em nitrogênio líquido com temperaturas aproximadas de -196°C , a fim de diminuir o efeito da austenita retida (Fortis, s/d).

2.8 Formas de corrosão

2.8.1 Corrosão generalizada

Também pode ser chamada de corrosão uniforme e ocorre em toda a superfície do material, chegando a perder uma quantidade visível de espessura de material devido à ação corrosiva (Gentil, 2011). Os aços inoxidáveis geralmente apresentam boa resistência à corrosão generalizada devido à formação da camada passiva, a qual os protege quando expostos a ambientes corrosivos (Panossian, 1993).

2.8.2 Corrosão por pite

A corrosão por pite ocorre em materiais passiváveis e geralmente em regiões do material onde ele está mais suscetível à ação corrosiva, seja devido a defeitos ou imperfeições superficiais ou por imperfeições da microestrutura ocasionadas pela presença de inclusões ou danos mecânicos (Callister, 2002.). Os pites geralmente são pequenos orifícios de profundidade angular com medida superior ao seu diâmetro, conforme observado na Figura 6 (Gentil, 2011). O íon cloreto é considerado o grande responsável pela corrosão por pite, seguido dos íons brometo e hipoclorito. Dentre os cátions mais agressivos são o mercúrico, o cúprico e o férrico. Outros íons presentes no meio, como sulfatos, nitratos, entre outros, também são responsáveis por acelerar o efeito corrosivo, dependendo da concentração em que eles se encontram. A combinação da exposição do material a íons cloreto com impurezas presentes na composição química do aço, principalmente o enxofre, permitem a formação de regiões mais suscetíveis à corrosão e conseqüentemente à formação de pite. Regiões do material com deficiência de cromo, adjacentes às partículas de carbonetos ricos em cromo também são responsáveis pela formação de pites (Panossian, 1993).

Geralmente este tipo de corrosão não é facilmente identificada, o que acarreta na perda de material até que ocorra uma falha. O mecanismo de corrosão por pite é semelhante ao que ocorre na corrosão por frestas. Superfícies polidas que apresentam menor quantidade de defeitos superficiais diminuem as chances do surgimento da corrosão por pites (Callister, 2002).

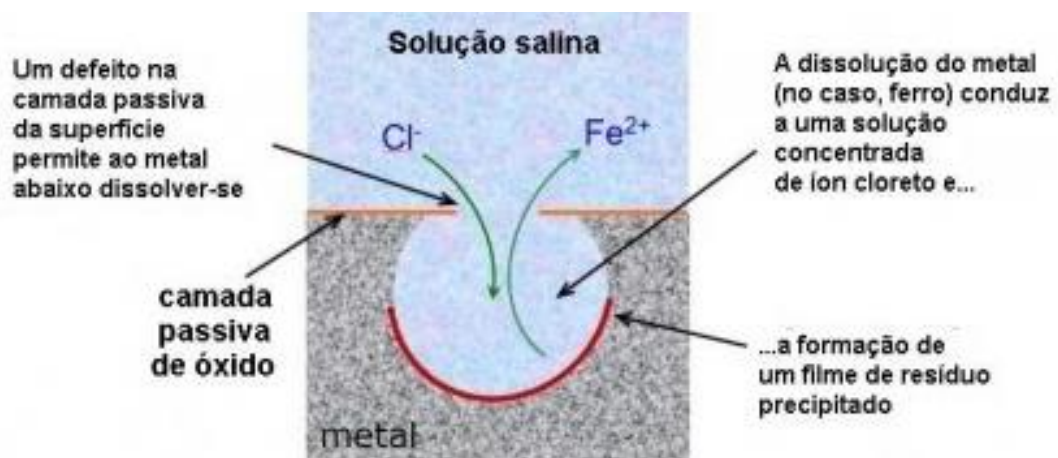


Figura 6 - Mecanismo de formação da corrosão por pites. Fonte: Scientia, s/d.

2.8.3 Corrosão intergranular

A corrosão intergranular, conforme o próprio nome sugere, ocorre no contorno de grão da microestrutura do metal. Casos de corrosão intergranular podem ser vistas de forma microscópica nas regiões de contorno de grão. Uma forma de corrosão intergranular ocorre em aços inoxidáveis ricos em carbono tratados termicamente em faixas de temperatura entre 500 °C e 800 °C por períodos muito longos. Esta situação resulta na precipitação de carbonetos de cromo em contorno de grão, fenômeno chamado também de sensitização. Esta formação de regiões empobrecidas de cromo deixam o material suscetível à corrosão intergranular (Callister, 2002).

Os aços inoxidáveis, quando expostos a ambientes muito oxidantes, também se tornam mais suscetíveis à corrosão intergranular, no entanto, a sensitização pode também ser favorável para o desenvolvimento de outras formas de corrosão, como a corrosão por frestas, corrosão sob tensão, cavitação, entre outros (Outokumpu Stainless, 2013).

2.8.4 Corrosão Galvânica

A corrosão galvânica ocorre quando dois diferentes metais ou duas ligas com diferentes composições ficam expostas a um eletrólito. O metal menos nobre servirá como ânodo e irá oxidar, protegendo o metal mais nobre, que se comportará como cátodo. O metal ou liga com menor potencial da série galvânica naquele meio irá sofrer oxidação. A taxa de corrosão em massa por área irá depender das áreas do ânodo e do cátodo, ou seja, para uma dada área de cátodo, um ânodo menor corroerá mais rapidamente que um ânodo maior e a taxa de corrosão depende da densidade de corrente. Desta forma há uma densidade de corrente maior no ânodo quando a sua área é menor do que na área do cátodo (Marcus, 1998).

A corrosão galvânica deve ser prevista no desenvolvimento de um projeto e a escolha dos materiais corretos será fator decisivo para ocorrência ou não da corrosão. Sempre que necessária a utilização de materiais diferentes, deve-se dar preferência para metais próximos um do outro na série galvânica ou isolá-los para que os mesmos não sofram interações e favoreçam o processo corrosivo (Panossian, 1993). Quando utilizados dois tipos diferentes de aços inoxidáveis, a probabilidade de incidência de corrosão galvânica torna-se pequena, desde que o ambiente em que os dois metais estiverem expostos seja capaz de manter as propriedades de passividade dos aços inoxidáveis em questão. (Outokumpu Stainless, 2013).

2.9 Passivação

2.9.1 Filme passivo

Os aços inoxidáveis apresentam uma característica muito importante chamada de passivação, fenômeno no qual ocorre a formação de uma película de óxido na superfície do metal devido ao contato do mesmo com o oxigênio do ar. Este contato permite a formação de óxidos de ferro e cromo que, quando formados sobre o metal, proporcionam excelente resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. O conhecimento da estrutura e composição química dos filmes passivos formados em um dado material são essenciais para o entendimento dos mecanismos de corrosão que poderão ocorrer com o material. A estrutura atômica, valência, cristalinidade, espessura e rugosidade irão determinar a estabilidade e quebra do filme passivo formado sobre o metal (Marcus, 1998). As propriedades dinâmicas do filme passivo também são pontos chave para a avaliação e entendimento do filme formado em aços inoxidáveis. A formação de filmes muito delgados, da ordem de 3 nm, faz com que o estudo da camada passiva seja dificultado, devido à espessura ser pequena. Para camadas passivas mais espessas, o estudo torna-se mais fácil e com resultados mais confiáveis. O filme passivo está alterando-se o tempo inteiro, ou seja, dependendo das condições do meio em que ele está, ele irá sofrer alterações, permitindo aumentar de espessura ou dissolver-se, dependendo do meio em que é submetido (Ollson; Landolt, 2003). Na Figura 7 exemplifica-se esta situação, indicando as variações que a camada passiva pode sofrer em meio a um eletrólito.

A grande maioria dos filmes passivos formados em aços inoxidáveis possuem estruturas multicamadas, geralmente com a formação de óxidos no interior e formação de hidróxidos na camada exterior. Estudos realizados com as técnicas de microscopia de força atômica, microscopia de tunelamento com varredura, e difração de raios-x, demonstram que grande parte dos filmes passivos formados são cristalinos. Se não são cristalinos na etapa inicial de formação, tornam-se cristalinos após algum tempo. A formação de um filme passivo cristalino proporciona uma menor dissolução do mesmo com o passar do tempo, aumentando o seu efeito protetivo (Marcus, Maurice, Strehblow, 2008).

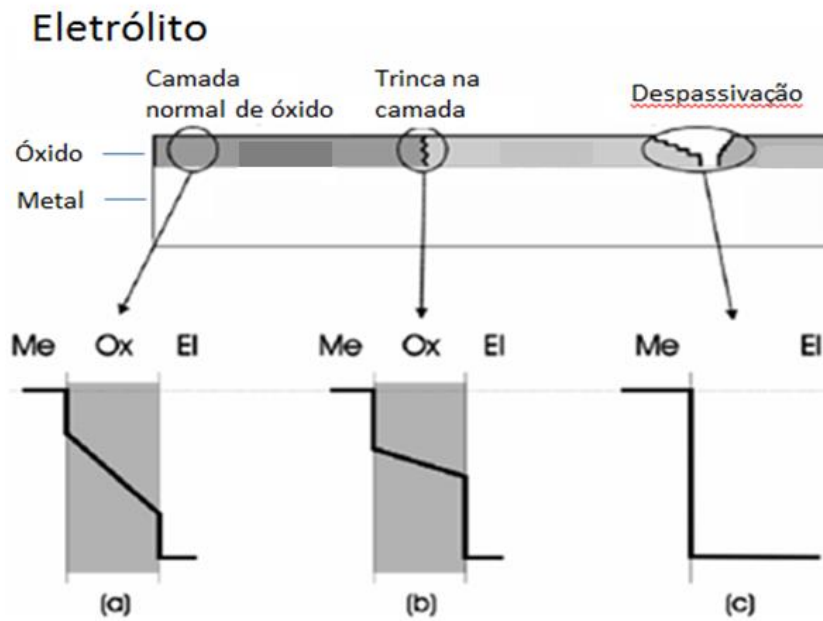


Figura 7 - Variação do efeito protetivo da camada passiva com grão cristalino em meio a um eletrólito para regiões sem rompimento da camada (a), com trincas (b) e regiões despassivadas (c). Fonte: Traduzido de Marcus, Maurice, Strehblow, 2008.

A presença de íons cloreto e íons sulfato no meio em que o metal está exposto pode acelerar os processos anódicos, e desta forma alterar a passividade do metal. A presença destes íons acarreta na diminuição da resistência à corrosão devido à incorporação do cloro e sulfato na camada de óxido, tornando-a mais propensa à corrosão, devido ao enfraquecimento das ligações de óxidos (Ben Salah, 2015). Na Figura 8, exemplifica-se o mecanismo de rompimento da camada passiva por ação de íons cloretos.

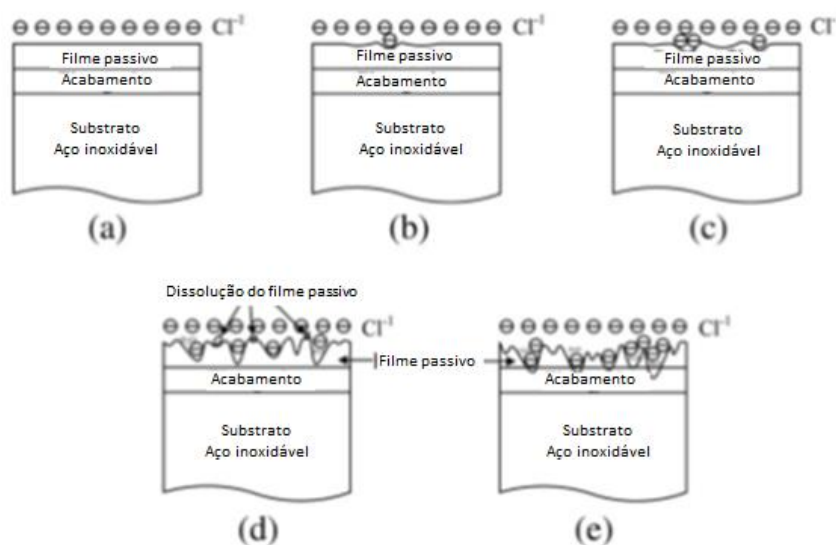


Figura 8 - Mecanismo de rompimento da camada passiva pela ação de íons cloreto. Fonte: Traduzido de Marcus, Maurice, Strehblow, 2008.

