

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

LIMITES DE CLORETOS PARA A PASSIVAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS  
FERRÍTICOS *LEAN*

Ana Luiza Lima Queiroz

São Carlos-SP

2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

LIMITES DE CLORETOS PARA A PASSIVAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS  
FERRÍTICOS *LEAN*

Ana Luiza Lima Queiroz

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRA EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Claudemiro Bolfarini

Coorientador: Dr. Guilherme Yuuki Koga

Agência Financiadora: EMBRAPAII-UFSCar e Aperam

Bolsa PIDICT ProEx nº 011471/2021-14

São Carlos-SP

2023



## DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a meus pais Jorge e Madalena por sempre me incentivarem a voar mais alto e ao meu esposo Caio por me apoiar em todos os momentos.

## VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia Metalúrgica pela UFOP (2021).



A defesa da presente dissertação ocorreu na modalidade fechada ao público devido ao processo de patenteamento.





# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Ana Luiza Lima Queiroz, realizada em 30/08/2023.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini (UFSCar)

Prof. Dr. Piter Gargarella (UFSCar)

Prof. Dr. Wilian da Silva Labiapari (Aperam)



## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por me dar saúde e força, colocando em meu caminho pessoas singulares que me ajudaram a chegar até aqui, e a Nossa Senhora por interceder por mim.

Aos meus pais que sempre me deram todo amor e suporte para alcançar meus objetivos.

Ao meu esposo por me incentivar a continuar e pela paciência e carinho nos momentos de mudanças e dificuldades.

Ao meu irmão pela sensatez em tornar a jornada mais leve e descontraída.

Ao professor Claudemiro Bolfarini, pelos aprendizados, orientação, confiança e paciência dispensada a mim.

Ao meu coorientador, professor Guilherme Koga, pelo incentivo, ensinamentos, conselhos e dedicação em me ajudar nessa jornada.

Aos integrantes da banca examinadora, professor Piter Gargarela e Wilian Labiapari, por aceitarem o convite e pelo tempo dispensado em contribuir com esse trabalho.

Aos discentes integrantes do Projeto Desenvolvimento de Aços Inoxidáveis *Lean*, Ana Soares, Rinara Gregório, Lucas Salomão, João Pedro Franzin e Letícia Kuba.

À equipe de técnicos dos laboratórios do DEMa UFSCar e ao CCDM pela disponibilidade de laboratórios.

À Aperam pelo financiamento, sugestões de melhoria e disponibilidade de laboratório fornecida para a fabricação do material estudado.

Aos colegas de mestrado e a todos que, de alguma maneira, contribuíram para a realização desse trabalho.

À Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

O presente trabalho foi realizado com apoio da EMBRAPPII - UFSCar e Aperam financiamento Bolsa PIDICT ProEx nº 011471/2021-14.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Dentre as várias classes de aços existentes, os inoxidáveis se destacam quanto à resistência à corrosão. O cromo é o seu principal elemento de liga e são considerados aços inoxidáveis aqueles com adição de Cr superior a 10,5 %m. Entretanto, diversas aplicações podem não ser suficientemente corrosivas para justificar o emprego de aços inoxidáveis convencionais, porém excessivamente corrosivas aos aços carbono. Neste contexto, as composições de aço com teores entre 6% e 10%*m.* ainda não foram amplamente exploradas quanto a sua resistência à corrosão. Assim, o objetivo desse projeto é avaliar os limites de concentração de cloretos em que aços com teor de Cr entre 6 e 11% em massa comportam-se como aços inoxidáveis convencionais em ambientes clorados. Cálculos termodinâmicos foram realizados para orientar a rota de conformação dessas ligas e, posteriormente, esses aços, chamados de aços inox *lean*, foram produzidos em um forno de indução a vácuo e tratados termo mecanicamente. Eles foram testados em três soluções com concentração de NaCl variando de 0,1 mol/L a 0,6 mol/L por meio das técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Por fim, foram comparados os resultados obtidos para os aços *lean* com os obtidos para aço inoxidável UNS S41003 (410D), teor de Cr entre 10,5 e 12,5 %*m.* Pelos resultados eletroquímicos observou-se que os aços com 8 %*m.* de Cr ou menos não apresentam patamar passivo nas condições ensaiadas, assim como apresentam baixa resistência à polarização ( $R_p < 10 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) segundo ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. Na concentração mais baixa de cloreto os aços com 9 %*m.* de Cr ou mais apresentaram patamar passivo e maior resistência à polarização ( $R_p > 100 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) e na concentração intermediária e mais elevada aços com 10 %*m.* de Cr ou mais apresentam patamar passivo e alta resistência a polarização.

**Palavras-chave:** Aço Inoxidável; Passivação; Ligas Fe-Cr; Aços *lean*.



## ABSTRACT

### CHLORIDE LIMITS FOR THE PASSIVATION OF LEAN FERRITIC STAINLESS STEEL

Among the various classes of existing steels, stainless steels stand out in terms of corrosion resistance. Chromium is the main alloying element, and stainless steels are those with addition of Cr equal to or above 10.5% mass. However, several applications may not be corrosive enough to justify the use of conventional stainless steels, but excessively corrosive to carbon steels. In this context, steel compositions with contents between 6% and 10% have not yet been widely explored in terms of their corrosion resistance. Thus, the objective of this project is to evaluate the chloride concentration limits in which steels with a Cr content between 6 and 11% by weight behave like conventional stainless steels. Thermodynamic calculations were performed to guide the processing route of these alloys, called lean stainless steels, which were produced in a vacuum induction furnace and rolled, annealed and pickled. They were tested in three solutions with NaCl concentration ranging from 0.1 mol/L to 0.6 mol/L through the electrochemical techniques of potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Finally, the results obtained for lean steels were compared with those obtained for stainless steel UNS S41003 (410D), Cr content between 10.5% and 12.5%. From the electrochemical results it was observed that steels with 8% m. of Cr or less do not present a passive plateau under the tested conditions, they also have low polarization resistance ( $R_p < 10 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) according to electrochemical impedance spectroscopy tests. At the lowest chloride concentration, steels with 9% m. of Cr or more presented a passive plateau and greater polarization resistance ( $R_p > 100 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) and at intermediate and higher concentrations steels with 10% m. of Cr or more have a passive plateau and high polarization resistance.

**Keywords:** Stainless Steel; Passivation; Fe-Cr Alloys; Lean Steels.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	ix
ÍNDICE DE TABELAS .....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO.....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA .....	5
3.1 Aço inoxidáveis ferríticos .....	5
3.2 Passivação de aços inoxidáveis .....	9
3.3 Efeito do cromo em aços inoxidáveis ferríticos.....	13
3.3.1 Transformação de fases .....	13
3.3.2 Resistência à corrosão .....	16
3.4 Influência dos íons Cl <sup>-</sup> na corrosão de aços inoxidáveis .....	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1 Cálculos termodinâmicos.....	27
4.2 Fusão das ligas.....	28
4.3 Tratamento termomecânico .....	31
4.4 Microscopia ótica .....	32
4.5 Ensaio Eletroquímico .....	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1 Cálculos Termodinâmicos.....	37
5.2 Microscopia ótica .....	52
5.3 Polarização Potenciodinâmica .....	57
5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	65
6 SÍNTESE DAS DISCUSSÕES .....	75

7 CONCLUSÕES .....	77
8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	79
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	81

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3. 1 - Composição de alguns aços inoxidáveis ferríticos.....	6
Tabela 4. 1 - Composição usada para realizar os cálculos termodinâmicos no <i>software</i> Thermocalc. ....	28
Tabela 4. 2 - Composições nominais dos aços inoxidáveis <i>lean</i> produzidos. ..	28
Tabela 4. 3 - Composição verificada após fusão por análise química das corridas de aço inox <i>lean</i> . ....	31
Tabela 4. 4 - Soluções utilizadas como eletrólitos para avaliar níveis de cloreto crítico para a passivação.....	34
Tabela 5. 1 - Fases resultantes da solidificação em equilíbrio para cada liga..	48
Tabela 5. 2 - Temperaturas das curvas de solidificação por Scheil. ....	50
Tabela 5. 3 - Composição das ligas após laminação a quente. ....	54
Tabela 5. 4 - Tamanho médio de grão das amostras após recozimento determinado pelo método do intercepto. ....	57
Tabela 5. 5 - Valores de $i_{corr}$ , $E_{corr}$ e $E_{pite}$ retirados das curvas de polarização na solução de 0,1 M de NaCl. ....	58
Tabela 5. 6 - Valores de $i_{corr}$ , $E_{corr}$ e $E_{pite}$ retirados das curvas de polarização na solução de 0,3 M de NaCl. ....	61
Tabela 5. 7 - Valores de $i_{corr}$ , $E_{corr}$ e $E_{pite}$ retirados das curvas de polarização na solução de 0,6 M de NaCl. ....	62
Tabela 5. 8 - Valores de $R_s$ , $R_p$ , $Q$ , $\alpha$ , $C_{eff}$ e $\chi^2/ Z $ para eletrólito de 0,1 M de NaCl. ....	71
Tabela 5. 9 - Valores de $R_s$ , $R_p$ , $Q$ , $\alpha$ , $C_{eff}$ e $\chi^2/ Z $ para eletrólito de 0,3 M de NaCl. ....	71
Tabela 5. 10 - Valores de $R_s$ , $R_p$ , $Q$ , $\alpha$ , $C_{eff}$ e $\chi^2/ Z $ para eletrólito de 0,6 M de NaCl. ....	72



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1 - Consumo mundial aparente de aço desde 2012.....	1
Figura 1. 2 - Influência do cromo na corrosão atmosférica de aço baixo C.....	2
Figura 3. 1 - Variação de preço da tonelada do Níquel ao longo dos últimos dez anos .....	7
Figura 3. 2 - Lateral do condutor de cana de açúcar em aço 410D.....	8
Figura 3. 3 - Lavador de gases em aço 410D .....	8
Figura 3. 4 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema Fe-H <sub>2</sub> O a 25 °C. Concentração de espécies dissolvidas de [X] = 10 <sup>-2</sup> ou 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup> .....	10
Figura 3. 5 - Curva de polarização de um metal que passa pelas transições ativo-passivo e passivo-transpassivo.....	11
Figura 3. 6 - Curva de polarização anódica (corrente i vs potencial E) do ferro em solução de ácido fosfórico e a espessura L do filme passivo de óxidos como função do potencial .....	12
Figura 3. 7 - Relação entre resistência à corrosão de aços inoxidáveis e as propriedades de seu filme passivo .....	13
Figura 3. 8 - Diagrama de fases binário Fe-Cr com destaque para a região de interesse desse trabalho .....	14
Figura 3. 9 - Isopleta de Fe-Cr-C a 13 %m. Cr. C1 é um carboneto (Cr,Fe) <sub>23</sub> C <sub>6</sub> e C2 é um carboneto (Cr,Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub> .....	16
Figura 3. 10 - Curvas de polarização dos aços inoxidáveis SUS410, SUS430 e SUS445 em eletrólito saturado em 0,5 mol/dm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	17
Figura 3. 11 - Curvas de polarização para Cr, Fe e uma solução sólida Fe-Cr com 18% p. de Cr em solução de ácido sulfúrico .....	18
Figura 3. 12 - Densidade de corrente estacionária como função do potencial em 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 25 °C para Fe, Cr e ligas Fe-xCr (x em porcentagem em peso) ..	18
Figura 3. 13 - Variação de concentração de Cr no filme passivo de ligas com diferentes teores de Cr, obtido por ISS (espectroscopia de íons espalhados) .	19
Figura 3. 14 - Plotes de Nyquist, a esquerda, e plotes de Bode, a direita, para ligas de FeCr em solução de hidróxido de cálcio a) HRB400 (0%Cr) b) 1,5Cr c) 3Cr d) 5Cr.....	21

Figura 3. 15 - Curvas de polarização potenciodinâmica de ligas Fe-Cr em solução de 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> na presença de uma concentração crescente de íons Cl- a) 7%Cr b) 13%Cr .....	24
Figura 4. 1 Fluxograma das etapas de produção e análises dos aços inoxidáveis lean. ....	27
Figura 4. 2 - Aparatos utilizados para a fusão das ligas. A) Forno VIM do Laboratório de Fusão do DEMa UFSCar; B) Câmara de vácuo do forno e montagem do cadinho e molde de vazamento; C) Cadinho de alumina utilizado para fusão. ....	30
Figura 4. 3 - Dois dos lingotes fundidos que foram enviados à Aperam para posterior tratamento termomecânico, acima 410D e abaixo 11% m. Cr. ....	31
Figura 4. 4 - Chapa de 8 %m. Cr após os tratamentos termomecânicos, ela apresentou dimensões de 43,3 x 7,1 mm e 0,6 mm de espessura. ....	32
Figura 4. 5 - Montagem da célula eletroquímica e o equipamento potenciostato Gamry 600+ utilizado. ....	34
Figura 5. 1 –A) Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do aço 410D; B) Detalhe do Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do aço 410D na região final do resfriamento (retângulo indicado em A). ....	38
Figura 5. 2 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga com 11 %m. de Cr.....	40
Figura 5. 3 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga com 10 %m. de Cr.....	41
Figura 5. 4 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga com 9 %m. de Cr.....	41
Figura 5. 5 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga com 8 %m. de Cr.....	42
Figura 5. 6 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga com 7 %m. de Cr.....	43
Figura 5. 7 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga com 6 %m. de Cr.....	43

Figura 5. 8 - Gráfico de colunas ilustrando o intervalo de início e fim de solidificação das ligas analisadas.....	44
Figura 5. 9 - Gráfico de colunas ilustrando o intervalo de início e fim da formação de austenita- $\gamma$ a partir da ferrita- $\delta$ das ligas analisadas.....	45
Figura 5. 10 – Gráfico de colunas ilustrando o intervalo de austenita- $\gamma$ monofásica em cada liga.....	45
Figura 5. 11 - Gráfico de colunas ilustrando o intervalo de início e fim da formação de ferrita- $\alpha$ a partir da austenita- $\gamma$ das ligas analisadas. ....	46
Figura 5. 12 - Gráfico de colunas ilustrando a janela de precipitação da fase $\sigma$ das ligas analisadas. ....	47
Figura 5. 13 - Mudança da temperatura de precipitação das fases deletérias para cada liga analisada.....	47
Figura 5. 14 - Curva de solidificação de Scheil para o aço 410D.....	49
Figura 5. 15 - Curva de solidificação de Scheil para a liga de 11 %m. de Cr...	49
Figura 5. 16 - Curva de solidificação de Scheil para a liga de 6 %m. de Cr. ....	50
Figura 5. 17 - Isopleta em função do teor de Cr e Fe. Os elementos C, Ni, Si, N e Mn permaneceram constantes.....	51
Figura 5. 18 - Microscopia ótica das ligas 6 %m. Cr (à esquerda) e 11 %m. Cr. (à direita) após fundidas e antes do tratamento termomecânico.....	53
Figura 5. 19 - Microscopia ótica das ligas 7 %m. Cr (à esquerda) e 8 %m. Cr. (à direita) após fundidas e antes do tratamento termomecânico.....	53
Figura 5. 20 - Microscopia ótica das ligas 9 %m. Cr (à esquerda) e 10 %m. Cr. (à direita) após fundidas e antes do tratamento termomecânico.....	54
Figura 5. 21 - Microscopia ótica do aço 410D após fundido e antes do tratamento termomecânico.....	54
Figura 5. 22 - Metalografia do aço 410D depois do recozimento.....	55
Figura 5. 23 - Metalografia das ligas de 6 %m. Cr (à esquerda) e 11% m. Cr (à direita). ....	55
Figura 5. 24 - Metalografia das ligas de 7% m. Cr (à esquerda) e 8% m. Cr (à direita). ....	56
Figura 5. 25 - Metalografia das ligas de 9% m. Cr (à esquerda) e 10% m. Cr (à direita). ....	56

Figura 5. 26 - Curvas de polarização linear em solução de 0,1 M de NaCl em temperatura ambiente (25 °C) das sete ligas analisadas. ....	58
Figura 5. 27 - Curvas de polarização linear em solução de 0,3 M de NaCl em temperatura ambiente (25 °C) das sete ligas analisadas. ....	60
Figura 5. 28 - Curvas de polarização linear em solução de 0,6 M de NaCl em temperatura ambiente (25 °C) das sete ligas analisadas. ....	62
Figura 5. 29 – A) Correlação entre os valores médios de $E_{corr}$ nas diferentes condições ensaiadas: composição da liga e concentração de cloreto no eletrólito; B) média do potencial com desvio padrão para solução de 0,1 M de NaCl; C) média do potencial com desvio padrão para solução de 0,3 M de NaCl e; D) média do potencial com desvio padrão para solução de 0,6 M de NaCl.....	63
Figura 5. 30 – A) Correlação entre os valores de $E_{pite}$ nas diferentes condições ensaiadas: composição da liga e concentração de cloreto no eletrólito. B) média do potencial com desvio padrão para solução de 0,1 M de NaCl; C) média do potencial com desvio padrão para solução de 0,3 M de NaCl e; D) média do potencial com desvio padrão para solução de 0,6 M de NaCl.....	65
Figura 5. 31 - Plotes referentes à condição de 0,1 M de NaCl sendo A) e B) os plotes de Nyquist; os correspondentes plotes de Bode de C) magnitude de impedância e D) ângulo de fase.....	66
Figura 5. 32 - Circuito modificado de Randle em que $R_s$ é a resistência da solução, $R_p$ é a resistência à polarização e CPE (ou Q) é um capacitor não-ideal. ....	67
Figura 5. 33 - Plotes referentes à condição de 0,3 M de NaCl sendo A) e B) os plotes de Nyquist; os correspondentes plotes de Bode de C) magnitude de impedância e D) ângulo de fase.....	69
Figura 5. 34 - Plotes referentes à condição de 0,6 M de NaCl sendo A) e B) os plotes de Nyquist; os correspondentes plotes de Bode de C) magnitude de impedância e D) ângulo de fase.....	70
Figura 5. 35 - Correlação entre os valores de $R_p$ nas diferentes condições ensaiadas: composição da liga e concentração de cloreto no eletrólito. ....	73
Figura 5. 36 - Correlação entre os valores de $C_{eff}$ nas diferentes condições ensaiadas: composição da liga e concentração de cloreto no eletrólito.....	73

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

**%m.:** porcentagem em massa

**(E<sub>e</sub>)<sub>M/Mo</sub>:** potencial de equilíbrio entre metal e óxido

**(E<sub>e</sub>)<sub>a</sub>:** potencial de corrosão

**AES:** Espectroscopia de elétrons Auger

**AISI:** American Iron and Steel Institute

**Al:** Alumínio

**ASTM:** American Society for Testing and Materials

**C:** Carbono

**C<sub>1</sub>:** tipo de carboneto de cromo

**C<sub>2</sub>:** tipo de carboneto de cromo

**CALPHAD:** Calculations of Phase Diagrams

**CCC:** Cúbica de Corpo Centrado

**C<sub>eff</sub>:** capacitância efetiva

**CFC:** Cúbica de Face Centrada

**Cl:** íons cloreto

**CPE:** Capacitor não ideal

**Cr:** Cromo

**Cr<sub>2</sub>N:** Nitreto de Cromo

**DEMa:** departamento de engenharia de materiais

**DIN:** Deutsches Institut für Normung (Instituto Alemão de Normalização)

**E<sub>corr</sub>:** potencial de corrosão

**ECS:** Eletrodo de Calomelano Saturado **E<sub>n</sub>:** potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio

**EIE:** Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

**E<sub>pass</sub>:** Potencial de passivação

**E<sub>pite</sub>:** potencial de pite

**Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>:** Íons de ferro

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:** Ácido sulfúrico

**HCl:** ácido clorídrico

**HRB400:** tipo de aço

**I<sub>corr</sub>:** densidade de corrente crítica de passivação

**I<sub>crit</sub>:** corrente crítica de passivação

**I<sub>pass</sub>:** corrente de dissolução passiva

**ISS:** espectroscopia de íons espalhados

**M:** mol/L

**M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>:** Carboneto de Cromo

**Mn:** Manganês

**Mo:** Molibdênio

**N:** Nitrogênio

**NaCl:** Cloreto de Sódio

**Nb:** Nióbio

**Ni:** Níquel

**O:** Oxigênio

**P:** Fósforo

**PCA:** Potencial de Circuito Aberto

**Q:** Elemento de constante de fase

**R<sub>p</sub>:** resistência à polarização

**R<sub>s</sub>:** resistência da solução

**S:** Enxofre

**SHE:** Eletrodo padrão de hidrogênio

**Si:** Silício

**Ta:** Tântalo

**TCFE7:** banco de dados do Thermocalc para ligas de Ferro

**Ti:** Titânio

**UFSCar:** Universidade Federal de São Carlos

**UNS:** Unified Numbering System

**USD:** Dolar dos Estados Unidos

**VIM:** Vacuum Induced Melting

**XPS:** espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

**|Z|:** Módulo da impedância

**α:** Alfa

**χ:** Chi

**δ:** Delta

**γ:** Gama

**π:** Pi

**σ:** Sigma



## 1 INTRODUÇÃO

O uso de aços é amplamente difundido no mundo e seu consumo vem crescendo nos últimos anos, como apresentado na **Figura 1.1**. A relação entre propriedades, custo e durabilidade desse material o fez se popularizar para diversas aplicações. Além disso, o avanço contínuo em aprimorar essas ligas fez com que surgissem várias classes de aços que se caracterizam por sua composição e processamento.



Figura 1. 1 - Consumo mundial aparente de aço desde 2012 [Adaptado de 1, 2].

Aços ao carbono são ligas com um baixo custo e boa resistência mecânica para diversas aplicações na engenharia. Entretanto, a baixa resistência à corrosão os torna pouco duráveis em ambientes agressivos, tais como os caracterizados por alta umidade e salinidade. Para esse tipo de aplicação, é adequado o uso de materiais que sejam mais resistentes à corrosão, como aços inoxidáveis.

Aços inoxidáveis são conhecidos por sua elevada resistência à corrosão, característica promovida por adições de cromo (Cr) normalmente acima de 10,5

%m. O cromo em solução sólida permite a formação na superfície de uma camada fina de compostos ricos em oxigênio e cromo que protege o aço, chamada de camada passiva [3]. A relação entre concentração de Cr, em aços baixo carbono (C), e resistência à corrosão atmosférica pode ser observada na **Figura 1.2.**

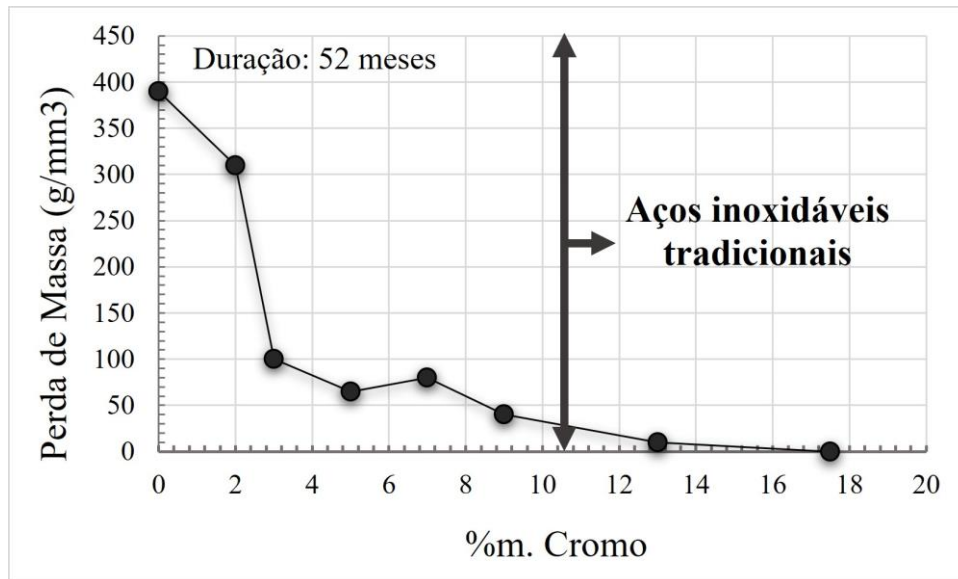


Figura 1. 2 - Influência do cromo na corrosão atmosférica de aço baixo C [Adaptado de 4].

Apesar de se assumir que aços inoxidáveis devem ter mais 10,5 %m. de Cr para que se comportarem de tal forma, há poucos estudos sobre a possibilidade de aços com concentração de Cr entre 6 e 10 %m. de Cr se passivarem, como os tradicionais aços inoxidáveis, e em quais condições isso ocorre. Como a adição de Cr tende a melhorar a resistência à corrosão dos aços, propõe-se que esses aços possam ter propriedades intermediárias entre os aços carbono comuns e os aços inoxidáveis convencionais.

A menor adição de Cr em aços *lean* permitiria considerável redução de custo sem prejudicar o seu desempenho em meios pouco agressivos, sendo uma excelente alternativa em substituição ao aço inoxidável 410D (UNS S41003), cujo teor de cromo varia de 10,5 a 12,5 %m., ou em substituição ao aço carbono em aplicações que ele sofre corrosão severa, mas os custos não justificam usar aços inox convencionais.

## 2 OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi produzir em escala laboratorial ligas de aço baixo carbono de teor de cromo variando entre 6 e 11 %m. e o aço inoxidável 410D (UNS S41003) para, então, avaliar o comportamento quanto à resistência à corrosão desses aços, chamados de aços inoxidáveis *lean*, em diferentes concentrações de íons cloreto (Cl<sup>-</sup>). Os resultados foram comparados com os obtidos para o aço 410D (UNS S41003), empregado como liga mestre e referência de desempenho.



### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Aço inoxidáveis ferríticos

Aços inoxidáveis convencionais são caracterizados pela boa resistência à corrosão e por conter adição de cromo mínima de 10,5 %m. [3, 5]. Outros elementos também podem ser adicionados, como níquel, molibdênio, nióbio, titânio, alumínio e cobre [3].

Há quatro classes principais de aços inoxidáveis: austeníticos, martensíticos, ferríticos e duplex. Eles são assim divididos devido à microestrutura presente na condição de aplicação. Nos austeníticos, o níquel, entre 6 e 22 %m., é o principal elemento austenitizante, e o cromo está presente entre 16 e 26 %m. [5], sendo tais aços aplicados principalmente em equipamentos para a indústria alimentícia, aeronáutica, ferroviária, naval, petrolífera, de papel e celulose, têxtil e química, na construção civil, mineração, tubos e vasos de pressão e refinarias [6].

Os aços inoxidáveis martensíticos são magnéticos, tem teor de cromo entre 11,5 e 18 %m. e podem ser endurecidos por tratamento térmico de têmpera. Alguns deles possuem maior concentração de carbono do que as outras classes, podendo chegar até 1,2 %m. para os de alto-carbono [3]. Eles são usados principalmente em cutelaria, instrumentos hospitalares e de medição, mineração e siderurgia, lâminas de corte e discos de freio [6].

Os duplex são ligados e processados de forma a terem uma microestrutura resultante com proporções similares de ferrita e austenita [5], o que confere elevada combinação entre resistência mecânica e à corrosão, inclusive sob tensão. Possuem alto teor de cromo, entre 21 e 26 %m., e adição de níquel, entre 1 e 7 %m. A principal aplicação dos aços inoxidáveis duplex é nas indústrias de petróleo e gás, de papel e celulose, setores de dessalinização e indústria química [6].

Já os aços inoxidáveis ferríticos, objeto de estudo nesse trabalho, apresentam microestrutura final ferrítica e, por isso, são magnéticos. Sua

composição se caracteriza pelo teor de cromo entre 10,5 e 27 %m. e carbono máximo de 0,2 %m. Em geral não possuem adição significativa de níquel, mas podem conter molibdênio, selênio, titânio, nióbio a depender da aplicação [3]. A **Tabela 3.1** apresenta a composição de alguns aços inoxidáveis ferríticos.

Tabela 3. 1 - Composição de alguns aços inoxidáveis ferríticos [3,7].

AISI	UNS	C máx.	Mn máx.	P máx.	S máx.	Si máx.	Cr	Ni	Mo	Outros
405	-	0,08	1,00	0,040	0,030	1,00	11,50/14,50	-	-	Al=0,10/0,30
409	-	0,08	1,00	0,045	0,045	1,00	10,50/11,75	-	-	Ti= 6xC mín. (0,75 máx.)
-	<b>S41003</b>	0,03	1,50	0,040	0,015	1,00	10,50/12,50	1,00	-	N=0,03
430	<b>S43000</b>	0,12	1,00	0,040	0,030	1,00	16,00/18,00	-	-	-
434	<b>S43400</b>	0,12	1,00	0,040	0,030	1,00	16,00/18,00	-	0,57/1,25	-
436	-	0,12	1,00	0,040	0,030	1,00	16,00/18,00	-	0,75/1,25	Nb+Ta= 5xC mín. (0,70 máx)
442	-	0,20	1,00	0,040	0,030	1,00	18,00/23,00	-	-	-

Como níquel é um dos mais caros elementos de liga e tem demonstrado grande volatilidade de preços nos últimos anos, **Figura 3.1**, a pequena quantidade de níquel da classe dos ferríticos faz com que eles tenham preços mais estáveis e reduzidos em relação a outras classes com maior concentração de níquel [8].

Os aços ferríticos são comumente usados em sistemas de exaustão de gases em motores a explosão, estampagem em geral, utensílios domésticos (baixelas, pias e talheres), cozinhas industriais e refinarias de petróleo [6].

O aço AISI 430, ou UNS S43000, 16 a 18 %m. de Cr, é o mais usado desse grupo. Sua popularidade se justifica pela sua grande resistência à ação de ácidos inorgânicos, em especial o nítrico, e ácidos orgânicos e à ação do mar. Ele pode sofrer ligeiro endurecimento por resfriamento rápido, diferente dos outros ferríticos. Porém, o tratamento térmico usual é o recozimento para alívio de tensões e obtenção de máxima ductilidade [3].

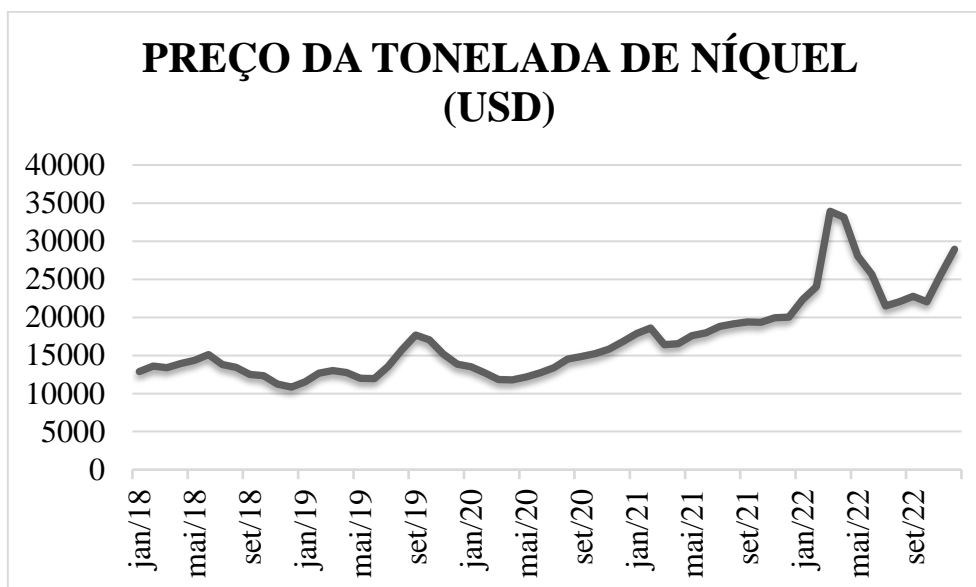


Figura 3. 1 - Variação de preço da tonelada do Níquel ao longo dos últimos cinco anos [Adaptado de 9].

O aço AISI 430 é facilmente conformado a frio e apresenta um encruamento inferior ao dos aços austeníticos. Possui ainda boas propriedades de resistência à corrosão tanto à temperatura ambiente como a temperaturas mais elevadas, além de resistir à ação de gases sulfurosos secos e quentes. Seus usos abrangem um campo extenso, como as indústrias automobilística, de aparelhos eletrodomésticos e química. Outros empregos incluem: decorações arquitetônicas interiores, equipamento de restaurantes e de cozinhas, peças de fornos etc. [3].

Outro tipo de aço ferrítico que vem ganhando destaque no mercado brasileiro é o UNS S41003 (DIN 14.003) ou 410D (nomenclatura interna da Aperam), teor de cromo entre 10,5 e 12,5 %m. Seu custo é inferior ao de outros aços inoxidáveis devido à composição relativamente simples, como mostra a **Tabela 3.1**. Isso o torna uma alternativa aos aços carbono comuns para certas aplicações em que não se justifica utilizar aços inoxidáveis mais ligados, mas é necessário bom desempenho em ambientes oxidantes e corrosivos [10].

O aço inoxidável 410D quando empregado para substituir o aço carbono proporciona uma redução de espessura das chapas de até 50%. Ele possui aplicação destacada em ambientes que combinam abrasão e corrosão,

reduzindo a degradação por desgaste. O emprego do aço 410D pode aumentar consideravelmente a vida útil dos equipamentos, reduzindo custos e o tempo de manutenção [7].

O aço inoxidável 410D pode ser aplicado no setor de transportes (em vagões e carrocerias de ônibus e caminhões), nas usinas sucroalcooleiras (em equipamentos de recebimento e transporte de cana, difusores, evaporadores, caldeiras, chaminés e lavadores de gases), no processamento de minerais, no tratamento de águas, em colunas de destilação na indústria de petróleo, em silos para cereais e em pisos industriais [7]. As **Figuras 3.2 e 3.3** mostram exemplos de uso desse aço inoxidável ferrítico.



Figura 3. 2 - Lateral do condutor de cana de açúcar em aço 410D [7].



Figura 3. 3 - Lavador de gases em aço 410D [7].

Essa composição simples com baixa adição de elementos de liga quando comparada a outros aços inoxidáveis o torna bastante competitivo. Ainda assim em relação a aços carbono, eles têm o custo elevado. Isso mostra uma barreira para a ampliação do mercado de aços inoxidáveis.

### 3.2 Passivação de aços inoxidáveis

O termo passivação se refere à condição na qual forma-se uma camada contínua de óxidos, hidróxidos, carbonetos e/ou outros compostos na superfície do metal que diminui consideravelmente a velocidade de corrosão [11]. Em aços inoxidáveis, tipicamente compostos de Fe e Cr ricos em O formam espontaneamente uma camada fina, densa e aderente à superfície do aço, representando uma barreira efetiva a trocas iônicas com conseqüente redução da taxa de corrosão.

Os diagramas de Pourbaix são úteis para entender esse mecanismo, neles tem-se um resumo do comportamento termodinâmico de um material em relação à corrosão em água [12]. Esses diagramas relacionam potencial ( $E_h$ ) referente ao eletrodo padrão de hidrogênio e pH; por meio deles é possível prever as condições em que podem ocorrer corrosão ativa, imunidade ou possibilidade de passivação. Esses diagramas mostram os domínios de estabilidades dos compostos à 25 °C e sob pressão de 1 atm [13].

A **Figura 3.4** apresenta o Diagrama de Pourbaix para o caso do ferro. As linhas a e b compreendem o domínio da estabilidade termodinâmica da água. Assim, pode-se observar que o ferro metálico (Fe no diagrama) é termodinamicamente impossível em todo o domínio de estabilidade da água (diagramas de Pourbaix não consideram a cinética das reações) [14].

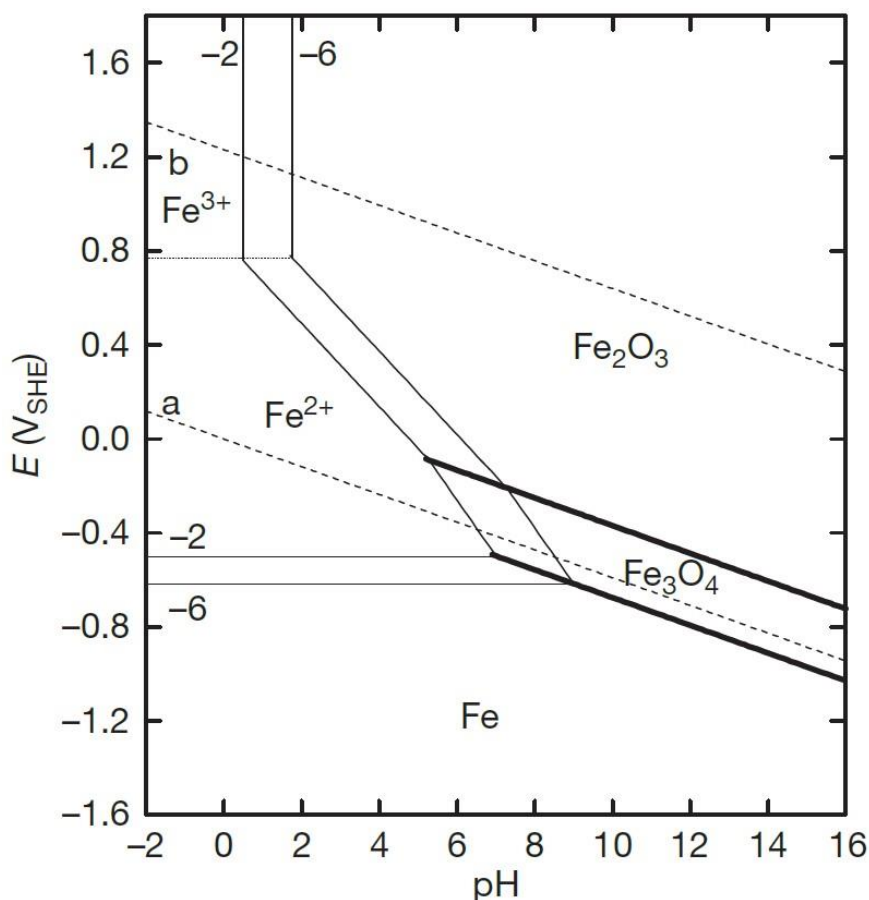


Figura 3. 4 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O a 25 °C. Concentração de espécies dissolvidas de  $[X] = 10^{-2}$  ou  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> [14].