2.10 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de observar e caracterizar materiais orgânicos e inorgânicos em escala nanométrica. A técnica de avaliação por MEV consiste na incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra o qual é gerado no vácuo com um canhão de elétrons. O canhão de elétrons consiste na presença de três elementos básicos chamados de filamento, um ânodo e um escudo chamado de cilindro de Wehnelt. Este canhão irá incidir o feixe de elétrons na amostra, resultando na geração de sinais chamados de elétrons secundários, elétrons retro espalhados, raios-x, fótons e outras variadas fontes de energia. Os elétrons emitidos pelo canhão serão controlados por várias lentes eletromagnéticas, responsáveis por refinar, alinhar e regular o tamanho do feixe ao longo da coluna. O feixe de elétrons que incide na amostra irá interagir com os elétrons que se encontram sobre ela, produzindo imagens topográficas, microestruturais, cristalográficas, de composição, entre outros. O raios-x que são emitidos após o feixe de elétrons bombardear a amostra, são detectados pelo detector de dispersão de energia (EDS) o qual irá fazer a caracterização quantitativa dos elementos químicos presentes naquela região da amostra. O MEV pode utilizar um sistema de alto ou baixo vácuo. Este é escolhido de acordo com as características da amostra. Geralmente utiliza-se o sistema de alto vácuo para amostras metálicas e o sistema de baixo vácuo, ou de pressão variável, para amostras orgânicas ou revestidas. O sistema de baixo vácuo e detecção através de detector de elétrons secundários capaz de avaliar amostras orgânicas que contenham água, e pode também ser utilizado para avaliação de amostras biológicas (Goldstein, et. al., 1992; Tafti, et. al., 2015). Na figura 9, ilustra-se o volume de interação de feixe de elétrons com o material e os espectros emitidos ou reemitidos. A interação dos elétrons emitidos com o alvo ocorre por meio de choques inelásticos e elásticos. Os elétrons que sofrem choques inelásticos perdem energia e são absorvidos pelo volume de interação, enquanto os elétrons que sofrem choques elásticos praticamente não perdem energia e são remetidos para fora da superfície do alvo. Estes últimos são chamados de elétrons retro espalhados. Quando um elétron se choca inelasticamente com um átomo do alvo, ele excita os elétrons das camadas eletrônicas deste átomo. Neste caso pode-se ter uma ionização do átomo ou apenas uma excitação temporária. No primeiro caso, um elétron excitado recebe energia suficiente para abandonar o átomo, enquanto no segundo o elétron atinge um nível de energia menor, ele emite um fóton. A ionização dos átomos do alvo é responsável pela emissão de elétrons Auger e elétrons

secundários. Assim, no volume de interação tem-se os seguintes sinais: elétrons Auger, elétrons secundários, elétrons retro espalhados e fótons de raios-x característicos de cada material.

A técnica de MEV utiliza os elétrons secundários e elétrons retro espalhados emitidos. Eles são projetados sobre uma tela reproduzindo a imagem do alvo. De acordo com o tipo de elétrons emitidos, duas imagens eletrônicas podem ser obtidas. As imagens com elétrons secundários apresentam um contraste devido à topografia do corpo de prova. Nas partes mais salientes do material a energia de ionização é maior e, portanto, maior é a quantidade de elétrons absorvidos pelo detector. Esses pontos aparecem mais claros na imagem da tela, ao contrário dos pontos mais profundos. Com elétrons retro espalhados, o sinal mostra essencialmente um contraste de composição química, as fases aparecem mais ou menos claras de acordo com o número dos elementos presentes (Gemelli, 2001).

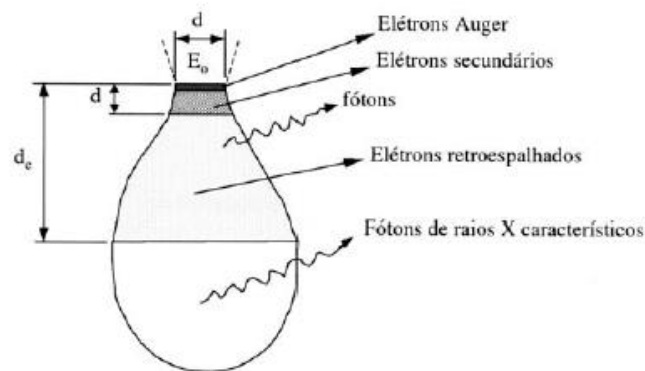


Figura 9 - Espectros emitidos pelo volume de interação entre elétrons incidentes e o material. Fonte: Wolyneç, 2003.

2.11 Fibra de marcação a laser

A gravação a laser é um processo de marcação em que parte do material é removido da peça de trabalho por um feixe de laser focado com certa intensidade e alta potência. Assim, ocorre a remoção de material, vaporização de líquidos, expulsão de material por pressão de vapor e formação de óxidos, como mostrado na Figura 10, que exemplifica de forma esquemática como ocorre a marcação a laser.

Dependendo da energia utilizada para fusão e vaporização, a perda de material dependerá fortemente do tempo de interação entre o pulso do laser no material e a potência de pico do impulso do laser. Devido à forte dependência de potências elevadas com curta interação de tempo para uma boa eficiência na marcação, alguns tipos de lasers de pulso curto

têm sido muito utilizados. A indústria atualmente tem utilizado laser com pulso em nano segundos para aplicações de gravações em joias, moldes, aços, entre outros. A principal desvantagem no uso deste tipo de laser com pulso em nano segundos é o efeito térmico que ocorre na superfície do material. Apesar de ter uma alteração muito suave do material em comparação com processos de soldagem ou corte, a gravação a laser deixa uma região perceptivelmente afetada pelo calor. Em alguns casos, o efeito térmico ocasionado na peça gravada é mais acentuado e pode ser prejudicial ao material (Chernikov, 1997).

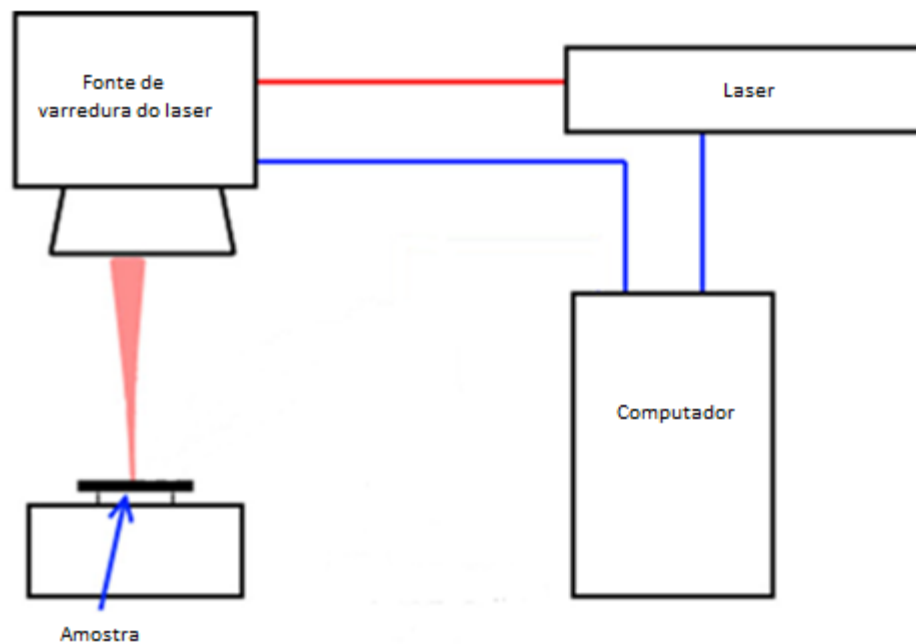


Figura 10 - Esquema do sistema de marcação a laser do tipo fibra. Fonte: Traduzido de Manninen, et. al., 2015.

Os lasers de fibra para marcação são muito utilizados e possuem muitas aplicações na indústria e em diferentes áreas da tecnologia. Os lasers de fibra dopada de sílica e neodímio-itérbio estão entre os mais utilizados pela indústria devido a facilidade na operação do equipamento, rapidez na marcação e variedade de materiais em que pode ser empregado, variando os parâmetros de potência e frequência do laser. O desenvolvimento de lasers de fibra tem por característica a utilização de uma fonte de alta potência e pulsos de gravação em nano segundos (Chernikov, et. al., 1997; Manninen, et. al., 2015).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material

O aço utilizado para a marcação a laser foi o martensítico DIN 1.4110.

Foram utilizadas amostras que partiram de um blanque de aço bruto. Após, foi realizado o processo de forjamento localizado à temperatura de aproximadamente 1600 °C, seguido do forjamento, corte e lixamento do perfil para dar o formato do material. Na sequência, foi submetido ao processo de têmpera, sub zero, revenimento, usinagem e acabamento das faces.

3.2 Tratamento de têmpera

As amostras utilizadas para teste passaram pelo processo de tratamento de têmpera em forno de atmosfera controlada de nitrogênio e hidrogênio, durante um período total de 5,5 minutos. As temperaturas para cada zona do forno são indicadas na tabela 2 abaixo.

Tabela 2 - Zonas de cada etapa do tratamento de têmpera.

Zona	Temperatura
Temperatura 1ª zona	880 °C
Temperatura 2ª zona	950 °C
Temperatura 3ª zona	1020 °C
Temperatura 4ª zona	1060 °C
Temperatura 5ª zona	1080 °C
Temperatura 6ª zona	1090 °C
Temperatura 7ª zona	1100 °C
Temperatura 8ª zona	1060 °C

Após tratamento de têmpera, as amostras passaram por processo de resfriamento criogênico durante 20 minutos. Este processo consiste em diminuir a temperatura da peça bruscamente até aproximadamente -80 °C. Após, foi realizado revenimento do material a uma temperatura de 250 °C por aproximadamente 90 minutos.

3.3 Marcações

As marcações foram realizadas utilizando máquina a laser neodímio-ytérbio da marca Technifor modelo TF-420 com potência de 20 W. As marcações foram realizadas nas

condições de 90 % de potência do laser, velocidade de 500 mm/s e frequência de 80 Hz. Foi utilizada uma distância focal entre a lente do laser e o corpo de 13,5 cm a fim de obter uma marcação nítida e visível, conforme mostrado na Figura 14.

O processo de marcação consistiu na gravação de três marcas com o mesmo tamanho dimensional de 1 cm de largura e 2 cm de comprimento, porém, com variações no espaçamento entre as linhas de marcação. Foram utilizados os espaçamentos entre linhas de 0,02 mm, 0,04 mm e 0,08 mm, sendo que as três marcações foram feitas na superfície de cada lâmina. As marcações foram feitas no canto superior esquerdo das lâminas simulando a marcação feita em lâminas de corte. Este tipo de gravação em lâminas é comumente utilizado para a marcação de logomarcas e informações técnicas do aço.

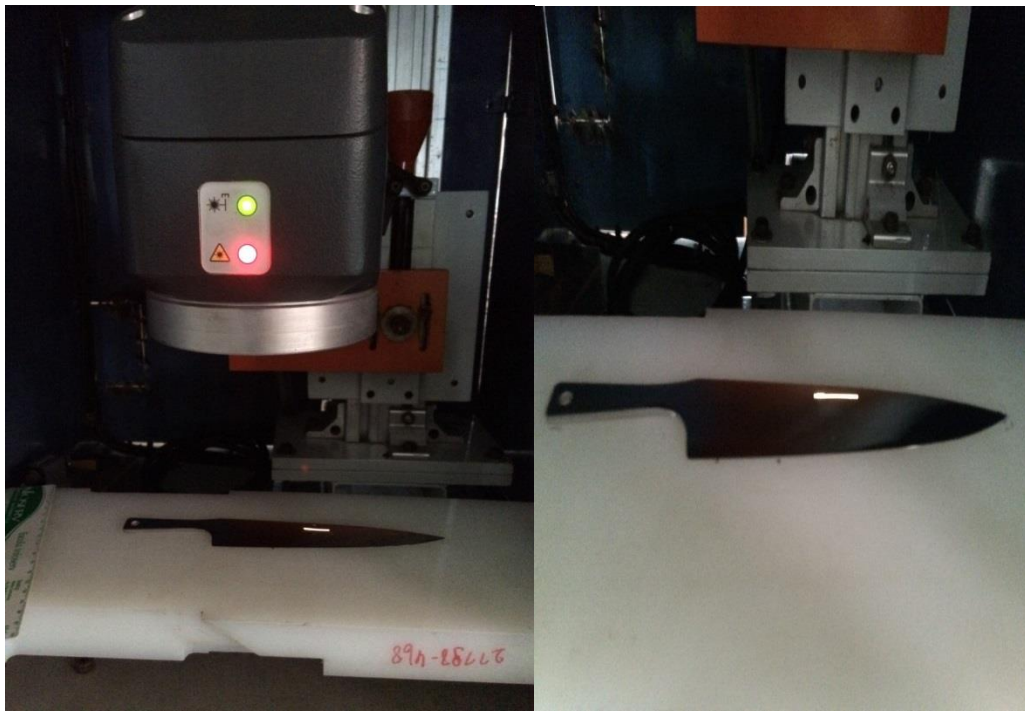


Figura 11 -Imagem ilustrativa durante a marcação a seco utilizando máquina da marca Technifor.

Além da alternância de espaçamento, foram realizadas marcações com as lâminas a seco, com película de água destilada e com película utilizando uma solução de água e passivante.

As marcações em meio úmido foram realizadas com uma película de solução de aproximadamente 3 mm sobre a superfície de marcação. Para a marcação somente com água foi utilizada água destilada e para a marcação com solução passivante utilizou-se uma solução contendo 30 % de ácido fosfórico e 10 % etileno glicol em água. Para o preparo desta solução foi utilizado reagente ácido fosfórico P.A. e etilenoglicol P.A. da marca Synth.

3.4.1 Preparação das amostras para metalografia

A análise metalográfica das amostras de aço DIN 1.4110 bruto, tratado termicamente e após marcações a laser, foram embutidas com resina fenólica e preparadas seguindo procedimentos de corte e lixamento, iniciando com lixas de carboneto de silício de granulometria 120, 220, 320, 500, 800 e 1000 para o desbaste mais grosseiro. O polimento fino foi realizado com suspensão lubrificante e refrigerante com pasta de polimento diamantada com tamanho de partícula de 3 μm . Para revelação da microestrutura do aço, foi empregado o reagente químico picral (5 g de ácido pícrico em 100 mL de álcool etílico), usualmente aplicado na revelação da microestrutura de aços inoxidáveis martensíticos. O ataque foi realizado por imersão por aproximadamente 35 segundos. Após o ataque, as amostras foram lavadas com água fria, álcool etílico e secas utilizando ar quente forçado.

3.4.2 Microscopia Óptica

As avaliações por microscopia óptica foram realizadas em microscópio óptico da marca Olympus modelo BX60. Foram avaliadas amostras nas condições bruta, após tratamento térmico, amostras marcadas a laser e análise do aço após ensaios acelerados de corrosão para avaliação do processo corrosivo existente.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss modelo EVO MA15 foi utilizado para avaliação superficial e microestrutural do efeito da marcação. Foram utilizados os sistemas de detecção com detector de elétrons secundários (SE), detector de elétrons retro espalhados (BSE) e análise química com detector de dispersão de energia (EDS). O feixe após incidir na superfície da amostra, gera radiações que são captadas, fornecendo informações sobre a topografia da superfície, a composição da amostra, potencial eletrostático e campo magnético local.

Foi utilizado EDS para avaliação da composição química na superfície da marca e nos pontos onde ocorreram corrosão. Um software 3D foi utilizado para avaliação superficial proporcionada pela marca e compreensão das alterações proporcionadas pelo laser.

As amostras foram avaliadas em sistema de alto vácuo operando entre 10⁻⁶ e 10⁻⁷ torr.

3.5 Análise química

Foi realizada análise química do aço DIN 1.4110 com o auxílio de espectrômetro de emissão óptica modelo SpectromaX da marca Spectro, com o objetivo de quantificar o percentual de cada elemento de liga presente no material. Utilizou-se para esta avaliação, um corpo de prova do aço nas dimensões de 500 mm x 600 mm x 2,5 mm, conforme evidenciado na Figura 15. Após foi realizada usinagem do corpo de prova para remoção de óxidos ou camadas decarbonetadas oriundas do tratamento térmico e irregularidades da superfície, com o objetivo de deixar a amostra totalmente plana. Foram efetuadas 3 queimas e a média obtida foi considerada como resultado do teste. Para calibração do equipamento utilizou-se um padrão de referência de aço inox martensítico, produzido e certificado de acordo com as exigências da ISO Guide 34-2009 e ISO GUM.



Figura 12 - Corpo de prova do aço DIN 1.4110 utilizado para análise de composição química.

3.6 Teste de corrosão por imersão

Este teste foi executado conforme as orientações da norma ISO 8442-2:1998 – *Materials and articles in contact with foodstuffs – Cutlery and table holloware*. Para execução do teste as amostras foram inicialmente lavadas com água quente e detergente neutro. Após, foram secas e lavadas com acetona para remoção de resíduos de gordura da superfície do aço. Em seguida, as amostras foram submersas em solução a 1 % de cloreto de sódio à temperatura de 60°C +/- 2°C. As amostras foram acopladas em um dispositivo plástico e submersas na solução salina durante 6 horas a uma taxa de duas a três imersões por minuto, como podemos

observar na Figura 16. Após o teste, elas foram retiradas, lavadas com água destilada e o produto de corrosão obtido na superfície das facas foi avaliado. Por fim, os resíduos de óxido formados na superfície do material, que dificultam a observação do mecanismo de corrosão, foram removidos por esfregamento de um pano macio com uma pequena quantidade de pasta de polimento para aço inoxidável.



Figura 13 - Dispositivo para teste de imersão conforme a ISO 8442-2.

3.7 Teste de corrosão em câmara de névoa salina

O ensaio de corrosão por exposição de névoa salina foi realizado seguindo como referência a norma NBR 8094. Para a execução deste ensaio foi necessária a utilização de uma câmara com capacidade de $0,4 \text{ m}^3$, onde as amostras foram expostas à névoa salina e mantidas durante todo o período do teste. A solução salina é constituída por aproximadamente 5 % de cloreto de sódio (NaCl). O pH da solução foi ajustado utilizando solução de ácido sulfúrico 0,1 M para que ele ficasse dentro da faixa de 6,5 a 7,2. O ar comprimido utilizado no sistema foi mantido a uma pressão constante de $1,2 \text{ kgf/cm}^2$. A temperatura do sistema foi mantida a $35^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Antes do teste os corpos de prova foram lavados com água e detergente neutro e imediatamente após o ensaio os corpos de prova foram retirados da câmara, lavados e

secos para avaliação da superfície do material. Neste teste foram submetidas amostras de lâminas brutas e lâminas prontas montadas com cabo e rebites. O sistema da câmara utilizado é exemplificado na Figura 17.



Figura 14 - Câmara para ensaio de névoa salina.

3.8 Rugosidade

A rugosidade compreende o conjunto de desvios micro geométricos, caracterizado pelas saliências e reentrâncias presentes em uma superfície. A norma utilizada para os ensaios de rugosidades é a ISO 4287/2002, a qual define os termos para especificação da rugosidade. Um equipamento da marca Taylor e Robson foi utilizado para a avaliação da rugosidade superficial das facas sem marcação e rugosidade ocasionada pelo efeito da marcação a laser. O instrumento modelo Surtronic 25 possui um software de aquisição de dados e um sistema de filtro gaussiano para avaliação e cálculo dos resultados. Uma distância de 4 mm foi mensurada pelo instrumento para medição da rugosidade.

Para avaliação comparativa dos resultados, foi utilizada a medida de Ra, que representa a rugosidade média. Este parâmetro é determinado em função da linha média do gráfico do perfil de rugosidade. O parâmetro Ra foi escolhido para avaliação neste caso pois é muito utilizado no controle contínuo da rugosidade em linha de produção, principalmente, em materiais que possuem superfícies com sulcos de usinagem bem orientados ou superfícies de acabamentos finos com objetivo estético.

O Ra também é um dos parâmetros mais utilizados e aplicáveis à maioria dos processos de fabricação, no entanto, a presença de um pico ou vale atípico oriundo do processo não é identificado e pode ocultar este defeito. Seu valor também não define a forma das irregularidades e pode ser associado a diferentes processos. O Ra não distingue picos e vales para processos com frequência muito alta, no entanto, mostrou-se bastante representativo para o processo em questão.

3.9 Medição do perfil térmico durante a marcação

Foi utilizada a técnica por termografia de infravermelho para a detecção da temperatura superficial a que o aço DIN 1.4110 é submetido durante a marcação laser. O método de avaliação utilizou uma câmara termográfica da marca FLUKE modelo TI 450, conforme mostrado na Figura 18. A aquisição da imagem foi realizada pelo equipamento termovisor e a análise de dados e geração das imagens foram realizadas com o auxílio do software SmartView 3.11.



Figura 15 - Termovisor utilizado para medição da temperatura durante a marcação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Química

Após análise química quantitativa do aço DIN 1.4110, foi realizada comparação com a especificação teórica para este material e verificou-se que a matéria-prima utilizada nos ensaios se encontra dentro da faixa elementar determinada para um aço inoxidável DIN 1.4110, conforme destacado na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise química do aço DIN 1.4110 comparada à especificação de norma

Especificação	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	V	Ni	Ti
Mínima (%)	0,48	-	-	-	-	13	0,5	-	-	-
Máxima (%)	0,60	1,0	0,045	0,03	1,0	15	0,8	0,15	-	-
Análise química (%)	0,511	0,35	0,023	0,007	0,27	15,04	0,63	0,059	-	-

4.2 Rugosidade

Foi realizada a medição da rugosidade na face das lâminas com o objetivo de avaliar o acabamento superficial escovado que o material recebe em processo. Os resultados obtidos constam na Tabela 4 e indicam que a usinagem realizada nas amostras foi similar entre os corpos de prova preparados, situação importante para o condicionamento das amostras, uma vez que o acabamento do material pode interferir diretamente nos resultados dos ensaios de corrosão acelerada.

Tabela 4 - Resultados da medição da rugosidade do material após acabamento

	Amostra 1	0,144	Amostra 8	0,151
	Amostra 2	0,151	Amostra 9	0,15
Resultados - Ra	Amostra 3	0,145	Amostra 10	0,138
	Amostra 4	0,17	Amostra 11	0,175
	Amostra 5	0,153	Amostra 12	0,171
	Amostra 6	0,156	Amostra 13	0,153
	Amostra 7	0,14	Amostra 14	0,149
Ra médio (µm)	0,153			
Desvio padrão	0,011			

4.3 Análises microestruturais

Com o objetivo de avaliar se a microestrutura do material se encontra adequada em relação à matéria-prima e ao tratamento térmico a que foi submetido durante o seu

processamento, foram realizadas algumas avaliações da microestrutura do aço inoxidável DIN 1.4110 na condição bruta e tratado termicamente. As amostras foram avaliadas após ataque metalográfico com solução picral a 2%. O ataque foi realizado por imersão com tempo de contato de aproximadamente 45 s.

Na Figura 19, são mostradas as microestruturas das amostras conforme o estado de fornecimento.