A região onde se formam os íons ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) é a de corrosão ativa, região de ferro metálico (Fe) é a de imunidade, e a região dos óxidos (como o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) é onde há a possibilidade de passivação, já que produtos sólidos são previstos, os quais podem compor o filme passivo em condições específicas. Entretanto, além da condição termodinâmica favorável para a formação de um óxido, este precisa ser suficientemente aderente à superfície e compacto para formar a camada passiva efetiva [13].

Dessa forma, outros esquemas cartesianos podem ajudar a observar a passivação de um material em um meio específico. Na **Figura 3.5** é apresentada uma curva de polarização anódica, potencial *versus* corrente, genérica para um metal que se passiva. Essa curva pode ser dividida em 5 regiões. A região AB na figura, chamada de “ativa”, é quando ocorre a dissolução do metal pois ainda não há a presença de filme passivo [15].

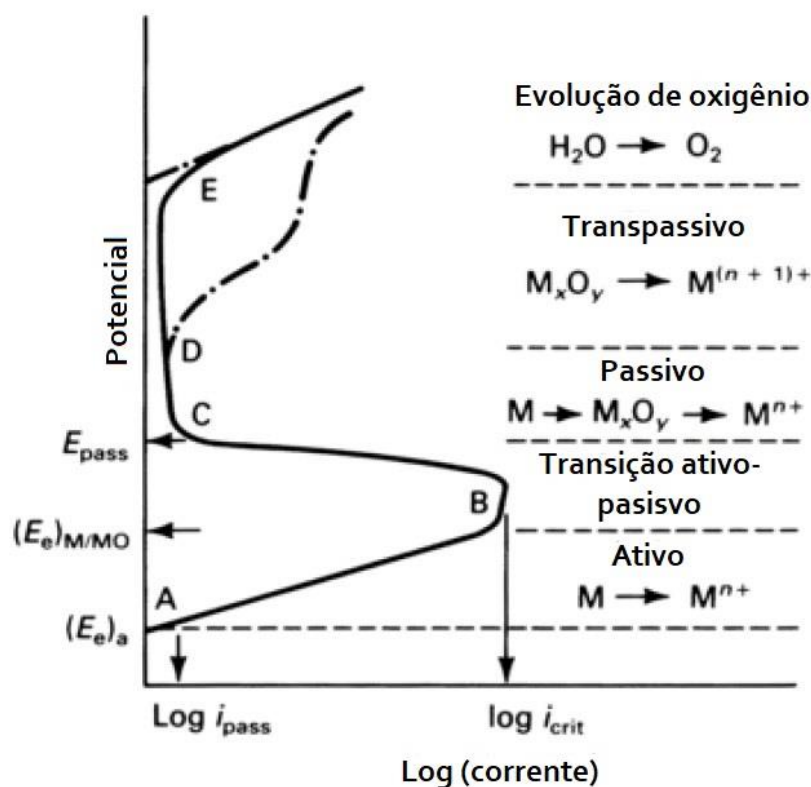


Figura 3. 5 - Curva de polarização de um metal que passa pelas transições ativo-passivo e passivo-transpassivo [15].

No potencial B, é o ponto de transição da região ativa para passiva que eventualmente pode ser seguida de um decréscimo na corrente. Esse ponto pode ou não coincidir com o potencial  $(E_e)_{M/MO}$  a depender da condição termodinâmica. No ponto C, observa-se um platô de passivação, em que há certa estabilidade no valor de corrente com o aumento do potencial [15].

A corrente máxima alcançada imediatamente antes da transição é chamada de corrente de passivação crítica ( $i_{crit}$ ). O potencial em que a corrente cai até o patamar passivo é chamado de potencial de passivação ( $E_{pass}$ ). O ponto D marca a transpassivação do material, em que o filme passivo perde sua propriedade de proteção [15]. Em soluções com altas concentrações de íons agressivos, como os cloretos, um colapso prematuro do filme passivo ocorre com vários metais (como alumínio, ferro, níquel e suas ligas) devido à nucleação de corrosão por pite [16].

A natureza da passivação de ferro em eletrólito aquoso, solução de ácido fosfórico, pode ser ilustrada pela curva de polarização anódica (corrente vs. potencial) de metais [11]. Como mostra a **Figura 3.6**, na região de transição ativo-passivo, na qual a corrente de dissolução anódica (oxidação) atinge um máximo e decresce continuamente com o aumento da polarização anódica, há um indício de passivação do Fe na condição testada.

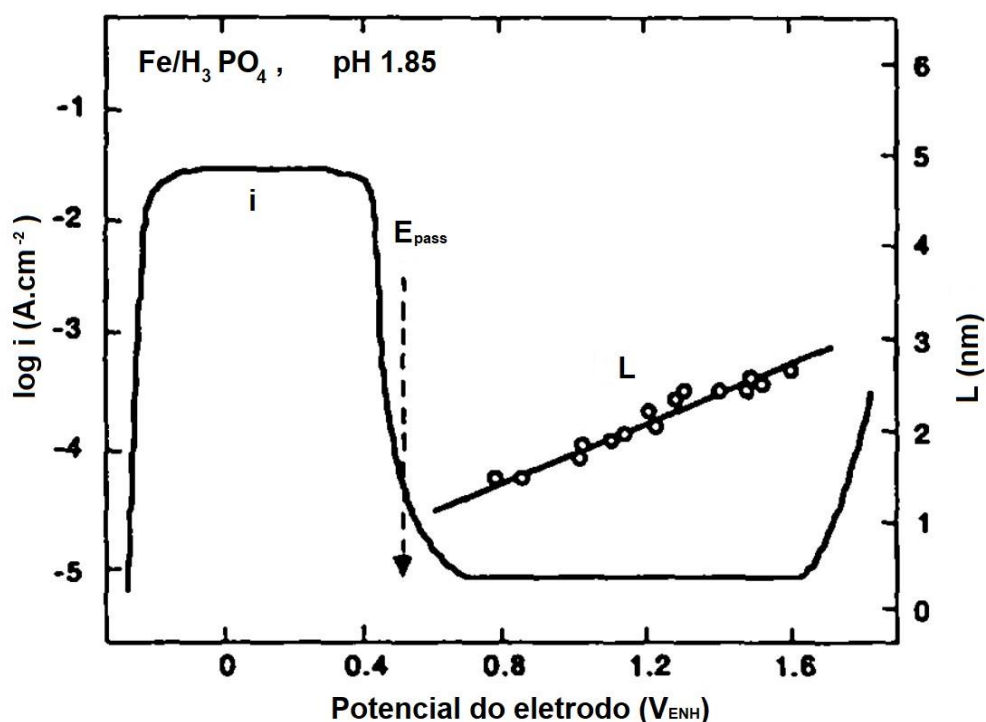


Figura 3. 6 - Curva de polarização anódica (corrente  $i$  vs potencial  $E$ ) do ferro em solução de ácido fosfórico e a espessura  $L$  do filme passivo de óxidos como função do potencial [17].

No estado passivo do ferro, uma fina camada superficial de óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro é formada, cuja espessura aumenta com o potencial anódico, como mostra a reta à direita da figura [17].

Entretanto, exceto em condições específicas, como em ambientes muito alcalinos, o ferro não apresenta proteção por passivação por causa da falta de aderência, da fragilidade e da fácil hidratação dos óxidos formados [14]. Os aços inoxidáveis, no entanto, são resistentes à corrosão devido à formação da camada passiva em uma grande diversidade de aplicações. Nesse caso, ela será

formada sobretudo por cromo, principal elemento de liga nesses aços [14], cuja formação e estabilidade é mais abrangente em presença de eletrólitos aquosos.

A resistência à corrosão de aços inoxidáveis em condições de serviço é essencialmente determinada pela estabilidade desse filme passivo, que é determinada pela sua composição, espessura e estrutura [18]. A relação entre resistência à corrosão, propriedades do filme passivo e composição da liga é ilustrada na **Figura 3.7**.

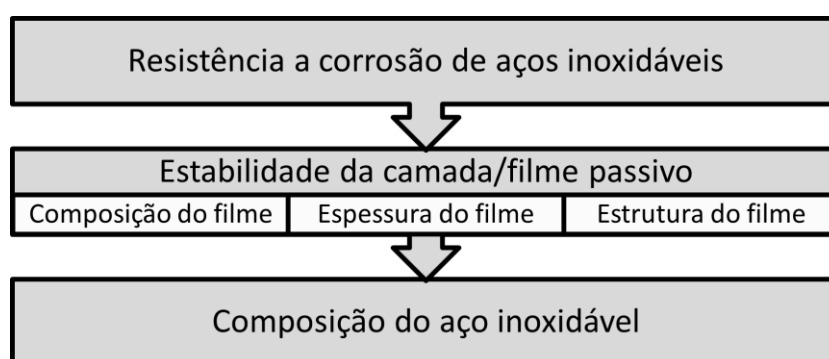


Figura 3. 7 - Relação entre resistência à corrosão de aços inoxidáveis e as propriedades de seu filme passivo [Adaptado de 18].

A camada passiva formada em aços inoxidáveis é bastante enriquecida em cromo, podendo chegar, por exemplo, a um teor de 80% na região mais externa em aços cuja composição é de 15% em cromo. A espessura dessa camada protetora é de ordem nanométrica [18, 19].

### 3.3 Efeito do cromo em aços inoxidáveis ferríticos

Sendo o cromo o principal elemento de liga de aços inoxidáveis e objeto de estudo no presente trabalho, é importante revisar o seu efeito nas transformações de fases do Fe e na resistência à corrosão de aços inoxidáveis ferríticos.

#### 3.3.1 Transformação de fases

O diagrama binário Fe-Cr, **Figura 3.8**, é o ponto de partida para descrever o efeito do Cromo na estabilidade de fases nos aços ferríticos, já que esses dois elementos são os principais componentes dessas ligas. Observando o diagrama

percebe-se que o cromo é um elemento que expande o campo da ferrita ( $\alpha$ -Fe), fase cúbica de corpo centrado (CCC), em detrimento do campo da austenita ( $\gamma$ -Fe), fase cúbica de face centrada (CFC). Diz-se, por isso, que o cromo é um elemento ferritizante [5].

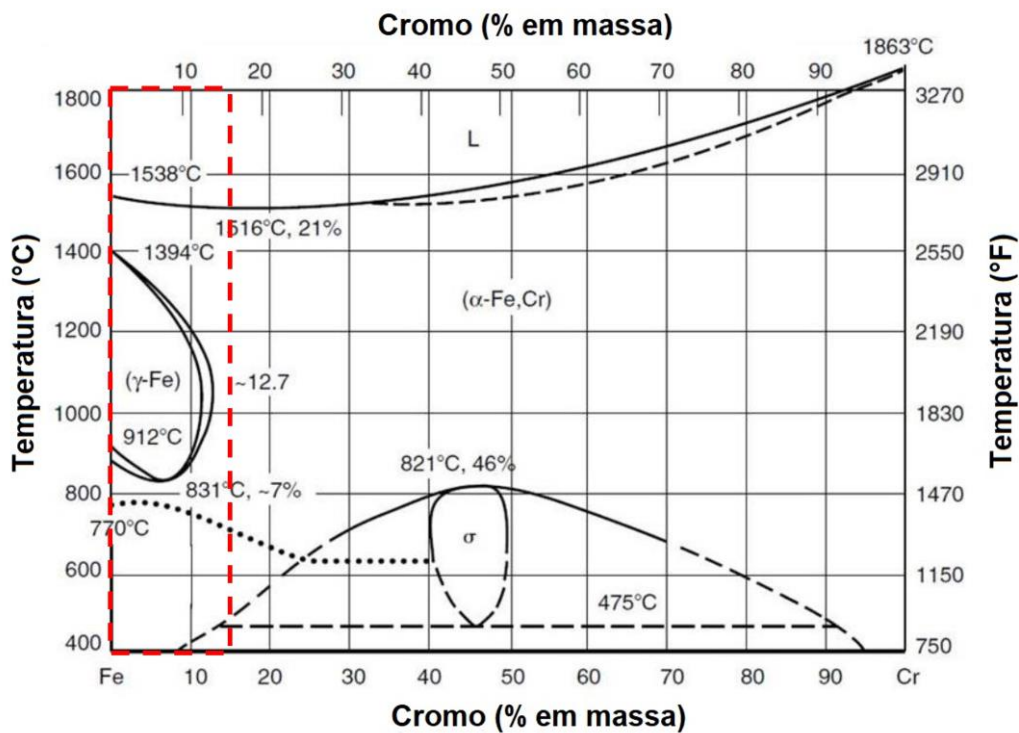


Figura 3. 8 - Diagrama de fases binário Fe-Cr com destaque para a região de interesse desse trabalho [Adaptado de 20].

Dando enfoque à faixa de composição de interesse desse trabalho, região em destaque na **Figura 3.8**, o intervalo de solidificação em equilíbrio de uma solução até 12 %m. de Cr é estreito variando em torno de 20 °C, de 1538 °C a 1516 °C. Esse intervalo é observado no diagrama como uma linha, evidenciando quão pequena é a área de coexistência de líquido e sólido em um sistema puramente Fe-Cr.

Seguindo o caminho de diminuição da temperatura, uma solução sólida de Fe e Cr com até cerca de 12 %m. de Cr sofre transformações de fase de ferrita delta,  $\delta$ -Fe, para austenita,  $\gamma$ -Fe, e depois ferrita alfa,  $\alpha$ -Fe. Para teores maiores de Cr a ferrita se torna estável da temperatura de fusão até a

temperatura ambiente. Esse comportamento do diagrama afeta a possibilidade de endurecimento do material por têmpera [3, 5].

Em um resfriamento em equilíbrio, como é o caso do diagrama de fases apresentado, pode ocorrer também a precipitação de uma outra fase CCC rica em cromo. Essa fase se forma devido à imiscibilidade do cromo e do ferro em baixas temperaturas, entre 280 e 500 °C [21]. Em aços com teores menores que 14%*m.* de Cr essa fase dificilmente se forma, devido a sua cinética de formação bastante lenta. Entretanto adições de outros elementos podem acelerar sua formação [22].

Apesar do diagrama Fe-Cr ser uma ferramenta essencial para entender as transformações de fase e a microestrutura dos aços inoxidáveis, é importante salientar que outros elementos de liga fazem parte da composição desses materiais, tornando as transformações de fase mais complexas.

A **Figura 3.9** mostra a isopleta de Fe-Cr-C a 13 %*m.* de Cr, nela observa-se o efeito austenitizante do carbono no aço [22]. A expansão da fase  $\gamma$ -Fe aumenta, assim, a temperabilidade da liga. Além disso, esse elemento pode formar fases intermetálicas com o Cr, os carbonetos de cromo representados por C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> na isopleta.

A presença de nitrogênio também pode favorecer a formação de compostos intermetálicos. A precipitação de carbonetos e outros compostos contendo Cr geram diferentes regiões empobrecidas em cromo que podem ser atacadas por meios agressivos e produzir corrosão intergranular. Essa condição é normalmente chamada de sensitização [23, 24].

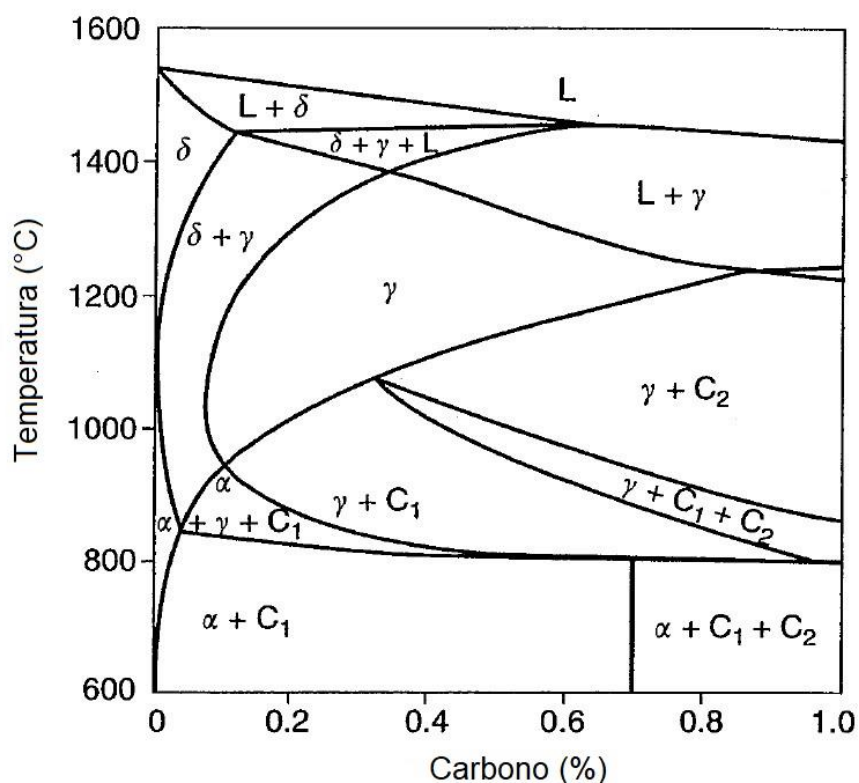


Figura 3. 9 - Isopleta de Fe-Cr-C a 13 %m. Cr. C1 é um carboneto  $(Cr,Fe)_{23}C_6$  e C2 é um carboneto  $(Cr,Fe)_7C_3$ . [23 *apud* 22].

Por meio de cálculos termodinâmicos computacionais usando o método CALPHAD (Calculations of Phase Diagrams) é possível prever as fases de um sistema e planejar seu resfriamento, de forma a suprimir a precipitação de algumas fases por questões cinéticas. Esse método será utilizado no presente trabalho a fim de definir o melhor processamento para as ligas em desenvolvimento.

### 3.3.2 Resistência à corrosão

Muitos estudos mostram o importante papel do cromo no aumento da resistência à corrosão de aços inoxidáveis ferríticos. Como exemplo, Yang *et al.* [26], que construíram curvas de polarização comparativas para aços ferríticos com diferentes teores de cromo em solução de ácido sulfúrico a 0,5 mol/L. A **Figura 3.10** apresenta essas curvas e por meio delas, pode-se observar que a densidade de corrente crítica ( $i_{crit}$ ), região dos picos, diminui com aumento de Cr.

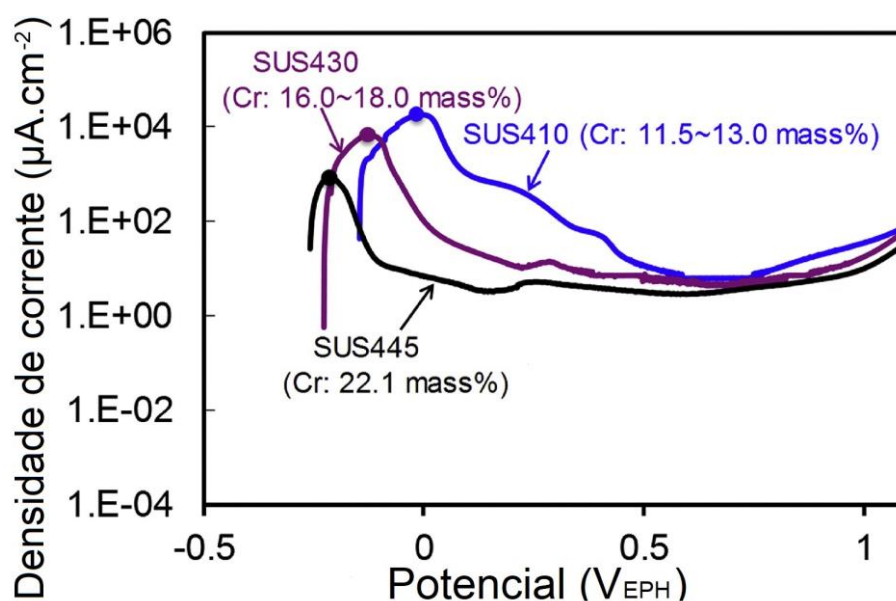


Figura 3. 10 - Curvas de polarização dos aços inoxidáveis SUS410, SUS430 e SUS445 em eletrólito saturado em  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [Adaptado de 26].

Essa condição indica que a passivação do aço ocorreu com mais facilidade em teores de cromo mais elevados. Apesar do aço com cromo entre 11,5 e 13,0 %m. apresentar passivação para valores maiores de potencial de corrosão que os outros, ele apresenta um patamar de passivação e tem presença no mercado, sendo utilizado em ambientes menos agressivos quanto à corrosão.

Na representação gráfica da **Figura 3.11** é apresentada uma comparação entre as curvas de polarização de ferro e cromo puros e de uma solução sólida de Fe-Cr com 18 %m. de Cr. O alto valor de  $i_{\text{crit}}$  e o potencial positivo de passivação do Fe são reduzidos pela adição de cromo [11].

Os resultados de Kirchheim *et al.* [27] mostram uma mudança da densidade de corrente crítica nas ligas de Fe-Cr quando o teor de cromo muda de 10% para 6%, situação mostrada na **Figura 3.12**.

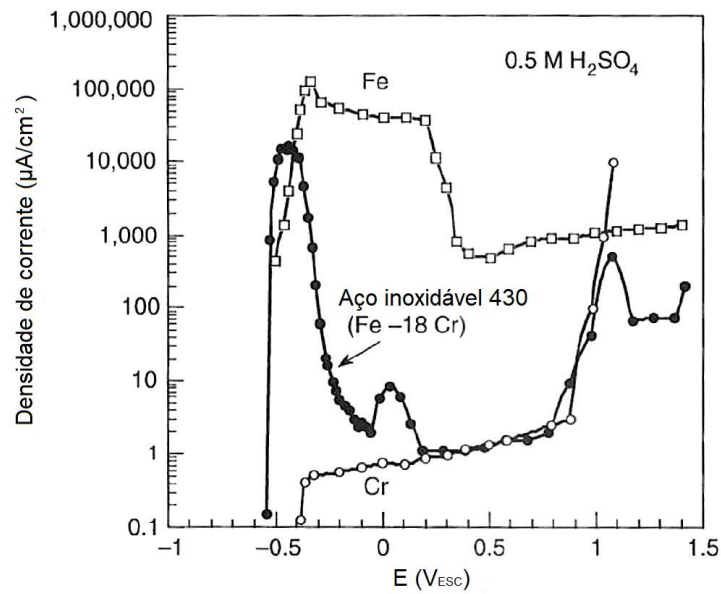


Figura 3. 11 - Curvas de polarização para Cr, Fe e uma solução sólida Fe-Cr com 18% p. de Cr em solução de ácido sulfúrico [11].

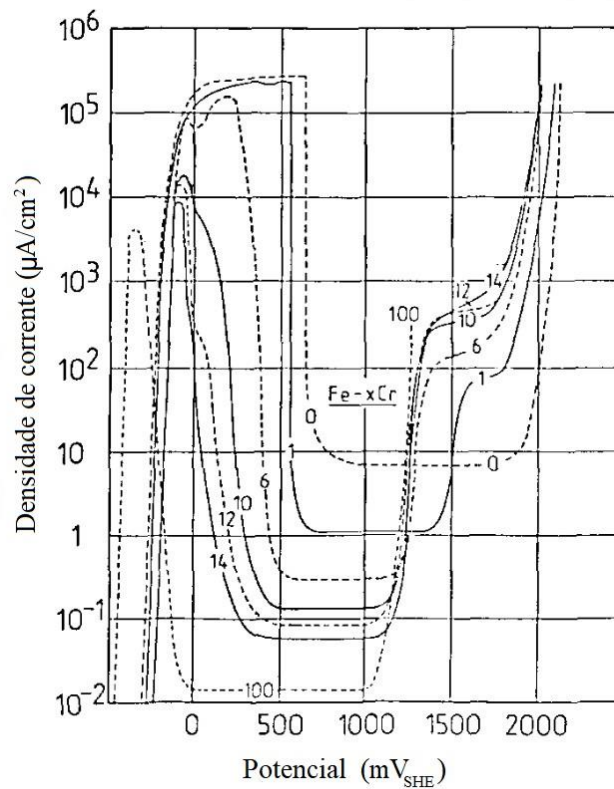


Figura 3. 12 - Densidade de corrente estacionária como função do potencial em 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25 °C para Fe, Cr e ligas Fe-xCr (x em porcentagem em peso) [27].

Além do efeito nas curvas de polarização, a adição de Cr também modifica a composição da camada passiva e sua espessura. Pela **Figura 3.13** pode-se perceber que mesmo para pequenas adições de cromo, em torno de 5%, já há um enriquecimento de Cr no filme passivo.

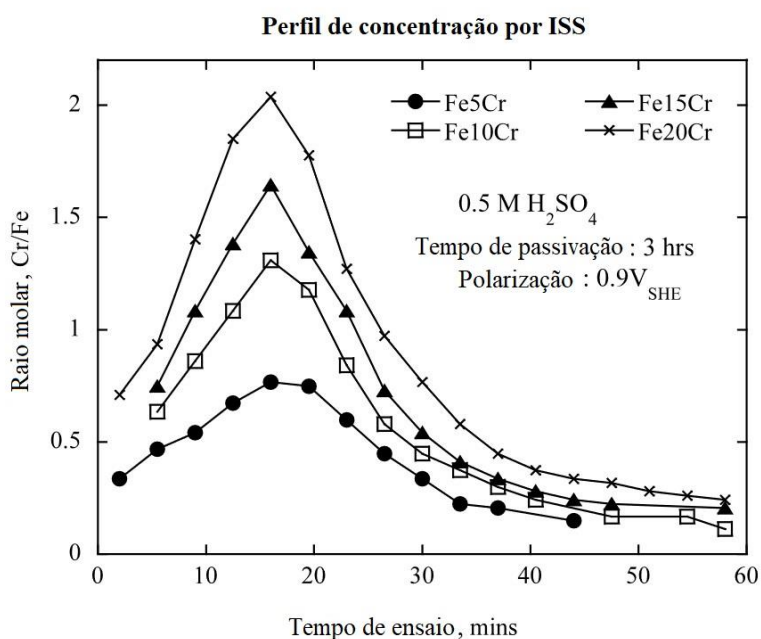


Figura 3. 13 - Variação de concentração de Cr no filme passivo de ligas com diferentes teores de Cr, obtido por ISS (espectroscopia de íons espalhados) [adaptado de 28 *adup* 19].

Ensaio de espectrometria de impedância eletroquímica (EIS) também reforça estudos de resistência a corrosão [29]. Essa técnica consiste em usar um potenciostato para aplicar um sinal de potencial senoidal em um sistema eletroquímico e registrar e analisar o sinal de corrente resultante [30]. Por meio dessa análise são construídos os plots de Nyquist e Bode. O primeiro relaciona a parte real e imaginária da impedância e, o segundo, a frequência aplicada com a magnitude da impedância e o ângulo de fase.

Ming *et al.* [31] realizaram ensaios em aços em eletrólito saturado com hidróxido de cálcio variando a concentração de cromo no material. Seus resultados são apresentados na **Figura 3.14**. Os testes foram realizados para diferentes tempos de medição; entretanto, é possível observar que com o aumento do teor de cromo, do gráfico superior para o inferior, os semicírculos

dos plotes de Nyquist tendem a aumentar de diâmetro e a corcova dos plotes de Bode referente ao ângulo de fase tende a ter seu pico mais achatado. Esses são indicativos de melhora na resistência a corrosão do material [29].

Em que pese, seja inegável a melhora da resistência à corrosão com o aumento do teor de Cr em aços inoxidáveis, existem poucos trabalhos que indiquem as limitações de utilização de aços com teor de Cr entre 6 e 10 %m., principalmente empregando precursores e rotas termomecânicas que mimetizem as condições industriais. As limitações relacionadas aos valores de concentração de íons Cl<sup>-</sup> no ambiente são essenciais para indicar a real condição de aplicação de um aço inoxidável e, no caso desses aços *lean*, se há ambientes de promissora utilização.

O tópico seguinte destina-se a descrever o efeito do teor de cloreto no comportamento de aços inoxidáveis quanto à resistência a corrosão.

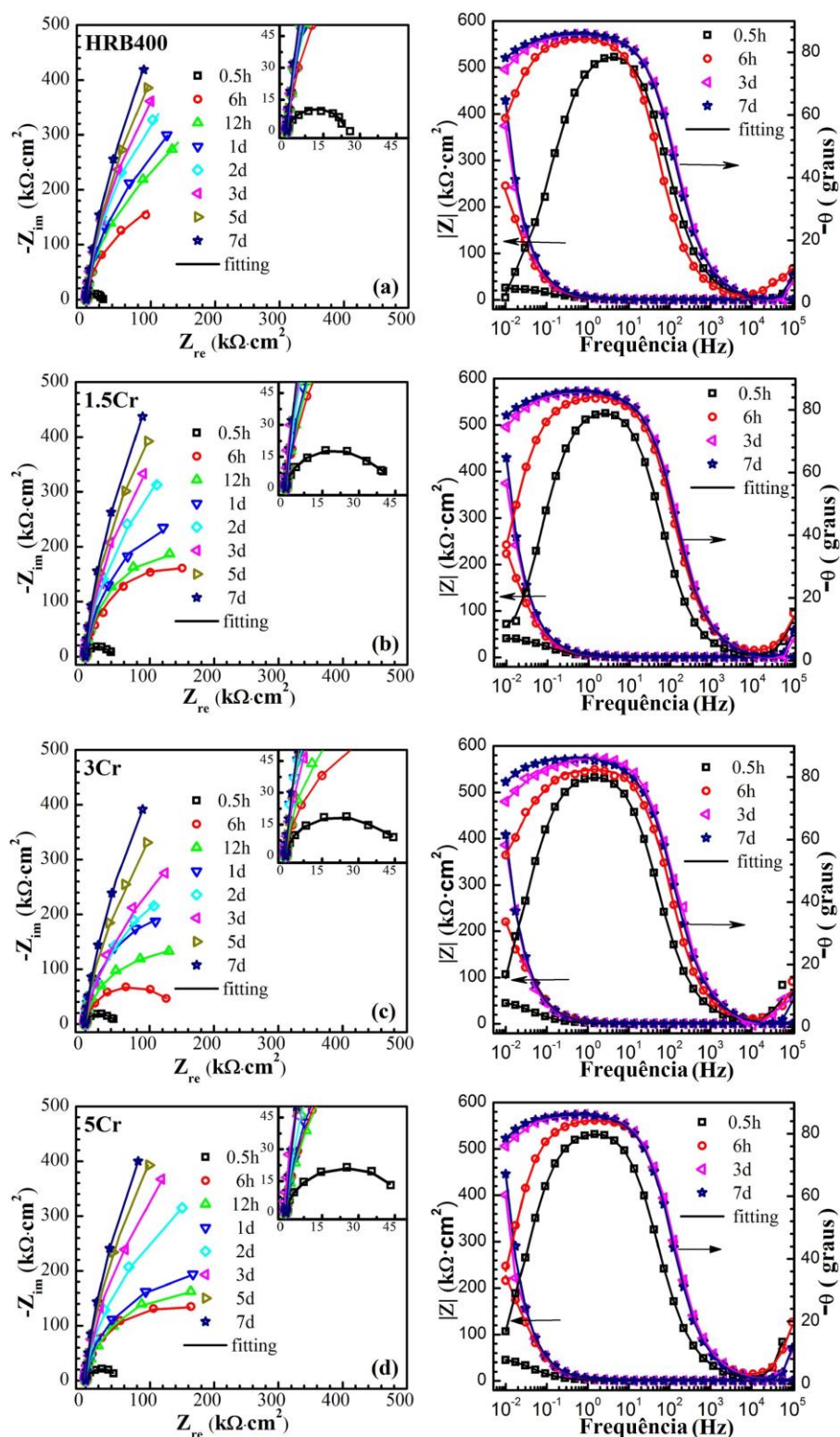


Figura 3. 14 - Plotes de Nyquist, à esquerda, e plotes de Bode, à direita, para ligas de FeCr em solução de hidróxido de cálcio a) HRB400 (0%Cr) b) 1,5Cr c) 3Cr d) 5Cr [adaptado de 31].

### 3.4 Influência dos íons $\text{Cl}^-$ na corrosão de aços inoxidáveis

A presença de certos ânions adsorvidos na superfície ou incorporados no filme passivo pode ser danosa à estabilidade do filme e levar a formação de pites. Para cloretos, há uma vasta literatura dedicada a explicar seus efeitos na corrosão por pite. Três diferentes modelos são frequentemente aceitos: adsorção levando a dissolução local do filme, penetração de ânions no filme levando ao enfraquecimento das ligações dos óxidos e colapso do filme por defeitos como trincas e discordâncias [32]. Devido a fina espessura do filme passivo e de possível presença de defeitos estruturais, não é fácil distinguir espécies anódicas adsorvidas de incorporadas [19].

Em ambientes contendo concentrações apreciáveis de  $\text{Cl}^-$ , nos quais aços inoxidáveis permaneceriam passivos, todos os aços inoxidáveis tendem a corroer em áreas específicas e a formar pites profundos [33]. Aços inoxidáveis expostos à água do mar, que tem uma concentração de  $\text{Cl}^-$  em torno de 0,5 M [34], desenvolvem pites em poucos meses. Com os pites começando normalmente em frestas ou locais onde o eletrólito não se movimenta (chamada corrosão por frestas). A suscetibilidade a corrosão por pite e por frestas é maior em aços martensíticos e ferríticos do que em austeníticos; ela diminui na última liga à medida que o teor de níquel aumenta [33].

Pites se desenvolvem com maior recorrência em aços inoxidáveis que são metalurgicamente heterogêneos. De maneira similar, a tendência a pites de um aço inoxidável austenítico aumenta quando a liga é aquecida rapidamente no intervalo de precipitação de carbonetos (sensitização) [24, 25].

Íons cloreto, também outros íons halogênios, danificam o filme passivo ou evitam sua formação em metais como ferro, cromo, níquel, cobalto e aços inoxidáveis. Da perspectiva da teoria do filme de óxidos,  $\text{Cl}^-$  penetra mais fácil no filme de óxidos pelos poros ou defeitos do que outros íons, como  $\text{SO}_4^{2-}$  [18].

Alternativamente,  $\text{Cl}^-$  pode se difundir pelo filme passivo aumentando sua permeabilidade. Por outro lado, de acordo com a teoria da adsorção,  $\text{Cl}^-$  se

adsorve na superfície do metal em competição com  $O_2$  ou  $OH^-$ . Uma vez em contato com a superfície do metal,  $Cl^-$  favorece a hidratação dos íons metálicos e aumenta a facilidade com que os íons metálicos entram na solução, o oposto do efeito da adsorção de oxigênio, a qual diminui a taxa de dissolução do metal [17].

Em outras palavras, íons cloreto adsorvidos aumentam a passagem de corrente (diminuem o sobrepotencial) para dissolução anódica dos metais citados acima em relação ao valor de quando o oxigênio prevalece na superfície. O efeito é tão pronunciado que o ferro e os aços inoxidáveis quase não se passivam anodicamente em solução contendo uma concentração apreciável de  $Cl^-$ . Ao invés, o metal continua a dissolver a altas taxas em ambos os intervalos de potencial ativo e passivo [19].

O colapso da passividade por  $Cl^-$  ocorre localmente em vez de generalizado, com os locais preferenciais na superfície sendo determinados por possíveis variações pequenas no filme passivo – estrutura e espessura [33].

Wahab *et al.* [35] comparam em um de seus artigos o comportamento de ligas com diferentes teores de cromo em um meio com crescente adição de íons cloreto ( $Cl^-$ ), por meio de curvas de polarização. Essas curvas são mostradas na **Figura 3.15**; elas possuem ligeira diferença das mostradas anteriormente porque o autor as plotou em escala linear. A parte da curva abaixo de 0 mA refere-se à reação catódica e a parte acima, à reação anódica. A passivação é indicada pela diminuição da corrente após o pico.

Dessa forma, observa-se que quanto maior a concentração de cloreto na solução eletrolítica, mais dificultada é a formação de um patamar de passivação e que seu colapso é facilitado mesmo quando ele é formado.