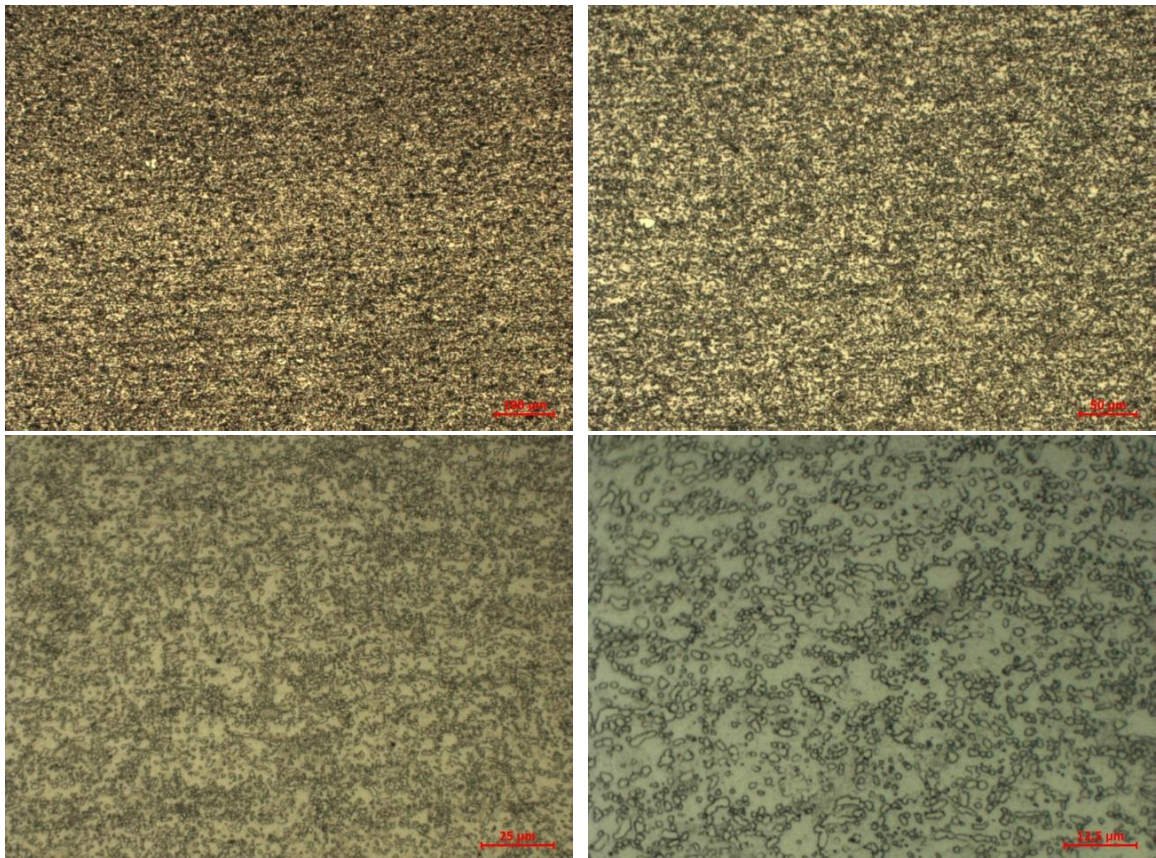


Figura 16 - Microestrutura do aço DIN 1.4110 como recebido, sem tratamento térmico com diferentes aumentos, ataque com reagente picral 2%. Presença predominante de ferrita com distribuição de carbonetos primários e secundários provenientes no processo de laminação.

Como é possível verificar, as microestruturas do material antes do tratamento térmico são constituídas por uma matriz ferrítica com dispersão de cementita esferoidizada. Na Figura 20 é mostrada a microestrutura do material após tratamento de têmpera e tratamento criogênico seguido de revenimento.

A microestrutura do material após tratamento tem a presença predominante de martensita com distribuição de carbonetos primários e secundários, sem evidência de carbonetos em contorno de grão.

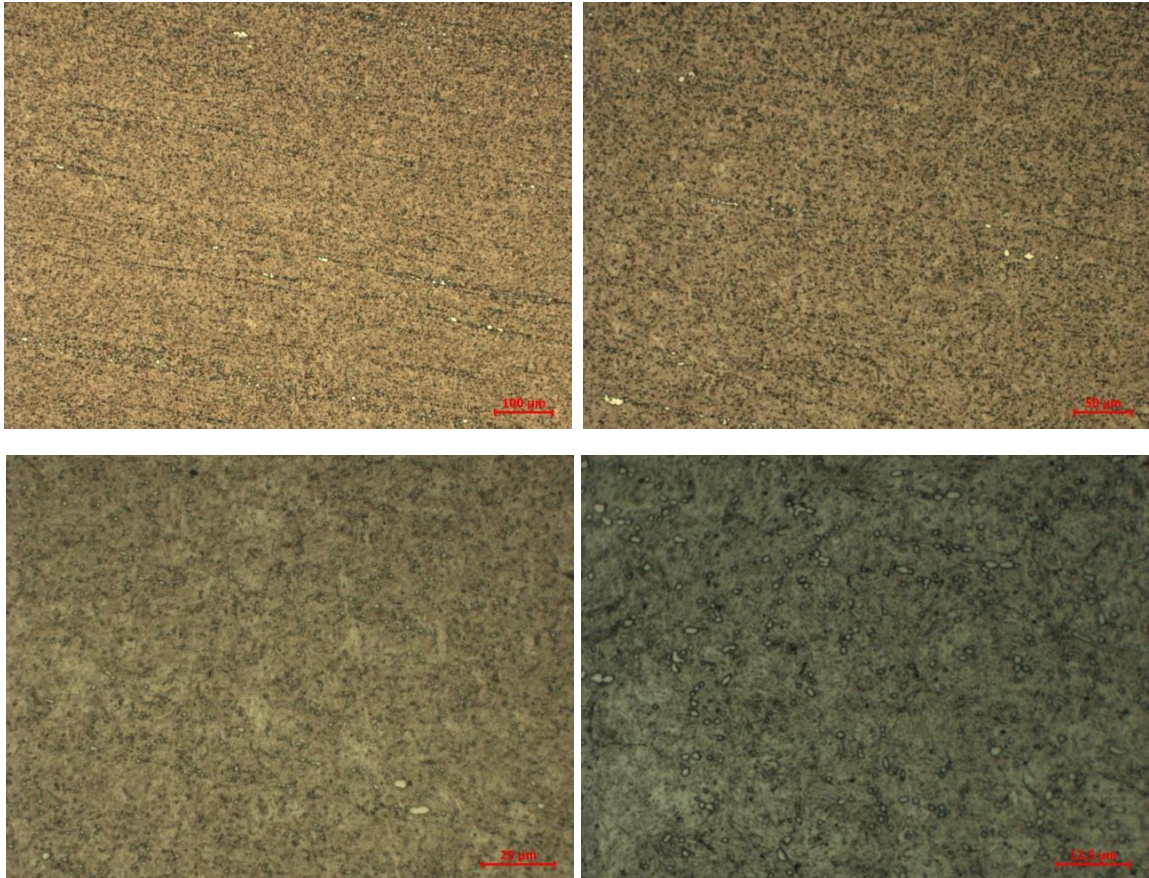


Figura 17 - Microestrutura do aço DIN 1.4110 após têmpera e revenimento, com diferentes aumentos, ataque com reagente picral 2%. Presença de martensita com distribuição homogênea e predominante de carbonetos secundários.

4.4 Marcações e medição da temperatura com termovisor

Após o material ter sido tratado termicamente e processado em cada etapa de acabamento, foram realizadas as marcações a laser para cada espaçamento e condição da superfície.

Durante as marcações realizou-se a medição de temperatura com auxílio de termovisor. A análise termográfica consiste em técnicas ou métodos que permitem visualizar o perfil térmico de forma gráfica. A técnica utilizada foi a termografia sem contato, ou termografia por infravermelho, ou seja, a captação da radiação térmica com uma câmera termográfica, permite a formação de termogramas e a medição da temperatura em tempo real. O conceito da técnica consiste na teoria de que todos os objetos ou corpos emitem radiação infravermelha e a intensidade de radiação emitida depende da capacidade de o objeto emitir radiação e da temperatura do objeto. Segundo as leis da física, todos os materiais com temperatura acima do zero absoluto, 0 K, irradiam calor, e radiação de calor significa o

mesmo que radiação infravermelha, ou seja, quanto mais quente está o material, maior a radiação.

O método de avaliação empregado nesta situação foi realizado com o objetivo de identificar a temperatura superficial que o aço inoxidável atinge durante a marcação a laser. A avaliação da temperatura no momento da marcação poderia ajudar a associar a alteração microestrutural com a temperatura de sensibilização do aço em questão.

Primeiramente, conforme indicado na Figura 21, realizou-se a imagem da superfície do material sem a incidência do feixe do laser com o objetivo de avaliar a temperatura inicial do aço. Para as medições utilizou-se a emissividade de 0,18 a qual é indicada em casos de medição para aço inoxidável polido. A temperatura média na superfície do aço antes da marcação foi de aproximadamente 17 °C.

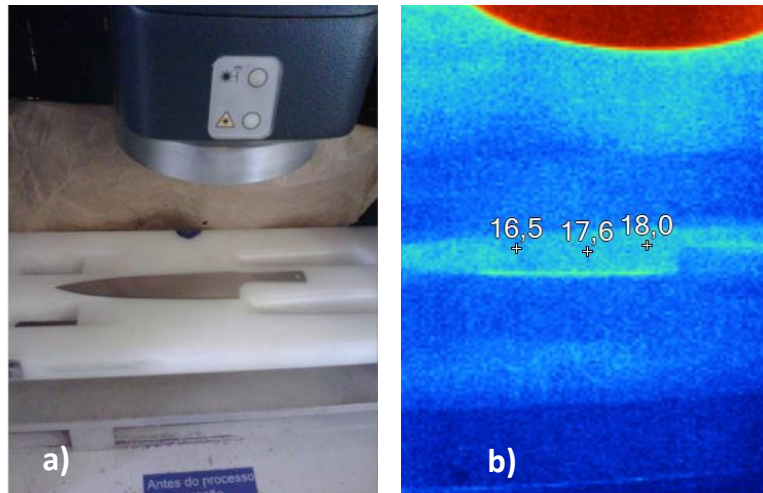


Figura 18 - Ilustração do sistema de marcação a) laser e material antes de ser marcado b) medição de temperatura da lâmina antes de marcar.

Depois, foi realizada a medição da temperatura superficial do aço durante a marcação a seco. A temperatura encontrada foi de aproximadamente 22 °C na região onde o feixe do laser incidiu na amostra, conforme evidenciado na Figura 22.

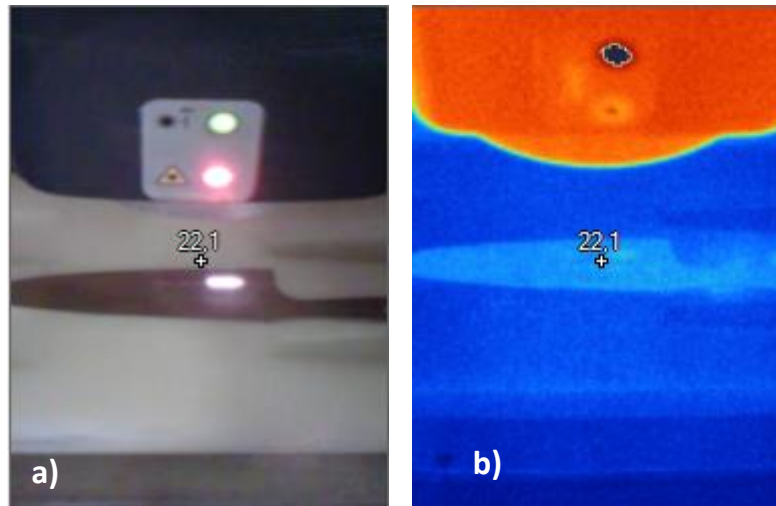


Figura 19 - Ilustração do sistema de marcação a) laser e material sendo marcado a seco b) medição de temperatura durante a marcação a seco.

A situação em que o aço inox fica submerso em água ou solução de água com passivante também foi simulada, no entanto, a temperatura do aço na região incidente pelo laser foi de aproximadamente 25°C, como mostrado na Figura 23. Para esta medição, considerando que o material está submerso em água, foi utilizada emissividade de 0,96.