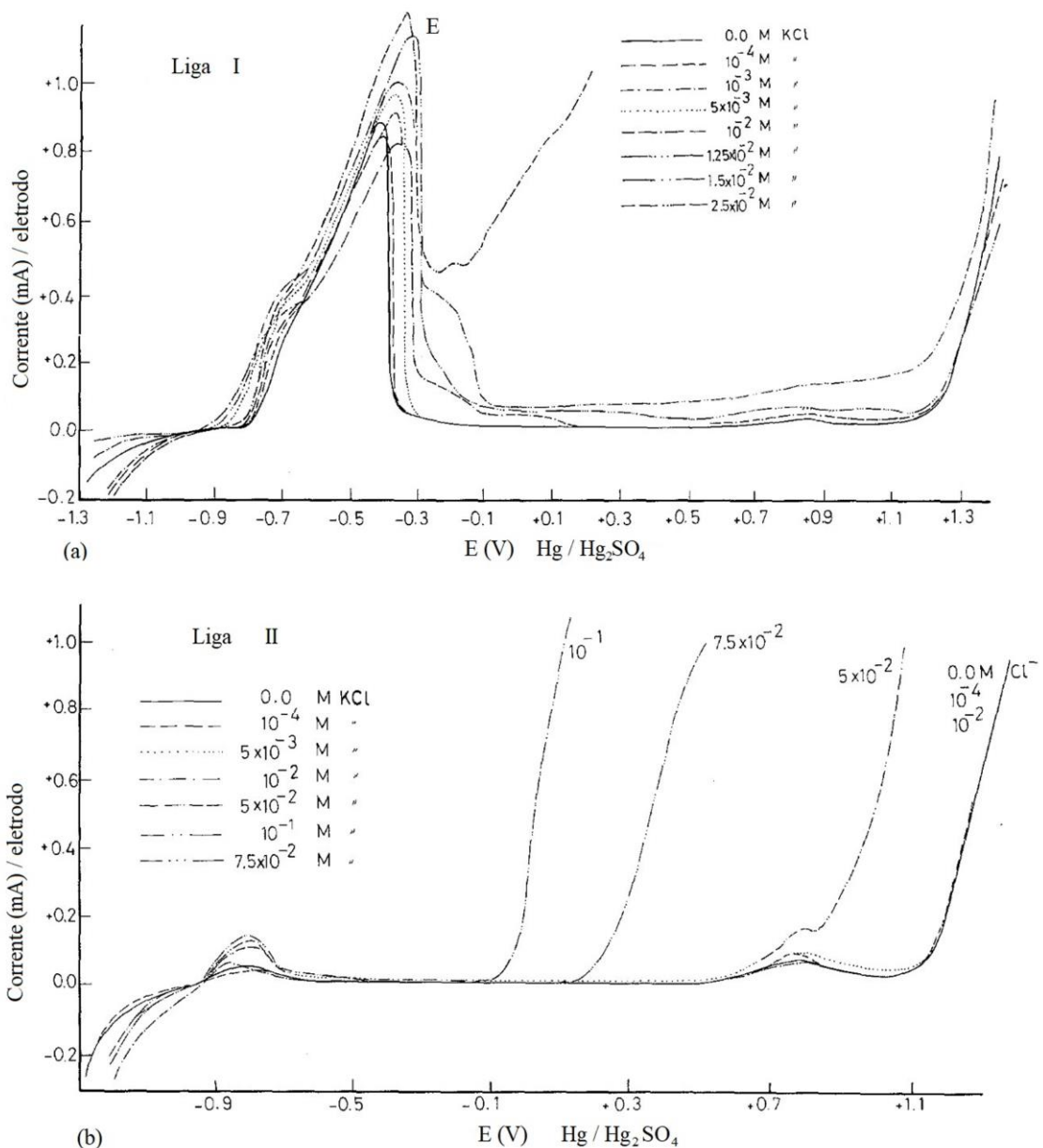


Figura 3. 15 - Curvas de polarização potenciodinâmica de ligas Fe-Cr em solução de 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na presença de uma concentração crescente de íons Cl<sup>-</sup> a) 7%Cr b) 13%Cr [Adaptado de 35].

Tendo em vista o efeito do cloro e do teor de cromo na formação e estabilidade da camada passiva nos aços inoxidáveis, esse estudo pretende investigar os limites dos teores de cloro aceitáveis para que teores de cromo abaixo de 10 %m., aços *lean*, levem à formação de camadas passivas. As soluções a serem estudadas contêm entre 0,1 e 0,6 mol/L de NaCl e os teores de cromo variam na faixa de 6 a 11 %m. Com isso, pode-se utilizar aços com teores menores de cromo do que os inoxidáveis da classe 410D, reduzindo

custos em utilização onde os aços ao carbono não resistem às condições e os inoxidáveis se tornam opções menos viáveis devido ao maior custo.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo se destina a descrever as etapas realizadas para produção e análise das ligas e os materiais necessários. A **Figura 4.1** mostra um fluxograma simplificado dessas etapas, que serão detalhadas nas seções subsequentes.

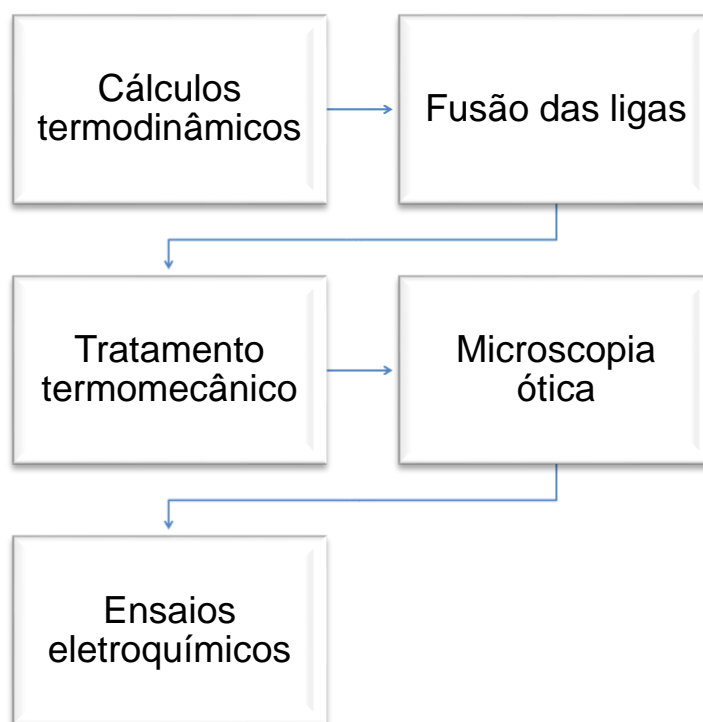


Figura 4. 1 Fluxograma das etapas de produção e análises dos aços inoxidáveis *lean*.

### 4.1 Cálculos termodinâmicos

Primeiro foi feito o estudo do diagrama de fases e caminho de solidificação dessas novas ligas (aços inoxidáveis *lean*) por meio de cálculos termodinâmicos pelo método CALPHAD usando o *software* Thermocalc®, com a utilização do banco de dados TCFE7.

Para cada liga, foram calculados os diagramas de fase e a sequência de solidificação e de transformação de fase em estado sólido. Também foi feita a discussão dos diagramas e caminhos de solidificação resultantes, principalmente sobre o efeito dos diferentes teores de Cr entre 6 e 11 %m. em: i) intervalo de solidificação, ii) campo austenítico, iii) campo ferrítico e iv) intervalo

de temperatura de formação de carbonetos, nitretos e demais fases outras que ferrita e austenita.

A composição utilizada para os cálculos é mostrada na **Tabela 4.1** abaixo.

Tabela 4. 1 - Composição usada para realizar os cálculos termodinâmicos no *software* Thermocalc ®.

Corrida	800116 F	Ligas						
Aço	P410M	6% <i>m</i> Cr	7% <i>m</i> Cr	8% <i>m</i> Cr	9% <i>m</i> Cr	10% <i>m</i> Cr	11% <i>m</i> Cr	410D
Elemento	% <i>m</i>							
C	0,0115	0,0115	0,0115	0,0115	0,0115	0,0115	0,0115	0,0115
Mn	0,597	0,600	0,600	0,600	0,600	0,600	0,600	0,597
Si	0,5097	0,510	0,510	0,510	0,510	0,510	0,510	0,5097
<b>Cr</b>	<b>11,0761</b>	<b>6,000</b>	<b>7,000</b>	<b>8,000</b>	<b>9,000</b>	<b>10,000</b>	<b>11,000</b>	<b>11,0761</b>
Ni	0,3095	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,3095
N [ppm]	215	215	215	215	215	215	215	215
Fe	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.

## 4.2 Fusão das ligas

De posse desses dados termodinâmicos foram, então, produzidos seis lingotes com a composição de cromo variando de 6 a 11 %*m*., conforme a **Tabela 4.2**, e um aço inoxidável 410D como comparação. Realizou-se a fusão utilizando aço inoxidável 410D fornecido pela Aperam, aço ASTM 1004 e cromo comercialmente puro nas proporções adequadas. A composição do aço 410D utilizado para fusão foi ligeiramente diferente da utilizada para o cálculo termodinâmico, isso se deve ao fato desses aços serem produzidos dentro de faixa de especificação (entre 10,5 e 12,5 %*m*. Cr) característica comum de uma produção industrial.

Tabela 4. 2 - Composições nominais dos aços inoxidáveis *lean* produzidos.

Corrida	800116 F	Ligas
---------	-------------	-------

<b>Aço</b>	P410M	6% <b>m Cr</b>	7% <b>m Cr</b>	8% <b>m Cr</b>	9% <b>m Cr</b>	10% <b>m Cr</b>	11% <b>m Cr</b>	410D
Elemento	%m							
C	0,0091	0,0115	0,0115	0,0115	0,0115	0,0115	0,0115	0,0091
Mn	0,5827	0,600	0,600	0,600	0,600	0,600	0,600	0,5827
Si	0,5109	0,510	0,510	0,510	0,510	0,510	0,510	0,5109
<b>Cr</b>	<b>10,5665</b>	<b>6,000</b>	<b>7,000</b>	<b>8,000</b>	<b>9,000</b>	<b>10,000</b>	<b>11,000</b>	<b>10,5665</b>
Ni	0,2033	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,2033
N [ppm]	169	215	215	215	215	215	215	169
Fe	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.

O forno de fusão a vácuo, VIM Inductotherm, do laboratório de fusão do DEMa foi usado com auxílio de um cadinho de alumina, como mostrado na **Figura 4.2**. A câmara de fusão foi evacuada e preenchida com argônio na pressão atmosférica e o cadinho foi trocado entre as fusões, quando apresentou sinais de rompimento.

Os lingotes foram analisados quimicamente a fim de avaliar se a composição desejada foi atingida. As composições verificadas são as apresentadas na **Tabela 4.3**.

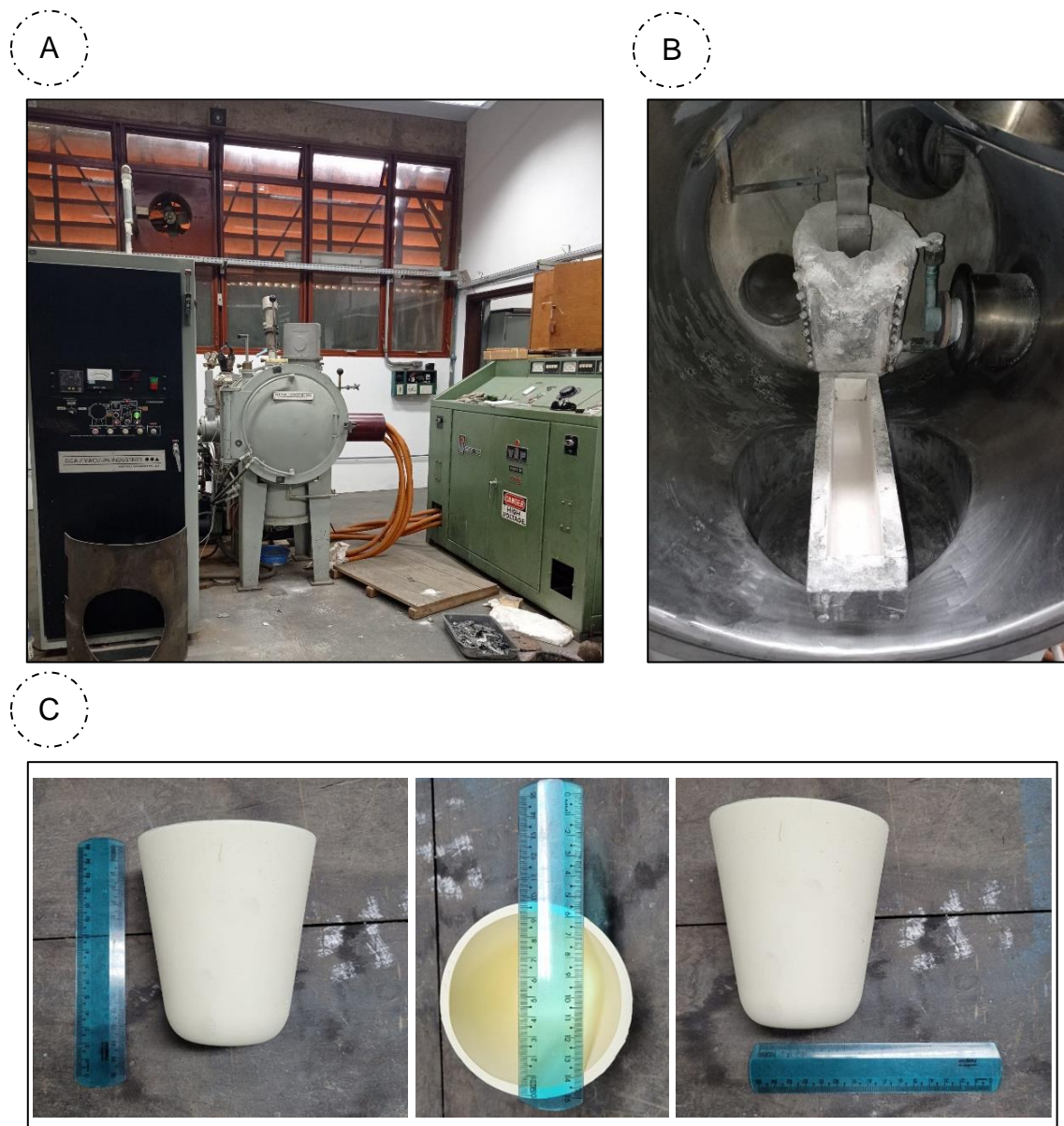


Figura 4. 2 - Aparatos utilizados para a fusão das ligas. A) Forno VIM do Laboratório de Fusão do DEMa UFSCar; B) Câmara de vácuo do forno e montagem do cadiño e molde de vazamento; C) Cadiño de alumina utilizado para fusão.

Tabela 4. 3 - Composição verificada após fusão por análise química das corridas de aço inox *lean*.

Corrida	Ligas						
	Aço Elemento	6% m Cr	7% m Cr	8% m Cr	9% m Cr	10% m Cr	11% m Cr
C	0,0230	0,0166	0,0151	0,0261	0,0134	0,0141	0,0104
Mn	0,440	0,460	0,481	0,489	0,530	0,530	0,520
Si	0,395	0,437	0,478	0,520	0,580	0,580	0,580
<b>Cr</b>	<b>6,6</b>	<b>7,33</b>	<b>8,36</b>	<b>9,36</b>	<b>10,43</b>	<b>11,38</b>	<b>10,92</b>
Ni	0,147	0,160	0,174	0,192	0,211	0,214	0,217
N [ppm]	192	117	113	163	154	216	192
Fe	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.

### 4.3 Tratamento termomecânico

Depois da etapa de fusão, os lingotes, mostrados na **Figura 4.3**, foram enviados à Aperam em Timóteo para que uma simulação de laminação de tiras a quente no laminador piloto do Centro de Pesquisa fosse realizada.

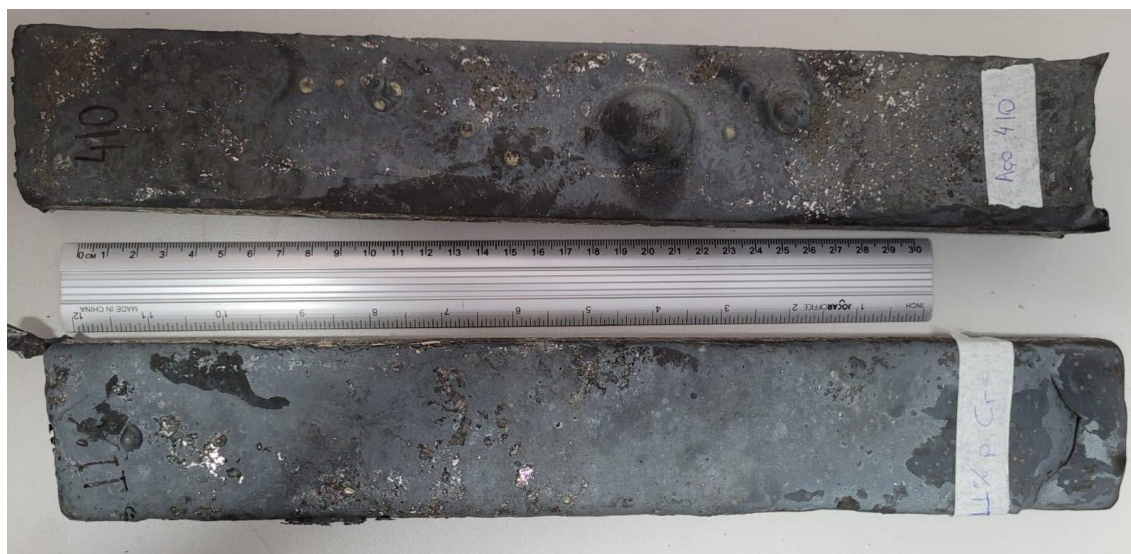


Figura 4. 3 - Dois dos lingotes fundidos que foram enviados à Aperam para posterior tratamento termomecânico, acima 410D e abaixo 11%*m*. Cr.

Os lingotes foram laminados a quente, recozidos, decapados, laminados a frio e novamente recozidos e decapados.

O objetivo de cada um desses processos é descrito a seguir:

- Laminação a quente: Processo termomecânico, visando refino da microestrutura de solidificação, aumento de dimensão das amostras e planicidade maior para as etapas subsequentes.
- Recozimento: Recozimento da amostra laminada para alívio de tensões.
- Decapagem: Remoção dos óxidos por ataque químico, processo padrão na linha industrial.
- Laminação a frio: Laminação a frio para espessura de 0,6 mm, espessura final típica de aplicação.

Uma das chapas resultantes das etapas descritas e utilizadas para os ensaios eletroquímicos são mostradas na **Figura 4.4**.



Figura 4. 4 - Chapa de 8 %m. Cr após os tratamentos termomecânicos, ela apresentou dimensões de 43,3 x 7,1 mm e 0,6 mm de espessura.

#### 4.4 Microscopia ótica

A análise metalográfica foi feita após fusão e processamento termomecânico. O procedimento de preparação das amostras foi realizado por meio das seguintes etapas: corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico. Cortou-se um espécime metalográfico da região central da espessura e no sentido longitudinal por meio de discos de corte abrasivo.

Para o embutimento a quente, utilizou-se resina tipo baquelite. Em seguida, lixamento com lixas de #120, #220, #320, #500 e #600 na lixadeira da marca Struers Abramin-A, por aproximadamente 150 segundos para cada lixa. Após esta etapa a amostra foi polida com agente polidor de diamante (DP-Spray

P) nos tamanhos de 9, 3 e 1  $\mu\text{m}$  na politriz da marca Struers Abramin-B, durante aproximadamente 420 segundos para cada abrasivo.

As amostras metalográficas foram atacadas com reativo Vilella (95 ml de álcool etílico, 1 g de ácido pícrico e 3 ml de HCl), com o tempo de imersão de 50 segundos. Para finalizar, as amostras foram lavadas com água, álcool e secas ao ar quente.

As amostras foram examinadas na seção longitudinal à direção de laminação, ao longo da espessura com um microscópio ótico, marca LEICA, equipado com uma câmera digital com resolução de 640 X 480 pixels.

#### 4.5 Ensaios Eletroquímicos

Tendo em vista determinar o teor crítico de cloreto tolerável para assegurar a passivação de cada aço inoxidável *lean* e comparar com o aço inoxidável 410D foram realizados alguns ensaios eletroquímicos.

Para tais ensaios, foram usadas, como eletrodo de trabalho, amostras de aços inoxidáveis *lean* lixadas até granulometria de 1200 mesh logo antes da montagem da célula eletrolítica ( $\sim 0.3 \text{ cm}^2$  de área exposta). Esse procedimento foi feito com objetivo de observar a capacidade de crescimento do filme passivo no meio em questão.

Os ensaios para determinação de teor crítico de cloreto tolerável foram realizados utilizando, como eletrólito, solução de água deionizada e cloreto de sódio (NaCl) de alta pureza (99,5%). Foram preparadas 3 soluções com a concentração de cloreto de sódio variando de 0,1 a 0,6 mol/L (M), como mostra a **Tabela 4.4**. A escolha dessas concentrações busca observar o comportamento das ligas em ambiente agressivo, alta salinidade (0,6 mol/L), até ambiente menos agressivo (0,1 mol/L).

Tabela 4. 4 - Soluções utilizadas como eletrólitos para avaliar níveis de cloreto crítico para a passivação.

Solução	Concentração de NaCl (mol/L)
C1	0,1
C2	0,3
C3	0,6

Uma amostra de cada liga de aço *lean* e do aço 410D foi testada em cada uma das soluções. Os ensaios foram feitos em tréplica.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada uma célula eletroquímica de 250 ml com tampa de proteção [29], a **Figura 4.5** ilustra a montagem da célula. O contra-eletrodo foi de platina e o eletrodo de referência foi de calomelano saturado.

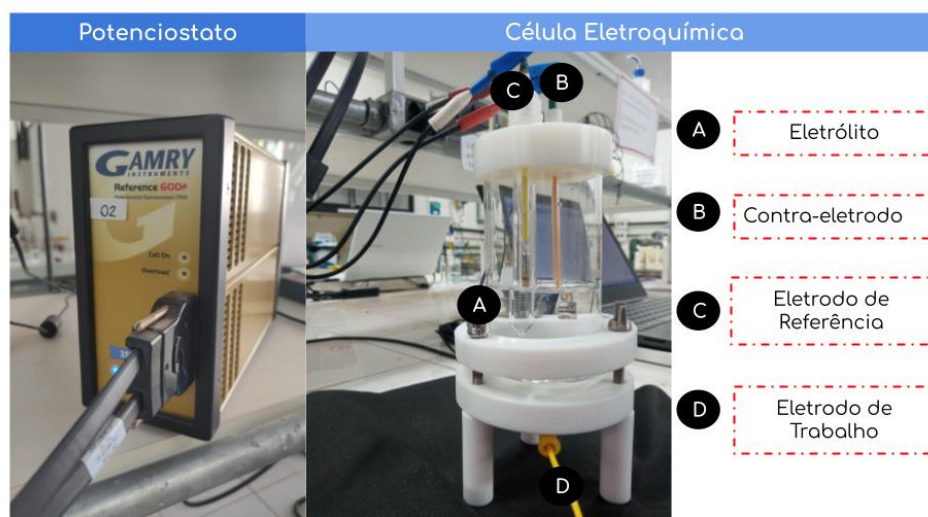


Figura 4. 5 - Montagem da célula eletroquímica e o equipamento potenciostato Gamry 600+ utilizado.

Para a aquisição dos dados, foi empregado o potenciostato Gamry 600+. Os ensaios foram realizados nas soluções anteriormente descritas (0,1M, 0,3M e 0,6M de NaCl) em temperaturas próximas à 25 °C.

Os ensaios de polarização foram precedidos por medidas de potencial de circuito aberto (PCA) efetuadas por 60 minutos. Os ensaios de polarização iniciaram de um potencial de 200 mV abaixo do PCA, em sentido anódico até alcançarem a densidade de corrente de 5 mA/cm<sup>2</sup>, empregando uma velocidade de varredura de 1 mV/s.

Para adequada validação da resistência a corrosão dos materiais, quatro parâmetros foram especialmente analisados, sendo estes:  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$ , patamar de passivação e  $E_{pite}$ .

A passivação será comprovada se houver formação de patamar passivo ao longo da polarização anódica, cuja estabilidade seja de ao menos 500 mV a uma densidade de corrente inferior a 10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>. O volume total de eletrólito foi medido no início e ao final do período de cada teste para verificar a ocorrência de evaporação [29].

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados após 60 minutos em potencial de circuito aberto, com  $\Delta E = 10$  mV<sub>rms</sub>, 10<sup>5</sup> a 10<sup>-2</sup> Hz, 10 pontos por década. Os dados colhidos foram ajustados pelo *software* Biologic Ec-Lab, por meio do qual foram estimados dados semiquantitativos de resistência a polarização, resistência da solução e capacitância.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Cálculos Termodinâmicos

A **Figura 5.1A** apresenta o diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do aço inoxidável 410D com 11,07 %m de Cr, que foi o material de partida para formação das novas ligas (houve uma pequena alteração de composição no aço 410D usado na fusão para 10,57 %Cr, que ainda está dentro da especificação do material).

Pela análise do caminho de solidificação a partir do líquido, a temperatura *liquidus* ocorre a 1512 °C. Logo após, temos a transformação total em ferrita- $\delta$  a 1501 °C, consumindo a última fração de líquido, resultando em um estreito intervalo de solidificação. Assim, a microestrutura ao final da solidificação apresenta-se monofásica.

Na sequência do resfriamento, as demais transformações de fase ocorrem no estado sólido. A transformação de ferrita- $\delta$  para austenita- $\gamma$  tem início na temperatura de 1292 °C e finaliza na temperatura de 1160 °C, essa nova fase se estende até a temperatura de 781 °C. A 60 °C se forma outra fase cúbica de face centrada, entretanto, ela é rica em Ni e Fe, ocorrendo uma segregação do Ni, **Figura 5.1 B**.

A formação da fase ferrita- $\alpha$  a partir da austenita tem início a 840 °C, essa fase é mantida até a temperatura ambiente (25 °C). Entretanto, nem toda a austenita- $\gamma$  se transforma em ferrita- $\alpha$ . O nitreto de cromo, Cr<sub>2</sub>N, (nos diagramas Cr<sub>2</sub>N), é previsto a partir de 810 °C. A coexistência do carboneto M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> também é prevista a partir de 787 °C. A precipitação de nitretos e carbonetos geram diferentes regiões empobrecidas em cromo que podem ser atacadas por meios agressivos e produzir corrosão intergranular. Essa condição é, normalmente, denominada sensitização e pode ocorrer durante processamentos termomecânicos ou por soldagem [24, 25]. Entretanto, a depender das condições termomecânicas, mesmo na presença de carbonetos e nitretos, há suficiente redistribuição de cromo e preservação da resistência à corrosão.

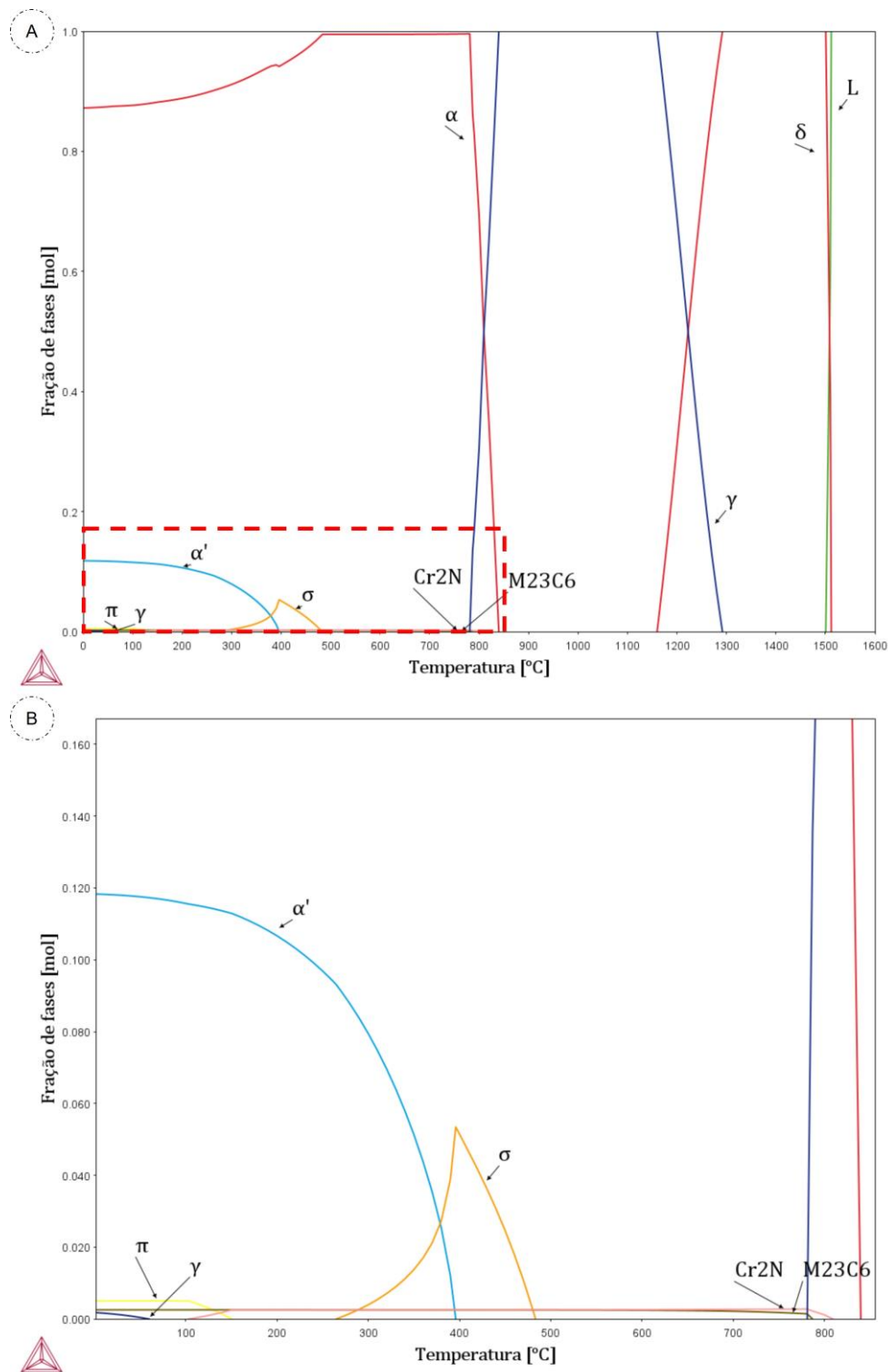


Figura 5. 1 –A) Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do aço 410D; B) Detalhe do Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do aço 410D na região final do resfriamento (retângulo indicado em A).

A formação da fase sigma ( $\sigma$ ) tem início na temperatura de 483,40 °C e, após atingir um máximo, se dissolve totalmente na temperatura de 264,62 °C. É uma fase intermetálica não magnética composta principalmente de ferro e cromo que se forma em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. Esta fase tem como características ser frágil e dura, comprometendo assim a tenacidade e ductilidade do aço [36].

Levando em conta apenas o teor de Cr, não é esperado a precipitação de fase  $\sigma$ ; entretanto, segundo Norström *et al.* [37], o silício tem um efeito de até duas vezes o do cromo na propensão do aço à formação dessa fase. Logo, a combinação desse elemento, mesmo que em baixo teor, pode expandir o campo da fase  $\sigma$  para composições de menor teor de Cr.

O conhecimento prévio das temperaturas de formação das fases deletérias ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , sigma) e o resfriamento adequado a partir da temperatura na qual elas não são estáveis, suprime suas formações, assegurando a microestrutura monofásica ferrítica de interesse.

A fase  $\alpha'$  é formada a 395,91 °C. É resultado da separação de Fe e Cr, devido a esses dois elementos serem imiscíveis em baixas temperaturas. Em um diagrama binário de Fe-Cr essa fase se forma no intervalo de temperatura de 280-500 °C [21].

Outras fases indesejadas também podem precipitar na microestrutura, como a fase  $\pi$ , a partir de 150,73 °C, que é considerada como uma espécie de nitreto por alguns autores [38, 39, 40 *apud* 41], e carbonetos, que assim como as fases sigma,  $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $\alpha'$ , prejudicam as propriedades do aço 410D [41]. Portanto, as ligas devem ter uma microestrutura final livre desses precipitados.

Na microestrutura final, considerando o equilíbrio de fases, obtém-se então majoritariamente ferrita- $\alpha$  e a fase  $\alpha'$  com presença minoritária de austenita- $\gamma$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  e  $\pi$ . Destaca-se que apesar de previstas, salvo a ferrita- $\alpha$ , as demais fases normalmente não são encontradas na microestrutura final, já que suas formações são inibidas por questões cinéticas.

Os cálculos do Thermocalc ® para os aços *lean* com cromo entre 9 e 11 %m. resultaram em diagramas de fração de fase em equilíbrio bastante semelhantes ao mostrado acima para o aço 410D. As **Figuras 5.2, 5.3 e 5.4** apresenta esses diagramas. A microestrutura final de solidificação em equilíbrio é majoritariamente de ferrita- $\alpha$  com pequenas frações de  $\alpha'$ ,  $M_{23}C_6$  e  $\pi$ .

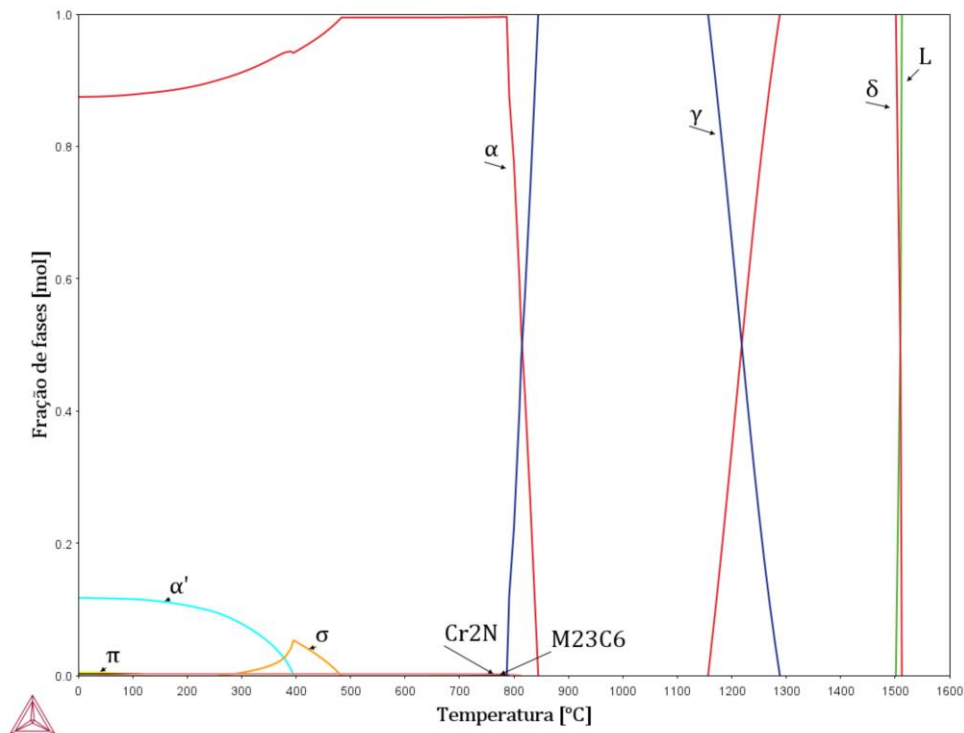


Figura 5. 2 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga com 11 %m. de Cr.

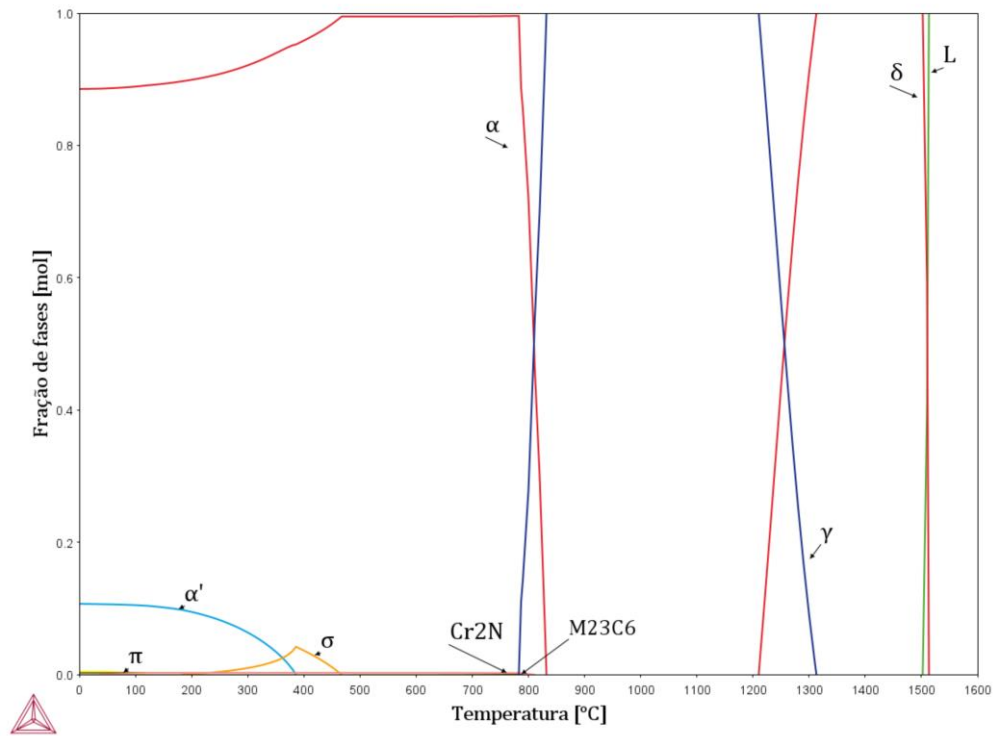


Figura 5. 3 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga com 10 %m. de Cr.