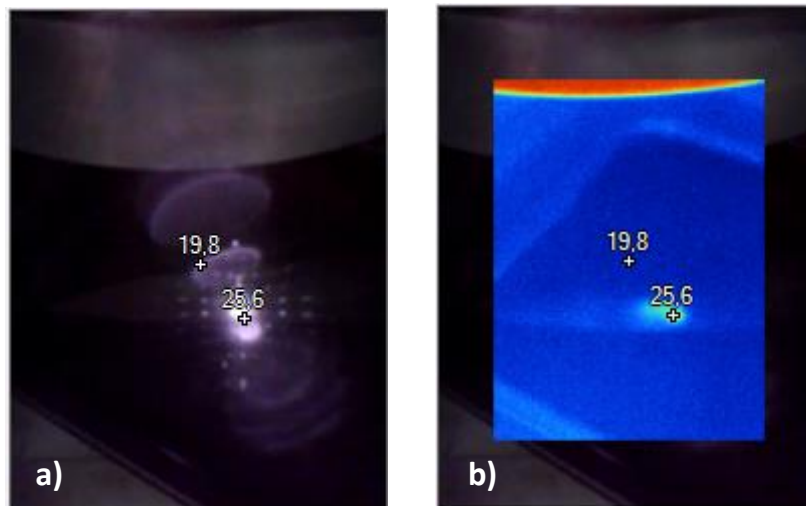


Figura 20 - Ilustração do sistema de marcação com água a) laser e material sendo marcado com película de água b) temperatura durante a marcação com película de água.

As temperaturas verificadas nos testes a seco e com água foram muito próximas da temperatura do aço encontrada antes da incidência do feixe do laser.

Como utilizou-se a lâmina de aço inox com o acabamento polido, realizou-se o jateamento da lâmina na tentativa de eliminar fontes de erro provenientes devido ao aspecto de alto polimento da lâmina. No entanto, a temperatura medida na superfície do aço foi de

aproximadamente 27 °C, muito próxima das medições realizadas anteriormente, como mostrado na Figura 24. Nesta situação foi utilizada a emissividade de 0,7, a qual é indicada para aço inoxidável com acabamento jateado.

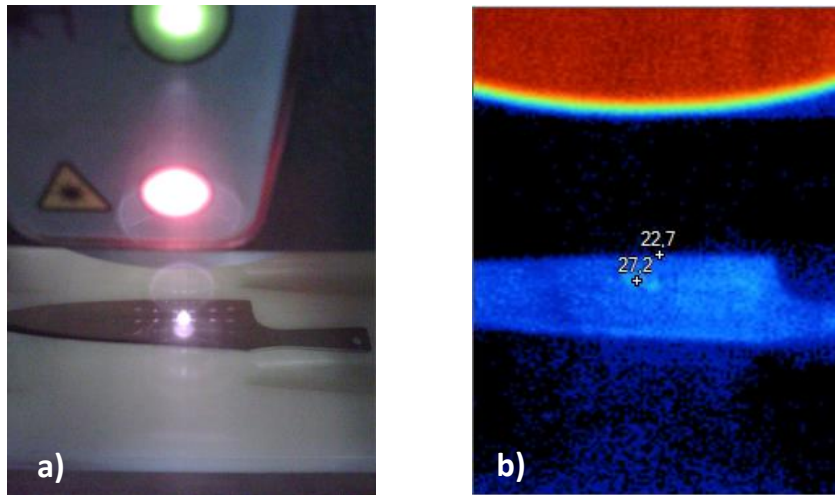


Figura 21 - Ilustração do sistema de marcação a seco com material jateado a) laser e material jateado sendo marcado b) temperatura durante a marcação do material jateado.

Os resultados encontrados nestas avaliações indicam que a medição da temperatura pelo método termográfico não é sensível e representativa para a realização da medição de temperatura.

O feixe quando incidido na superfície do aço, atinge uma temperatura elevada e que é rapidamente dissipada na superfície do material por condução. A espessura do aço é de aproximadamente 2 mm, desta forma, a medição da temperatura praticamente instantânea no momento da marcação é de difícil execução. Com base nos dados coletados é possível considerar que as temperaturas medidas com o auxílio desta técnica não foram representativas e não devem ser levadas em conta no estudo realizado.

4.5 Observação da superfície

A marcação a laser realizada no material foi caracterizada superficialmente sem ataque metalográfico para os três espaçamentos de marcação. Foi verificado que na marcação realizada a seco a presença de óxidos é mais evidente, principalmente em regiões de contorno da marca, como mostrado nas Figuras 25, 26 e 27. As proximidades das linhas de marcação resultam em uma marca de baixo relevo e mais evidente. A formação de óxidos permite um contraste visual de tonalidade mais escura.

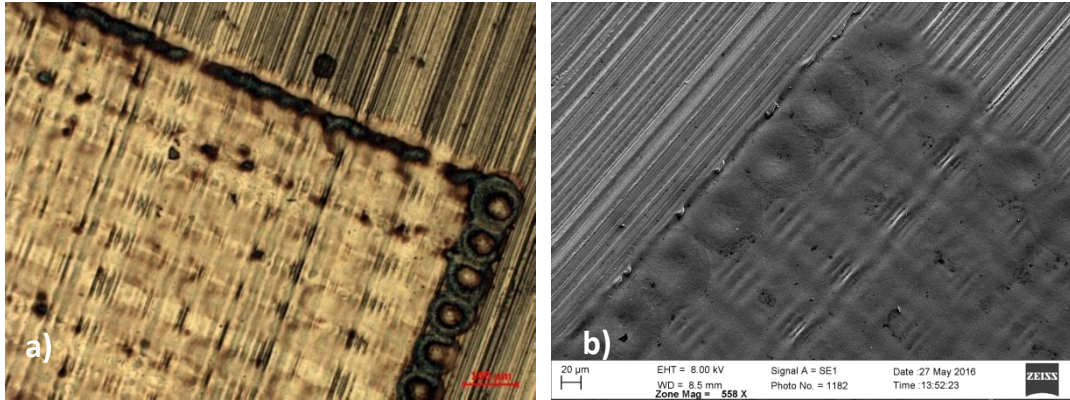


Figura 22 – Marcação a laser a seco no aço DIN 1.4110 com espaçamento de marcação de 0,02 mm entre linhas
a) avaliação em microscópio óptico b) avaliação em MEV.

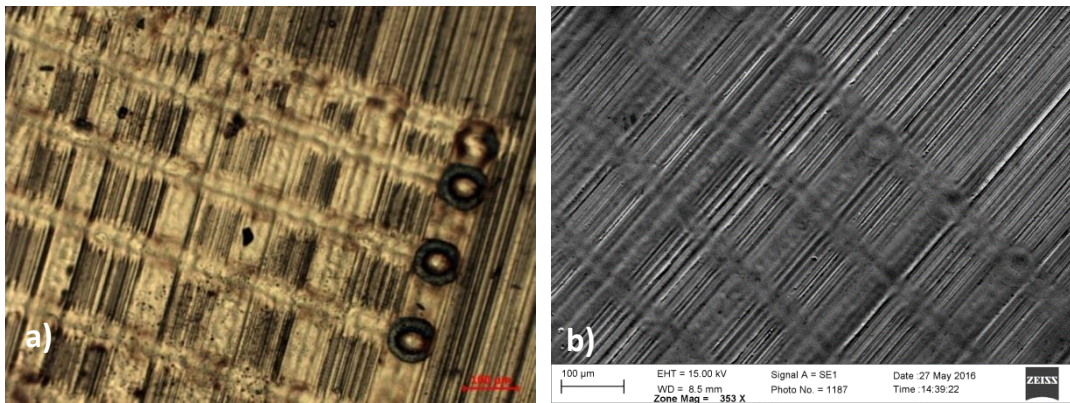


Figura 23 - Marcação a laser a seco no aço DIN 1.4110 com espaçamento de marcação de 0,04 mm entre linhas
a) avaliação em microscópio óptico b) avaliação em MEV.

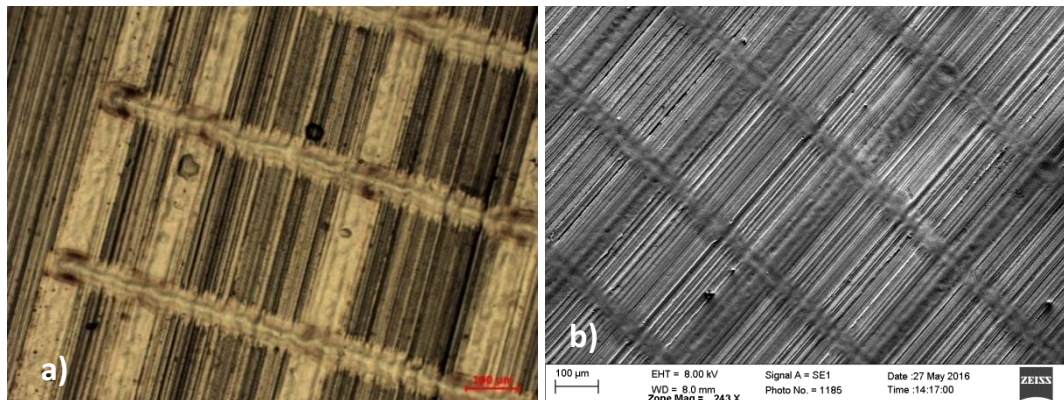


Figura 24 - Marcação a laser a seco no aço DIN 1.4110 com espaçamento de marcação de 0,08 mm entre linhas
a) avaliação em microscópio óptico b) avaliação em MEV.

As marcações realizadas com água e água com passivante possuem forte similaridade entre os três tipos de espaçamento, como mostrado nas Figuras 28, 29, 30 e 31. A nitidez da marca é prejudicada para as duas situações em função da perda da energia do laser ao entrar

em contato com a película da solução. Em função disso, não é perceptível a formação de óxido sobre a marca, justificando a presença de uma marcação de cor clara. Além disso, a nitidez é prejudicada em função da menor profundidade de marcação que ocorre para estes tipos de marcação.

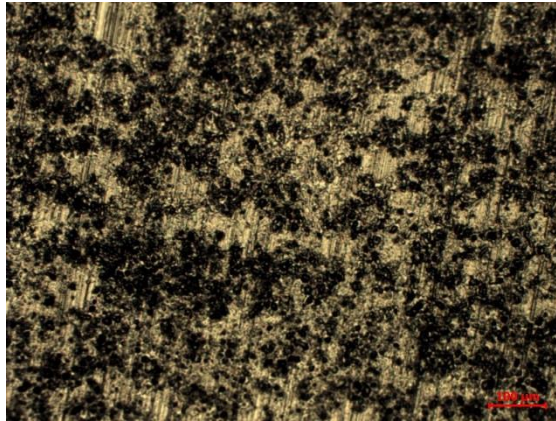


Figura 25 - Marcação a laser com água no aço DIN 1.4110 com espaçamento de 0,02 mm entre linhas, visualizado em microscópio ótico.

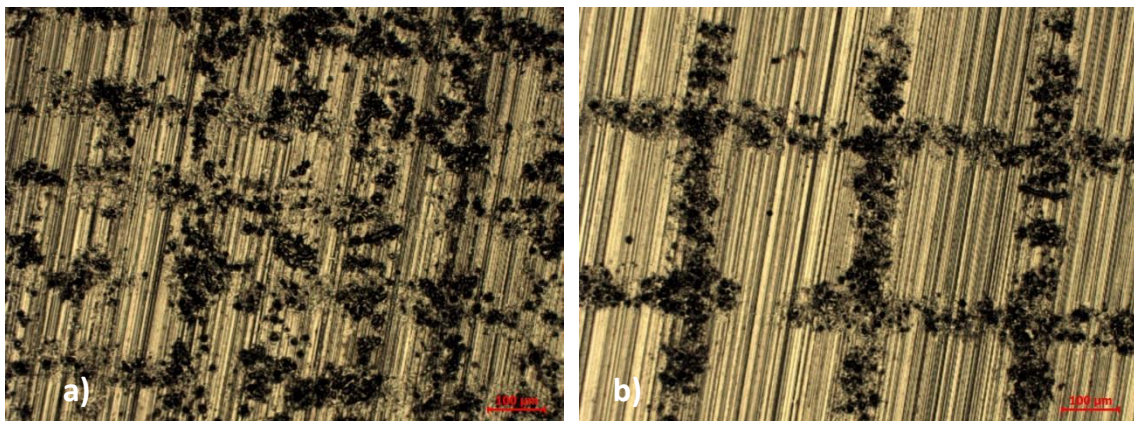


Figura 26 – Marcação a laser com água no aço DIN 1.4110 visualizado em microscópio ótico a) espaçamento de 0,04 mm entre linhas b) espaçamento de 0,08 mm entre linhas.