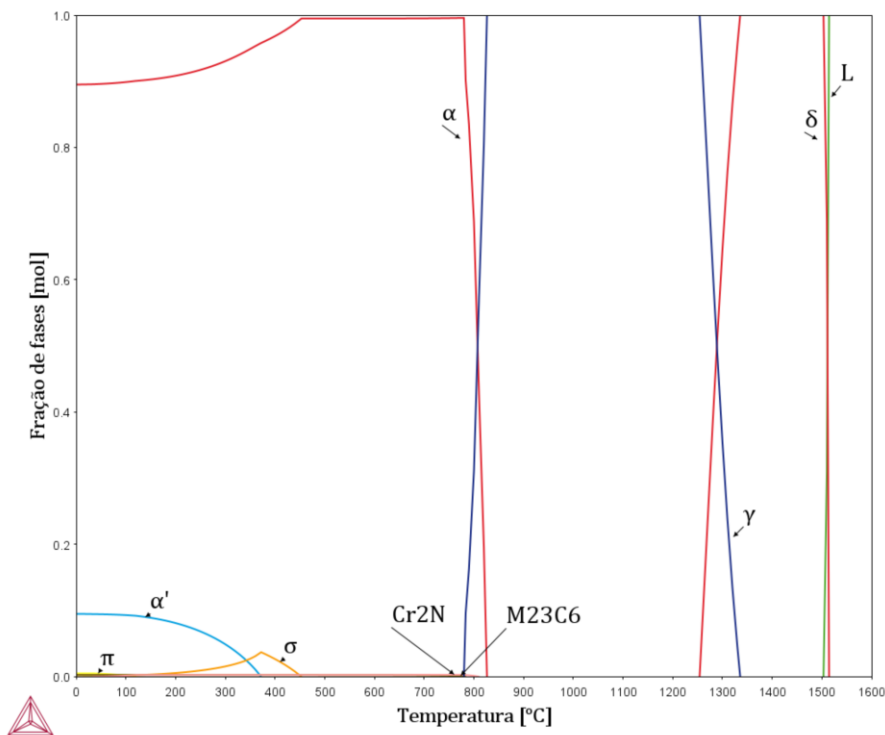


Figura 5. 4 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga com 9 %m. de Cr.

As **Figuras 5.5, 5.6 e 5.7** apresentam os diagramas de fração de fases *versus* temperatura das ligas com 8 %m., 7 %m. e 6 %m. de Cr. O caminho de solidificação e resfriamento dessas ligas apresenta algumas diferenças em relação às ligas descritas anteriormente. Há a formação do carboneto  $M_7C_3$ , fase que não aparece nas ligas anteriores. Além disso, na liga com 7 %m. e 6 %m. de Cr ocorre uma segunda fase cúbica de face centrada rica em cromo e nitrogênio,  $\gamma'$ , em temperatura próxima à de formação do nitreto de cromo.

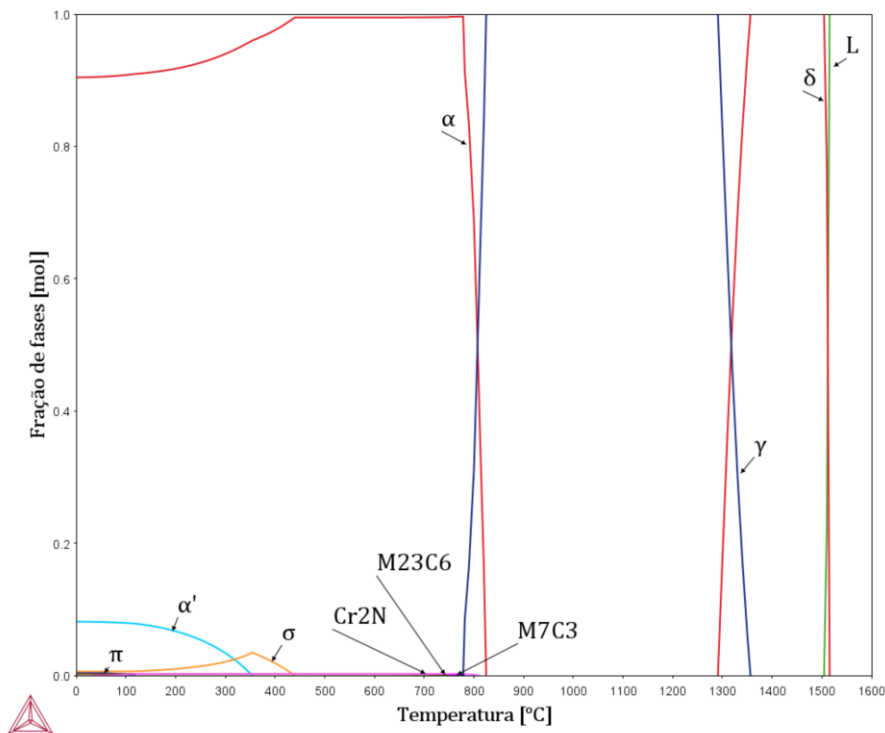


Figura 5. 5 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga com 8 %m. de Cr.

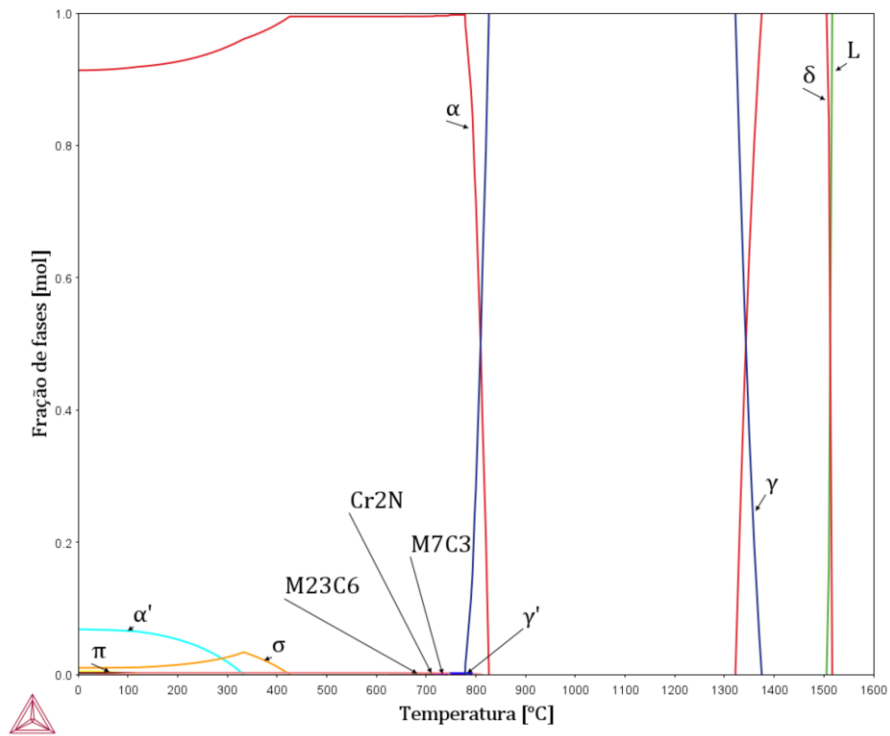


Figura 5. 6 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga com 7 %m. de Cr.

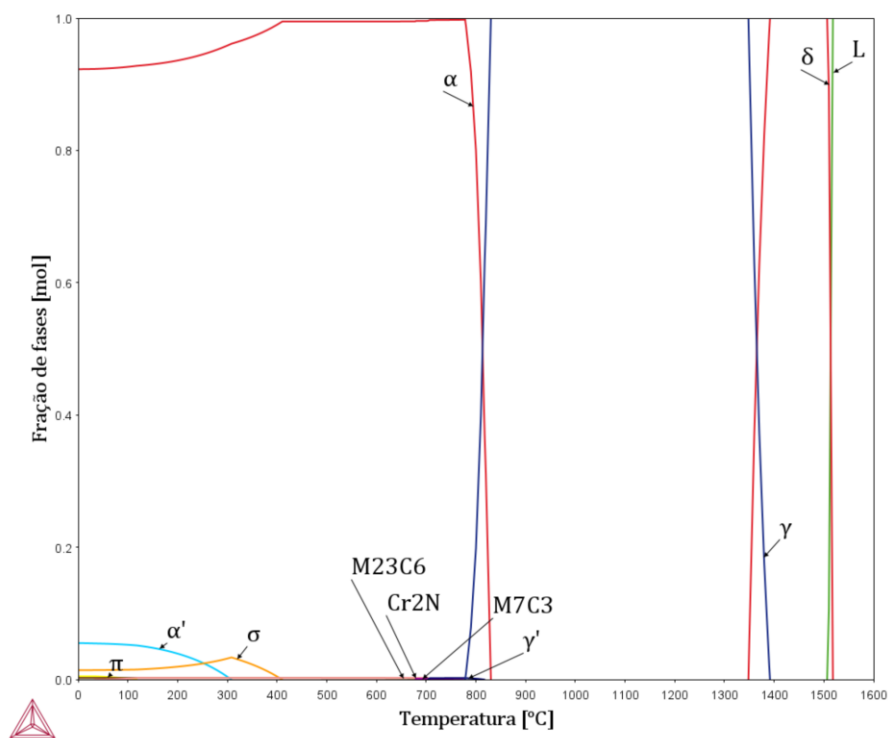


Figura 5. 7 - Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga com 6 %m d.e Cr.

As diferenças entre os caminhos de solidificação das ligas estão apresentadas nas **Figuras 5.8 a 5.12** que indicam os intervalos de solidificação no equilíbrio, de transformação ferrita- $\delta$  para austenita- $\gamma$ , de austenita- $\gamma$  monofásica, de transformação austenita- $\gamma$  para ferrita- $\alpha$ , formação da fase  $\sigma$  e as temperaturas iniciais de precipitação das fases deletérias, respectivamente.

O intervalo de transformação sólido-líquido aumentou discretamente à medida que o teor de Cr diminuiu nas ligas, como pode ser visto na **Figura 5.8**, mas abriu uma diferença muito pequena entre elas.

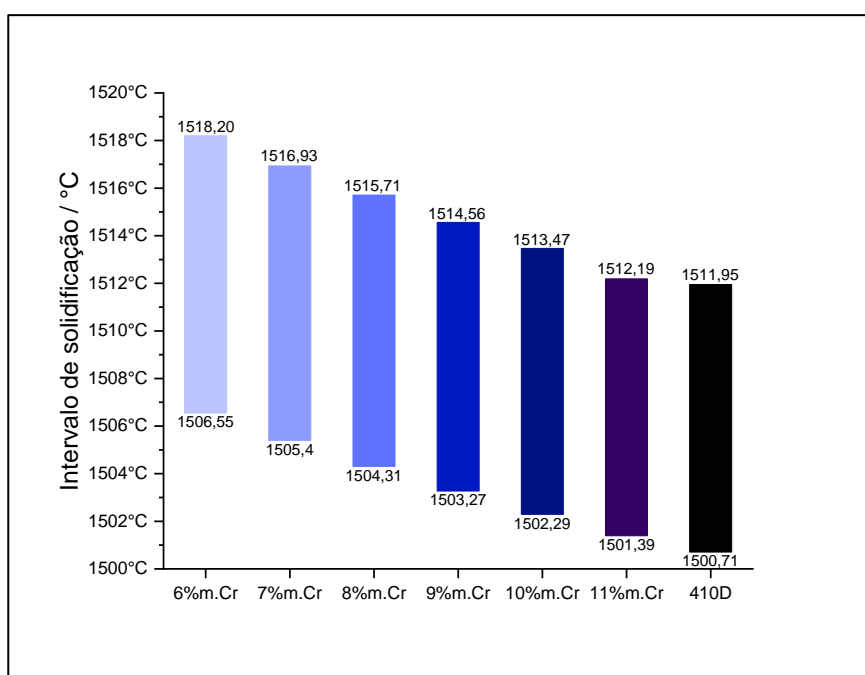


Figura 5. 8 - Gráfico de colunas ilustrando o intervalo de início e fim de solidificação das ligas analisadas.

O intervalo da transformação ferrita- $\delta$  para austenita- $\gamma$  diminui à medida que se reduz o teor de Cr das ligas, vide **Figura 5.9**.

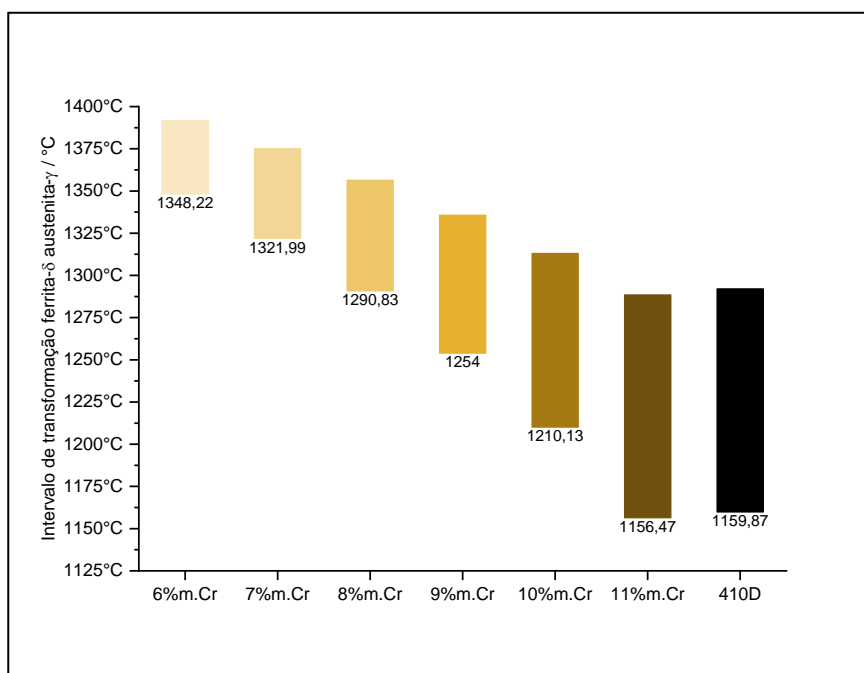


Figura 5. 9 - Gráfico de colunas ilustrando o intervalo de início e fim da formação de austenita- $\gamma$  a partir da ferrita- $\delta$  das ligas analisadas.

O campo de austenita- $\gamma$  monofásica diminui com o aumento de cromo, **Figura 5.10**, já que esse elemento é ferritizante [3, 5]. O tamanho desse campo afeta a possibilidade de temperar o material, de forma que quanto menos cromo, mais fácil é para temperar.

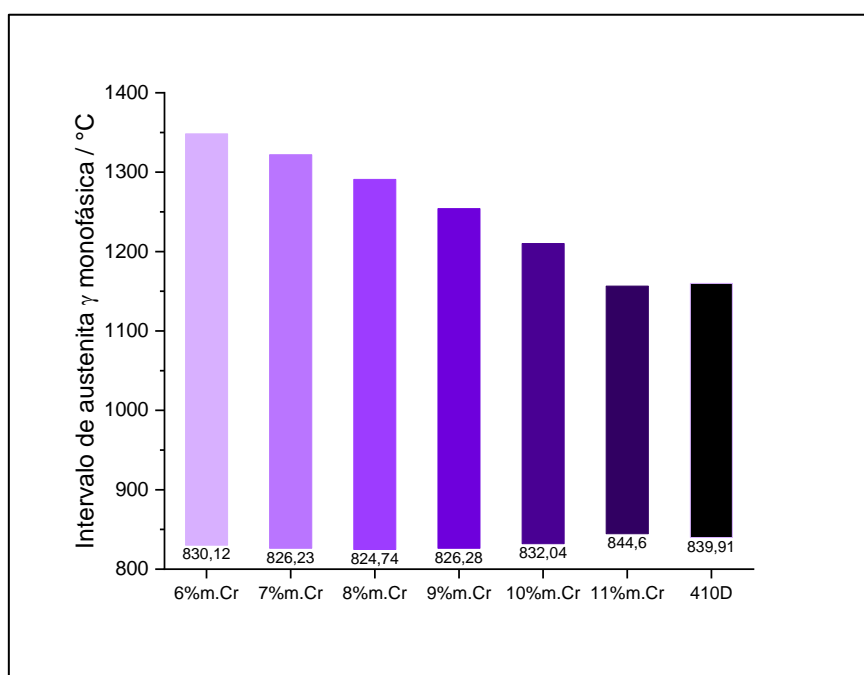


Figura 5. 10 – Gráfico de colunas ilustrando o intervalo de austenita- $\gamma$  monofásica em cada liga.

Assim como o seu campo monofásico, o campo da austenita- $\gamma$  aumenta a sua área à medida que o teor de Cr reduz, se estendendo até 778,58°C na liga com menor teor de Cr, **Figura 5.11**.

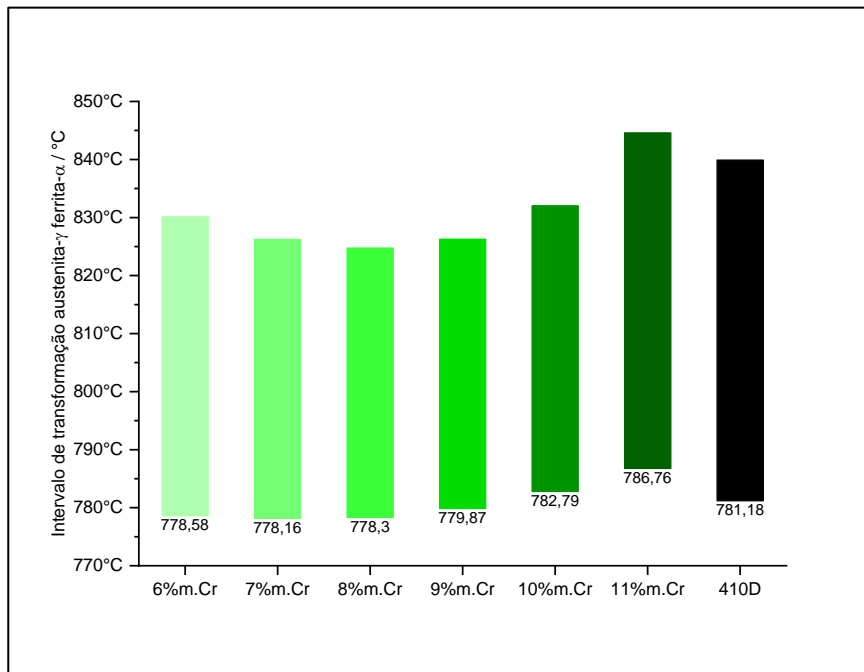


Figura 5. 11 - Gráfico de colunas ilustrando o intervalo de início e fim da formação de ferrita- $\alpha$  a partir da austenita- $\gamma$  das ligas analisadas.