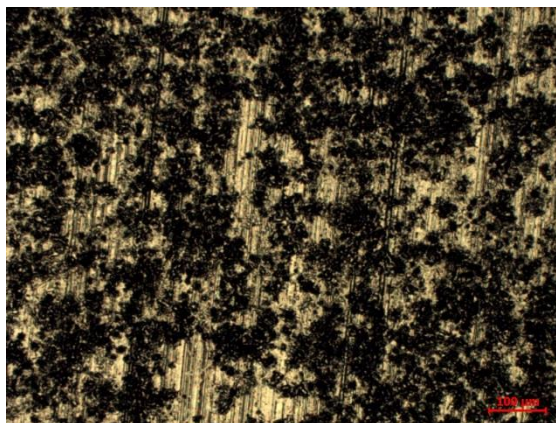


Figura 27 – Marcação a laser com solução de água e passivante no aço DIN 1.4110, espaçamento de 0,02 mm entre linhas, visualizado em microscópio ótico.

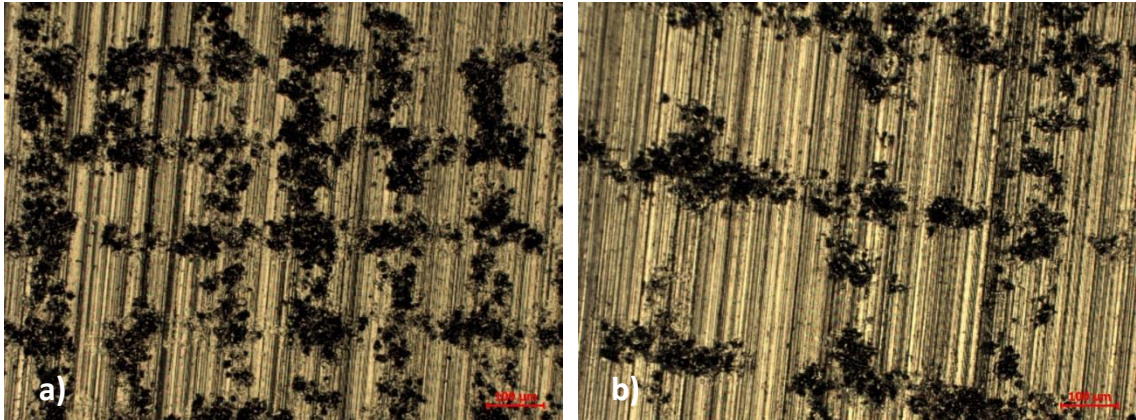


Figura 28 - Marcação a laser com solução de água e passivante no aço DIN 1.4110 a) espaçamento de 0,04 mm entre linhas b) espaçamento de 0,08 mm entre linhas.

4.6 Teste de corrosão por imersão

O teste de corrosão por imersão foi realizado de acordo com os critérios exigidos pela norma ISO 8442-2.

As amostras expostas ao teste foram avaliadas, e foi possível verificar forte incidência de corrosão por pite e escorrimento de óxido nas regiões de marcação para todos os espaçamentos, no entanto, há um decréscimo na quantidade de pites com o aumento do espaçamento, como mostrado na Figura 32, sendo que a marcação com menor espaçamento apresentou processo corrosivo mais acentuado. Esta situação ocorre devido à sobreposição de pulsos de laser e conseqüentemente gerando uma região termicamente afetada muito próxima entre os pulsos.

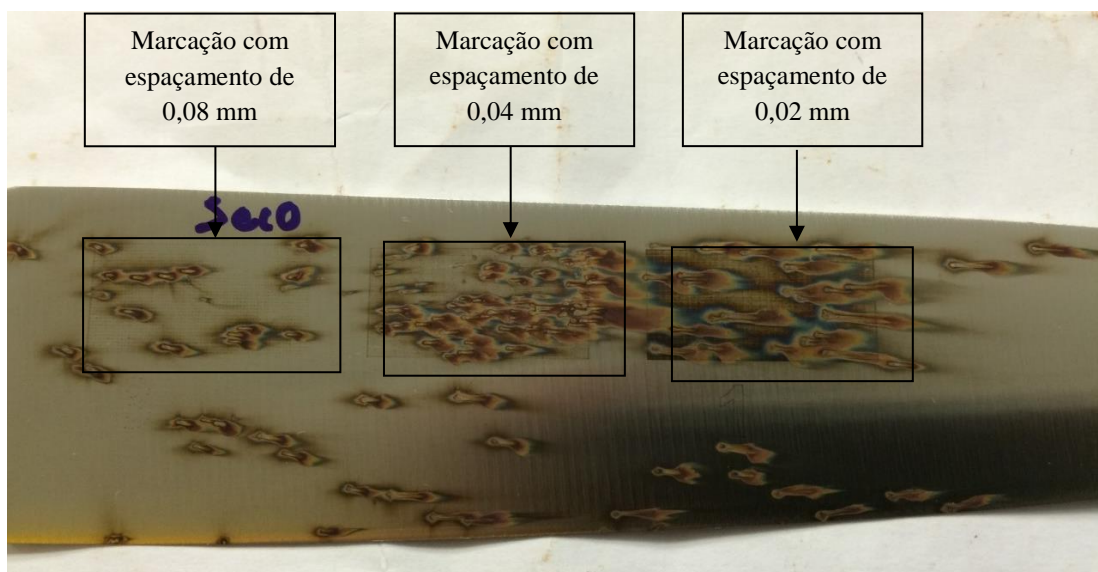


Figura 29 - Marcação a laser a seco no aço DIN 1.4110 após teste de corrosão por imersão indicando a presença significativa de corrosão por pite.

A marcação com película de água indica que o material continua apresentando diferenças na resistência à corrosão entre espaçamentos, no entanto, a resistência à corrosão da marca com água é superior quando comparada com a marcação a seco, como mostrado na Figura 33. A perda de energia do laser para penetrar no substrato do material foi capaz de reduzir parte do processo corrosivo ocasionado no material. Outra situação observada é que independentemente do espaçamento entre linhas, a marcação obtida é de coloração clara para todas as situações, diferente do que é visto com as marcações a seco, conforme verificado abaixo.

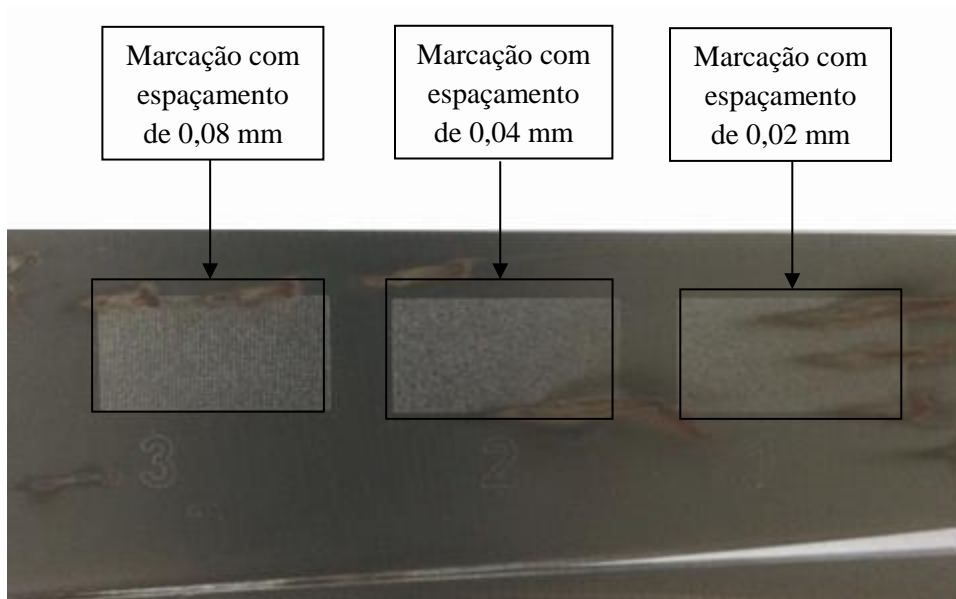


Figura 30 - Marcação a laser com água no aço inox DIN 1.4110 após teste de corrosão por imersão.

Para a marcação com solução de água e passivante foi possível verificar que houve ganho significativo na resistência à corrosão do material, como mostrado na Figura 34, de forma que a perda de energia do pulso do laser associado à dissolução de partículas de ferro livre depositadas sobre o material devido ao baixo pH da solução, o qual apresenta valor na faixa de 4 a 4,5. Essa situação permitiu um ganho significativo na resistência à corrosão do material.

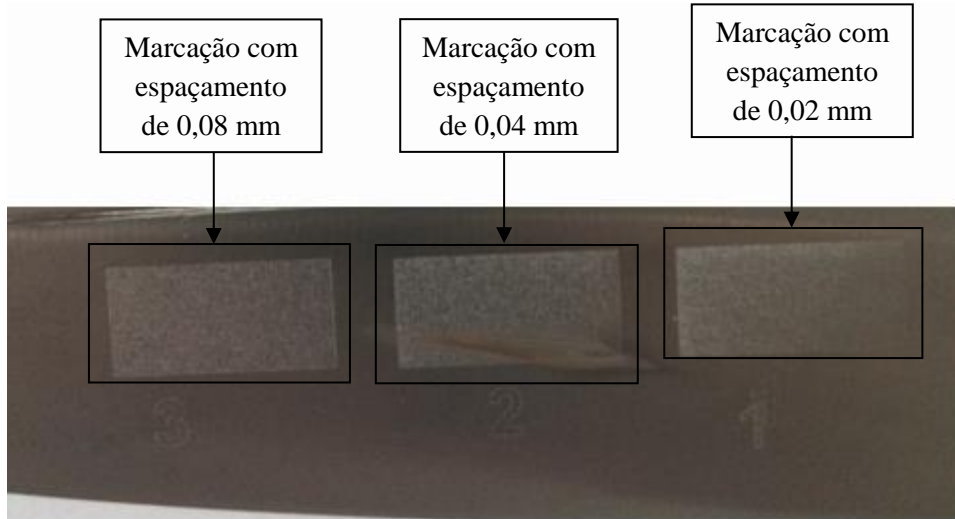


Figura 31 - Marcação a laser com solução de água e passivante no aço DIN 1.4110 após teste de corrosão por imersão.

Há poucas informações na norma ISO 8442-2 relacionadas à condição da amostra para teste. A norma deixa com dupla interpretação se o produto em questão deve ser testado montado ou se deve ser ensaiado somente com a parte da lâmina. Em função desta situação, foi realizado um ensaio com o cabo do produto montado para a situação mais crítica e agressiva ao material, ou seja, a marcação a seco. As peças após o teste são mostradas nas Figuras 35 e 36.



Figura 32 - Amostras em aço inox DIN 1.4110 após ensaio de corrosão por imersão com o produto montado – face A.



Figura 33 - Amostras em aço inox DIN 1.4110 após ensaio de corrosão por imersão com o produto montado – face B.

Este ensaio permitiu verificar que, dependendo de como o material ou produto é testado, é possível obter resultados aleatórios em relação à resistência à corrosão e o resultado irá depender do projeto construtivo do produto.

No caso das lâminas avaliadas no estudo em questão, são utilizados rebites de alumínio para a fixação dos cabos. Esta forma construtiva permite a formação de um par galvânico em função do contato direto dos rebites com o eletrólito da solução e a lâmina. Para esta situação, o rebite de alumínio atua como um ânodo de sacrifício, permitindo que a corrosão ocorra no rebite e não ocorra nas regiões de marcação, dando um falso negativo.

Pressupõe-se que a norma deveria ser mais clara em relação à condição em que o produto deve ser testado, pois dependendo de como for a amostragem é possível obter resultados significativamente discrepantes.

Além disso, entende-se que os resultados de testes com o produto pronto podem mascarar possíveis problemas de processo ou fabricação que o aço inox possa apresentar.

4.7 Teste de corrosão por salt-spray

Apesar do ensaio de névoa salina não ser específico para utensílios de cutelaria, foram submetidas algumas peças ao ensaio de névoa salina para avaliar a influência do par galvânico, conforme verificado nos ensaios de corrosão de imersão. O teste foi submetido pelo período de 24 horas.



Figura 34 - Amostras sem montar de aço inox DIN 1.4110 após ensaio de corrosão por névoa salina com marcação a seco.

Como verifica-se nas Figuras 37 e 38, não foi evidenciado processo corrosivo significativo em nenhuma das situações testadas. Esta situação indica também que a ISO 8442-2 é a técnica mais adequada para a avaliação deste tipo de produto e material.



Figura 35 - Amostras montadas do aço inox DIN 1.4110 após ensaio de corrosão por névoa salina com marcação a seco.

4.8 Análise da microestrutura do material após teste de corrosão por imersão

Para o material submetido ao ensaio de corrosão por imersão, foi realizado o corte da seção transversal do aço sobre a região onde houve o processo corrosivo. Após, foi realizado preparo metalográfico do corpo de prova, ataque químico para revelação da microestrutura do aço e avaliação em microscópio óptico. Nesta avaliação foi possível constatar que houve processo corrosivo por pite com considerável perda de material e evidências de processo corrosivo intergranular com precipitação de carbonetos em contorno de grão, como pode ser observado nas imagens das Figuras 39, 40 e 41.



Figura 36 – Metalografia da seção transversal do aço inox DIN 1.4110 marcado a laser com espaçamento de 0,02 mm após ensaio de corrosão por imersão indicando a presença de corrosão intergranular.

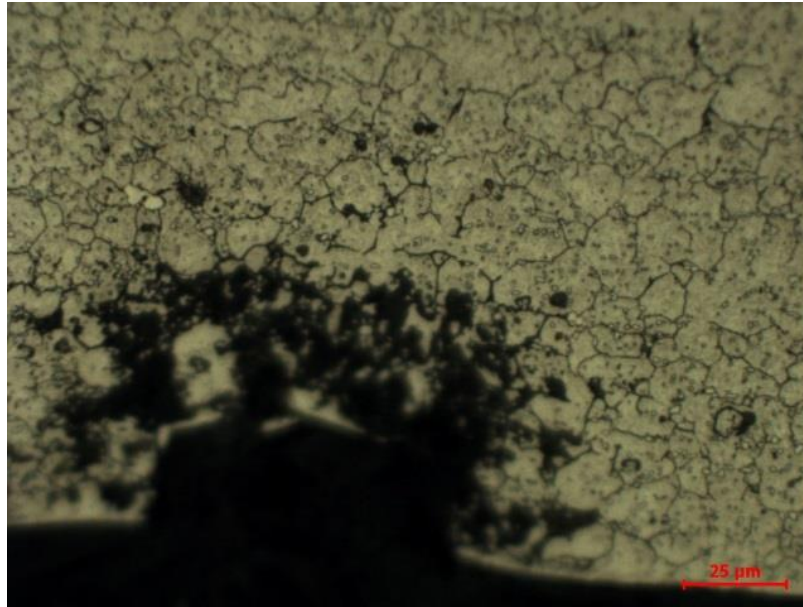


Figura 37 – Metalografia da seção transversal do aço inox DIN 1.4110 marcado a laser com espaçamento de 0,02 mm após ensaio de corrosão por imersão indicando a presença de corrosão intergranular e precipitação de carbonetos em contorno de grão.

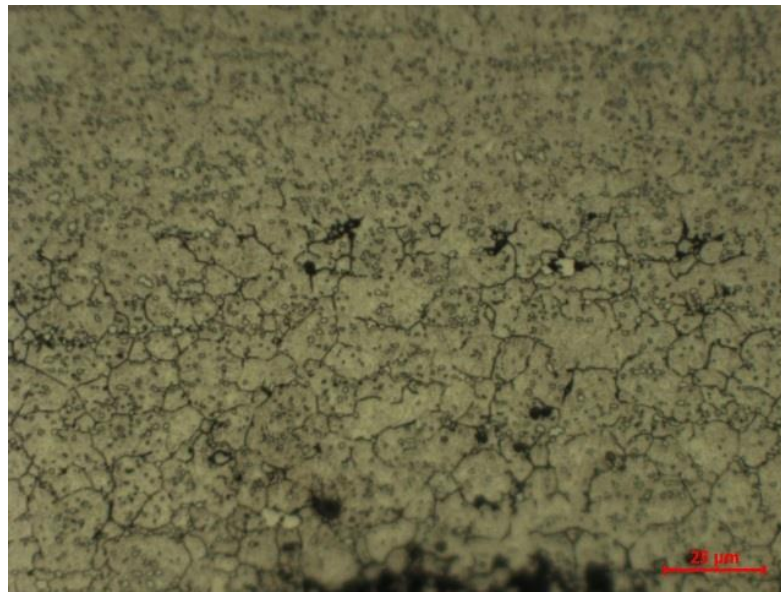


Figura 38 - Metalografia da seção transversal do aço inox DIN 1.4110 marcado a laser com espaçamento de 0,02 mm após ensaio de corrosão por imersão indicando a presença de corrosão intergranular e precipitação de carbonetos em contorno de grão.

Esta situação indica que houve sensitização na microestrutura do material, ou seja, houve precipitação de carbonetos nos contornos de grão, deixando uma região pobre em cromo no entorno. Esta região é preferencialmente anódica em relação ao interior dos grãos gerando um processo corrosivo intergranular.

4.9 Análise em MEV:

Foi realizado o corte da seção transversal de amostras marcadas a seco e com o espaçamento de 0,02 mm de distanciamento entre linhas. Os corpos de prova foram cortados e realizado preparo metalográfico com posterior ataque químico para revelação da microestrutura. A amostra foi avaliada em MEV, onde foi possível verificar que houve diminuição na concentração de cromo na região de atuação do laser, comprovando que houve sensitização do aço inoxidável.

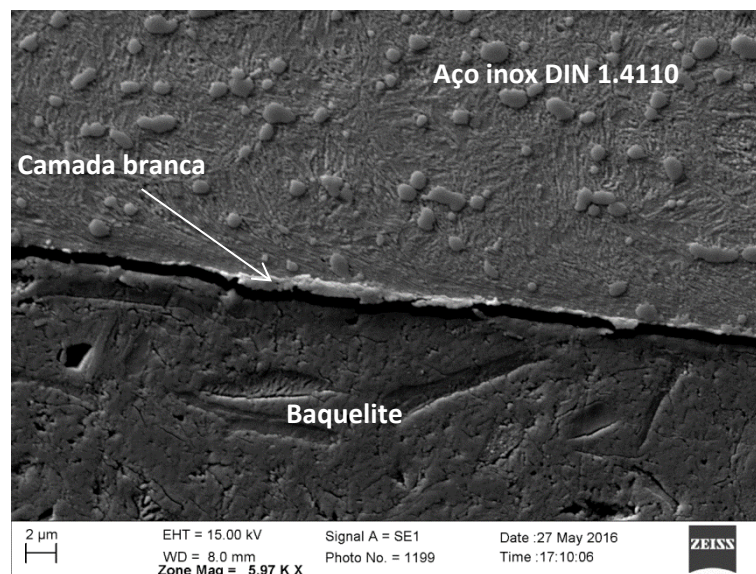


Figura 39 – Metalografia da seção transversal do aço inox DIN 1.4110 com marcação a laser a seco com espaçamento de 0,02 mm entre linhas indicando a presença de zona termicamente afetada.

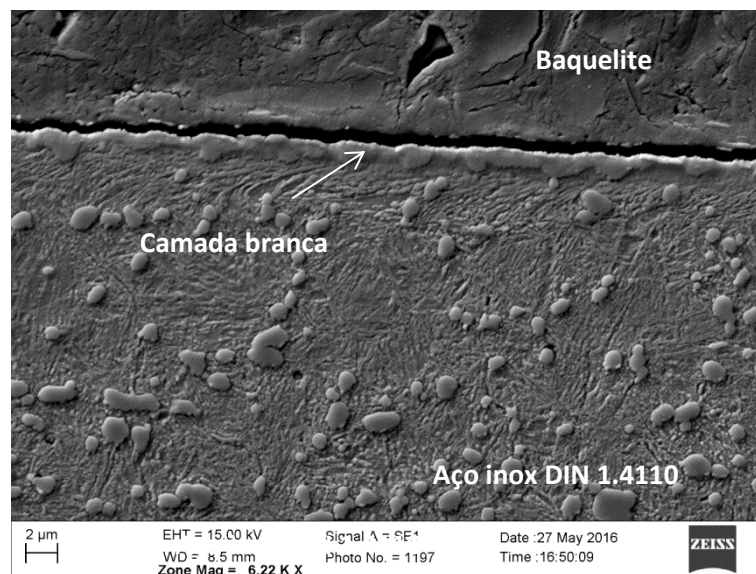


Figura 40 – Metalografia da seção transversal do aço inox DIN 1.4110 com marcação a laser a seco com espaçamento de 0,02 mm entre linhas indicando a presença de zona termicamente afetada.

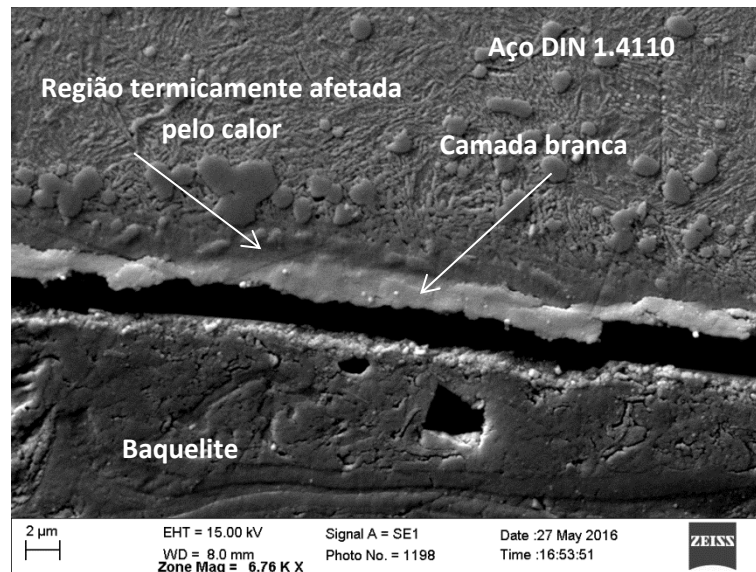


Figura 41 – Metalografia da seção transversal do aço inox DIN 1.4110 com marcação a laser a seco com espaçamento de 0,02 mm entre linhas, indicando a presença de zona termicamente afetada.

Nas Figuras 42, 43 e 44 observa-se a presença de uma camada branca, característica de uma zona termicamente afetada pelo calor, originada em função do aquecimento do material durante a marcação a laser.

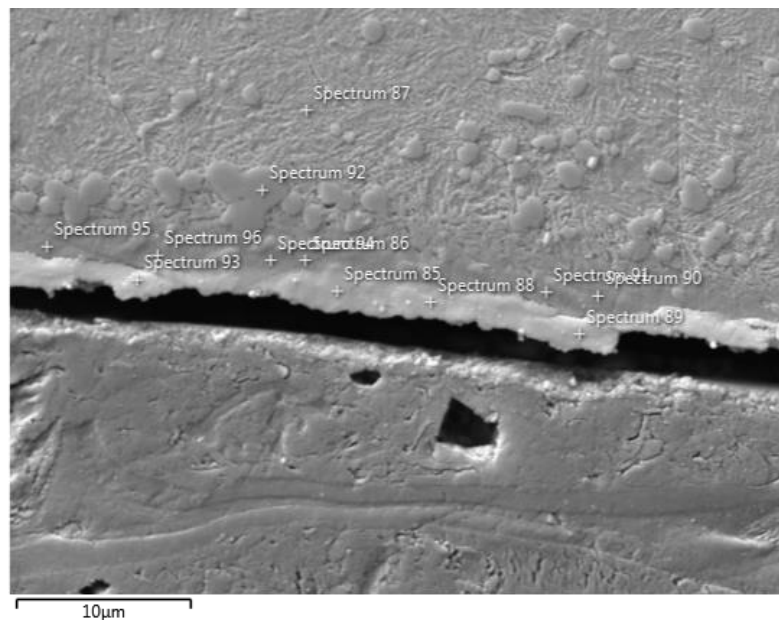


Figura 42 – Análise química na metalografia da seção transversal do aço inox DIN 1.4110 com marcação a laser a seco com espaçamento de 0,02 mm entre linhas. A análise de composição química foi realizada no núcleo e na região termicamente afetada.

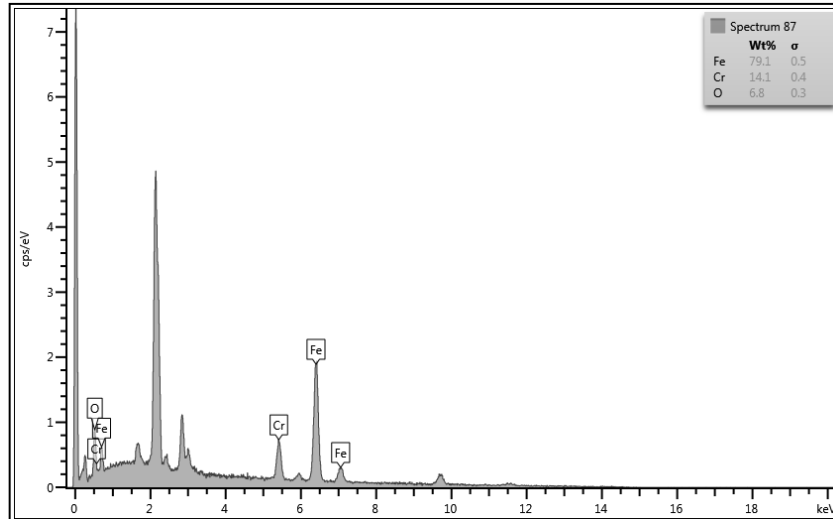


Figura 43 - Espectro de EDS realizado no núcleo, região em que não houve incidência do laser indicando concentração de cromo similar às análises de composição química do aço.

Nas Figuras 45 e 46 é mostrada a análise em MEV-EDS na matriz do aço DIN 1.4110 que não foi submetida à marcação a laser. Esta região indica a presença de 14 % de cromo, compatível com a faixa de concentração de cromo especificada pela norma do aço DIN 1.4110 e compatível também com a análise química realizada no material bruto como recebido.

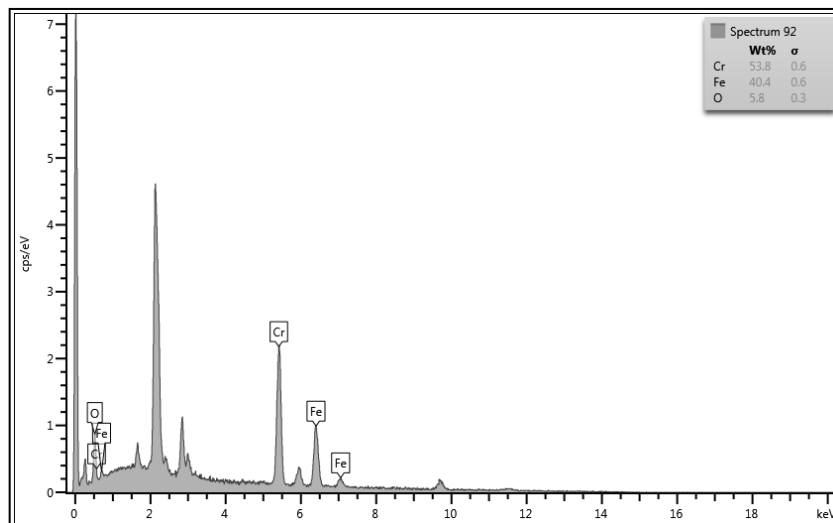


Figura 44 - Espectro de EDS realizado sobre um carboneto disperso na matriz.

Na Figura 47 é mostrada a análise em MEV-EDS realizada pontualmente sobre um precipitado da matriz do aço. A concentração de 53,8 % de cromo indica que se trata de um carboneto de cromo.

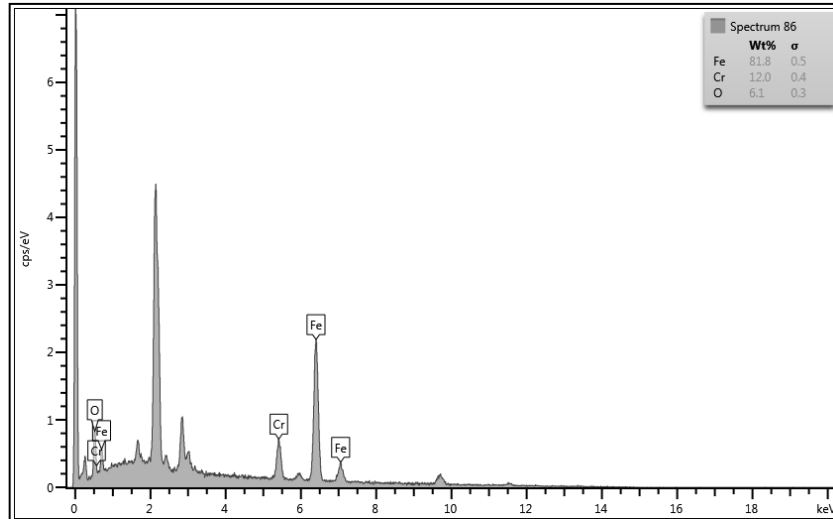


Figura 45 - Espectro de EDS realizado sobre a região termicamente afetada pelo laser.

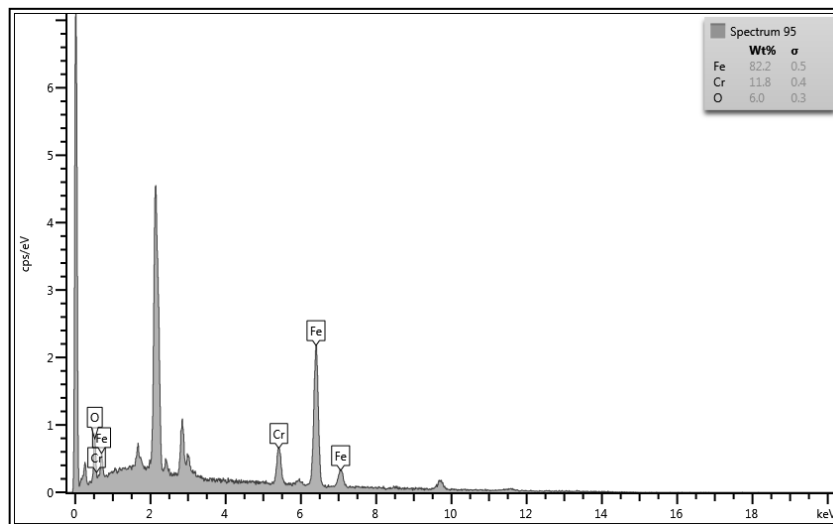


Figura 46 - Espectro de EDS realizado sobre a região termicamente afetada pelo laser.

Nas figuras 48 e 49 são mostradas a análise em MEV-EDS realizadas sobre a seção transversal da amostra marcada pelo laser. Os espectros indicam que a região afetada pelo laser possui concentração de 12 % e 11,8 % de cromo respectivamente. Esta situação evidencia o mecanismo de sensibilização com posterior processo de corrosão intergranular quando o material é submetido ao ensaio acelerado de corrosão por imersão. O empobrecimento de cromo nesta região permite a diminuição significativa da resistência à corrosão do material, tornando-o mais suscetível ao processo corrosivo para a marcação a seco.

Os picos em aproximadamente 2 keV foram desconsiderados pois se referem ao elemento ouro. Este elemento aparece no espectro pois as amostras passaram pelo processo de metalização antes da análise em MEV/EDS.

CONCLUSÃO

Os ensaios de corrosão acelerada por imersão indicaram forte incidência de processo corrosivo por pite nas amostras com marcação a seco, leve diminuição de processo corrosivo em marcação com água e pouca incidência de processo corrosivo em amostras com marcação com solução de água e passivante.

A marcação com lâmina d'água diminui a potência do feixe de laser tornando o processo corrosivo levemente inferior, já a marcação com solução de água e passivante, além de diminuir a intensidade do laser, remove as partículas de ferro livre presentes na superfície do material, permitindo que o processo corrosivo seja muito menos intenso. A desvantagem deste método é a ocorrência de perda significativa no aspecto visual da marca, não sendo possível efetuar marcações mais nítidas ou de coloração escura.

O motivo pelo qual as marcações à seco geram um processo corrosivo acentuado no aço inox se deve ao fato que ocorre um mecanismo de sensitização, com posterior processo de corrosão por pite. O empobrecimento de cromo nesta região permite uma diminuição significativa da resistência à corrosão do material, tornando-o mais suscetível ao processo corrosivo.

Também foi possível verificar que a norma ISO 8442-2 não é suficientemente clara em relação à condição do corpo de prova no teste. Desta forma, pode permitir a ocorrência de resultados falso negativos, dependendo da condição como a amostra é colocada no teste, e também poderá mascarar possíveis problemas de processo ou matéria-prima.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Outros tipos de materiais poderiam ser avaliados para investigar o efeito da marcação com diferentes parâmetros de potência, frequência e velocidade. Diferentes configurações de laser também poderiam ser estudadas para entender se existem ganhos na resistência à corrosão do material após o processo de marcação.

A avaliação da taxa de corrosão sobre a marcação a laser em diferentes condições de marcação e diferentes tipos de materiais, poderiam indicar qual a melhor marca a ser realizada com a melhor resistência à corrosão.

Também poderia ser estudada a influência do acabamento superficial do material quando submetido a diferentes tipos de acabamento.

A medição confiável da temperatura durante a marcação, poderia indicar a faixa de temperatura necessária para a ocorrência do mecanismo de sensitização na microestrutura do material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BEN SALAH, M. et al. Passivation behaviour of stainless steel (UNS N-08028) in industrial or simplified phosphoric acid solutions at different temperatures. **Corrosion Science**, v. 99, p. 320–332, 2015.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- CAMPELLO, Augusto José de Sá. **Facas Brasileiras**. Disponível em: https://www.dropbox.com/s/89seo6benzmewzo/Facas_Brasileiras_2a_Ed.pdf. Acesso em: 17 jul. 2019.
- CARPENTER, D. **Electrodeposited zinc-cobalt alloy**. 1999. Tese (Doutorado em Metalurgia e Materiais). University of Birmingham, England, 1999.
- CHERNIKOV, S. V et al. Supercontinuum self-Q-switched ytterbium fiber laser. **Optics letters**, v. 22, n. 5, p. 298–300, 1997.
- CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, 1996.
- FORTIS, C. E. **Apostila Tratamento Térmico**. (s/d).
- GEMELLI, E. **Corrosão de materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- GIORA, R. D. P. **Avaliação comparativa de barras laminadas do aço AISI 304L com e sem tratamento térmico de solubilização com foco em corrosão**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. New York: Plenum Press, 1992.
- MANNINEN, M. et al. Effect of Pulse Length on Engraving Efficiency in Nanosecond Pulsed Laser Engraving of Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 46, n. 5, p. 2129–2136, 2015.
- MARCUS, P., Surface science approach of corrosion phenomena. **Electrochimica Acta**, v.43, n1/2, p.109-118, 1998.
- _____; MAURICE, V.; STREHBLOW, H. H. Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure. **Corrosion Science**, v. 50, p. 2698–2704, 2008.
- OUTOKUMPU STAINLESS AB. **Handbook of stainless steel**. Suécia: Outokumpo Oyj, 2013. Disponível em: <https://www.outokumpu.com/choose-stainless/stainless-basics/handbooks>. Acesso em 17 de jul. de 2019.
- PANOSSIAN, Z.. **Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. Volume II. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.

ADDIN Mendeley Bibliography CSL_BIBLIOGRAPHY REGULY, Afonso. **Apostila Metalografia e Tratamentos Térmicos de não ferrosos.** (s/d).

SCIENTIA. Corrosão por pites. Disponível em: <https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/corrosao/corrosao-por-pites>. Acesso em 28 de out. de 2015.

TAFTI, A. P. et al. Recent advances in 3D SEM surface reconstruction. **Micron**, v. 78, p. 54–66, 2015.

THELNING, K. E.. **Steel and its Heat treatment**. London: Butterworth, 1984.

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