Com a diminuição do teor de cromo, o campo de estabilidade da fase  $\sigma$  se amplia, estendendo-se até a temperatura ambiente nas ligas com 9 %m. Cr ou menos, **Figura 5.12**. Sendo a fase  $\sigma$  comumente deletéria, a extensão do seu domínio de estabilidade até temperatura ambiente pode representar riscos de aumento de fragilidade e perda de resistência à corrosão. Geralmente a formação de fase  $\sigma$  é suprimida durante o resfriamento, sendo ela formada quando o material é exposto na temperatura na qual ela é estável durante tempo suficiente para sua formação.

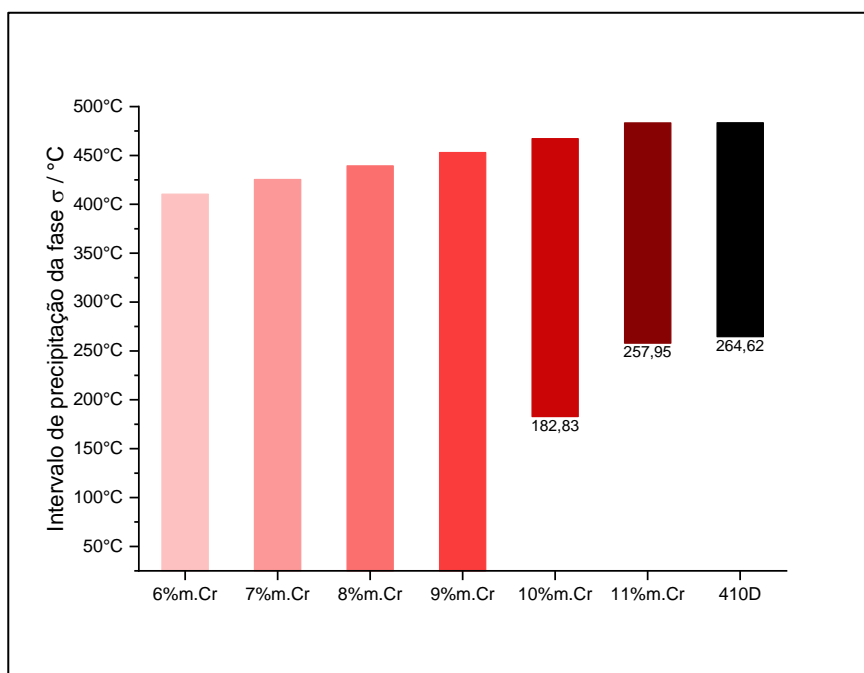


Figura 5. 12 - Gráfico de colunas ilustrando a janela de precipitação da fase  $\sigma$  das ligas analisadas.

A temperatura de início de precipitação de fases deletérias é similar para as ligas com 8 %m. Cr ou mais. Nas ligas com 6 e 7% m. Cr formam-se outros carbonetos e nitretos que alteram as temperaturas de início de formação das fases, **Figura 5.13**.

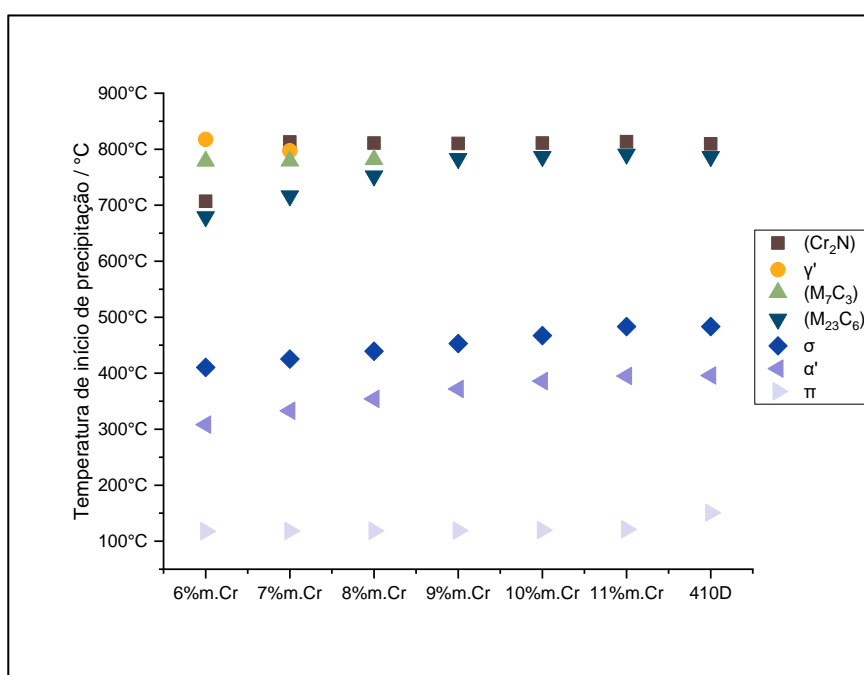


Figura 5. 13 - Mudança da temperatura de precipitação das fases deletérias para cada liga analisada.

A **Tabela 5.1** apresenta as fases presentes ao término do resfriamento a temperatura ambiente, de 25°C, para cada uma das ligas estudadas.

Tabela 5. 1 - Fases resultantes da solidificação em equilíbrio para cada liga.

Liga	Fração de Cada Fase Presente à Temperatura Ambiente (25°C)					
	ferrita- $\alpha$	$\alpha'$	austenita- $\gamma$	$M_{23}C_6$	$\sigma$	$\pi$
<b>410D</b>	0,87287	0,11810	0,00141	0,00255	-	0,00507
<b>11 %m. Cr</b>	0,87511	0,11727	-	0,00255	-	0,00507
<b>10 %m. Cr</b>	0,88556	0,10682	-	0,00255	-	0,00507
<b>9 %m. Cr</b>	0,89533	0,09470	-	0,00255	0,00234	0,00508
<b>8 %m. Cr</b>	0,90454	0,08148	-	0,00255	0,00634	0,00508
<b>7 %m. Cr</b>	0,91374	0,06827	-	0,00256	0,01035	0,00509
<b>6 %m. Cr</b>	0,92298	0,05502	-	0,00256	0,01436	0,00509

Com a análise dos gráficos anteriores é possível observar que o intervalo de solidificação no equilíbrio é pequeno para todas as composições e aumenta ligeiramente com a diminuição do teor de Cr nas ligas. Entretanto, para o aço 410D com teor de Cr de 11,07%*m.* o intervalo é ligeiramente maior que o da liga de 11%*m.* de Cr devido às pequenas diferenças nas composições químicas.

As **Figuras 5.14 a 5.16** apresentam as curvas de solidificação fora do equilíbrio, segundo o modelo de solidificação de Scheil para o aço 410D e as ligas de teor de 11 %*m.* de Cr e 6 %*m.* de Cr. A linha pontilhada indica a solidificação no equilíbrio, enquanto as linhas contínuas e coloridas indicam a solidificação segundo Scheil e as fases presentes até o fim da transformação. Na solidificação fora do equilíbrio, o intervalo de solidificação do aço 410D é 18 K, menor que o da liga de 11 %*m.* de Cr, **Tabela 5.2**. Já para as ligas de aço inoxidável *lean* o intervalo diminui de 3 a 1 K, com a redução do teor de Cr. Além disso, a solidificação acontece na sequência  $L \rightarrow$  fase  $\delta$  no equilíbrio, e  $L \rightarrow L + \delta \rightarrow L +$  austenita- $\gamma$  fora do equilíbrio.

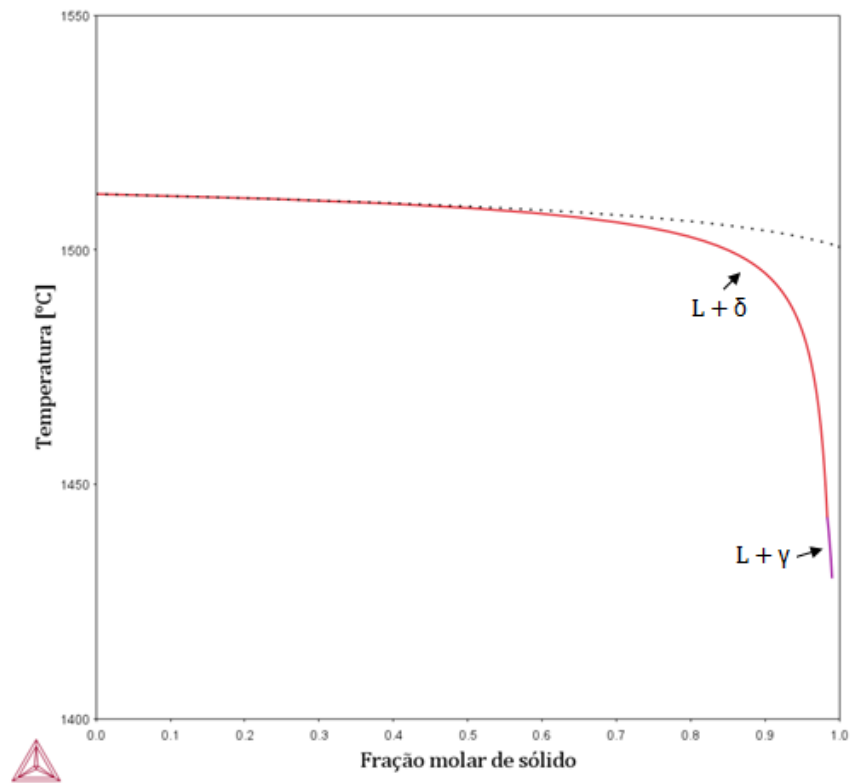


Figura 5. 14 - Curva de solidificação de Scheil para o aço 410D.

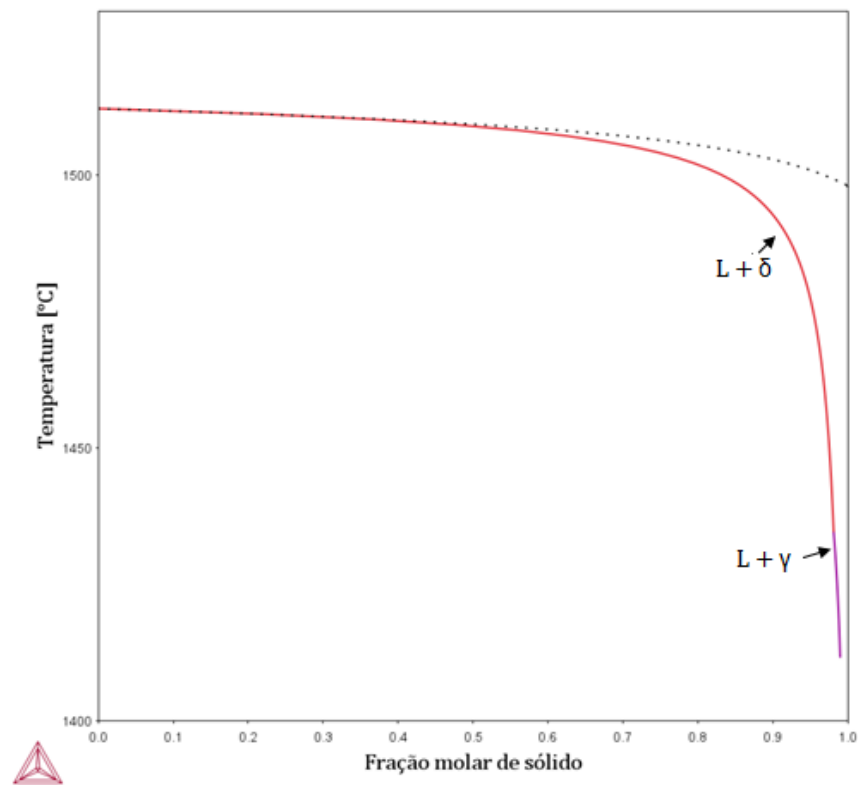


Figura 5. 15 - Curva de solidificação de Scheil para a liga de 11 %m. de Cr.

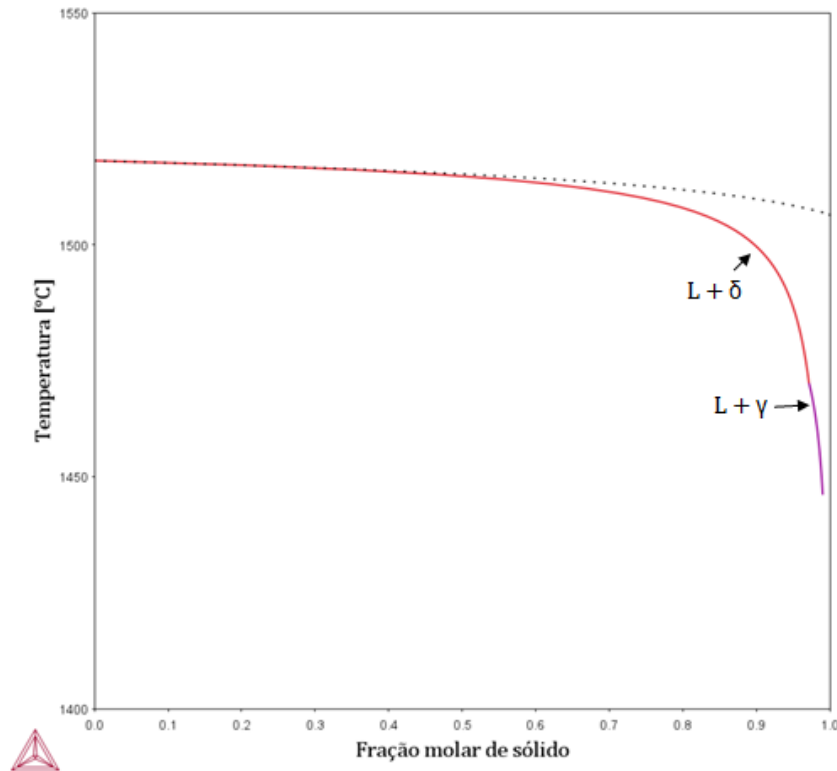


Figura 5. 16 - Curva de solidificação de Scheil para a liga de 6 %m. de Cr.

Tabela 5. 2 - Temperaturas das curvas de solidificação por Scheil.

LIGA	Solidificação por Scheil (Fora do Equilíbrio);		
	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Intervalo (K)
<b>410D</b>	1511,95	1430,09	81,86
<b>11 %m. Cr</b>	1512,19	1411,65	100,54
<b>10 %m. Cr</b>	1513,47	1434,80	78,67
<b>9 %m. Cr</b>	1514,56	1438,57	75,99
<b>8 %m. Cr</b>	1515,71	1442,11	73,60
<b>7 %m. Cr</b>	1516,93	1444,32	72,61
<b>6 %m. Cr</b>	1518,20	1446,28	71,92

A **Figura 5.17** apresenta a isopleta calculada para o aço inoxidável *lean* em função da variação do teor de cromo de 6 a 11 %m. de Cr. Os elementos C, Ni, Si, N e Mn foram mantidos constantes.

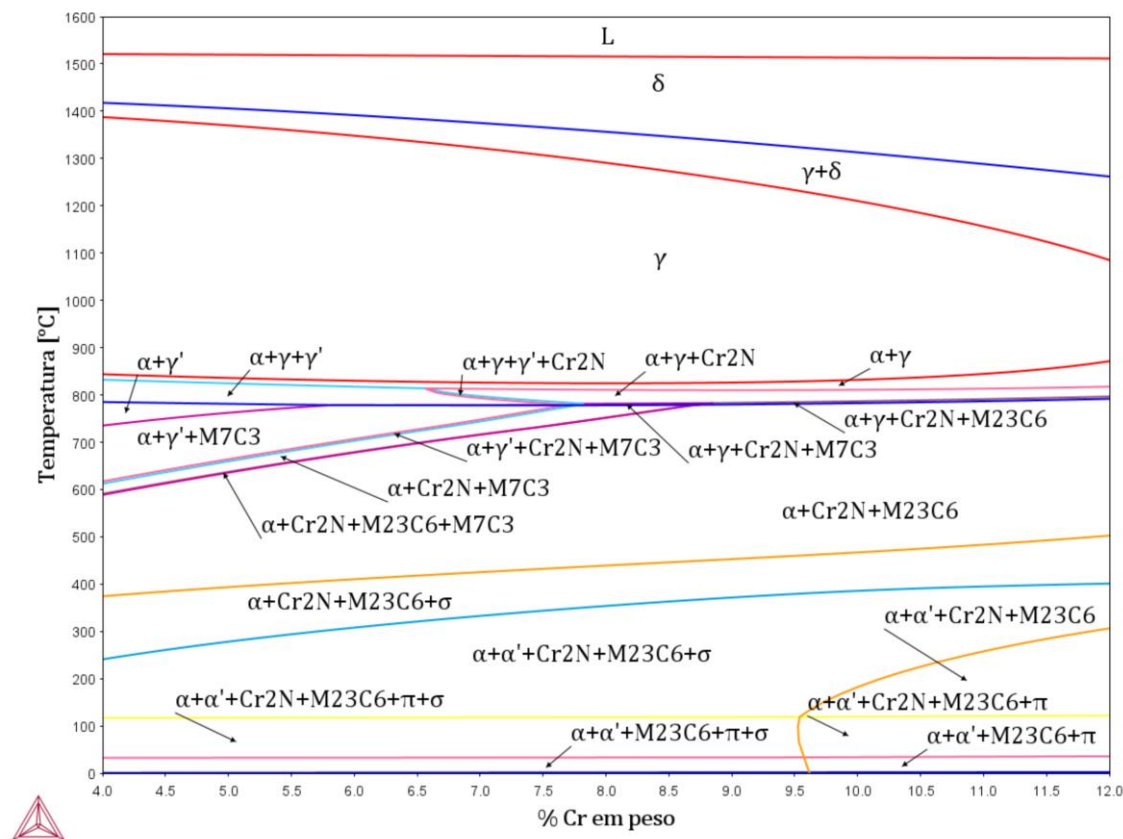


Figura 5. 17 - Isopleta em função do teor de Cr e Fe. Os elementos C, Ni, Si, N e Mn permaneceram constantes.

Analisando a isopleta obtemos os caminhos de solidificação destas ligas que apresentam a seguinte formação: a primeira fase a ser formada é a ferrita- $\delta$ , portanto, após o final da solidificação a microestrutura é monofásica. Logo após, as transformações de fases acontecem no estado sólido, vindo em seguida a fase austenita- $\gamma$  e posteriormente há a formação da ferrita- $\alpha$ .

É válido ressaltar que o potencial de formação de martensita é acentuado para as ligas de menor teor de Cr, 6 a 8 %m., em um resfriamento fora do equilíbrio, pois o intervalo de austenita- $\gamma$  é maior para essas ligas.

As ligas com 11 %m. de Cr, 10 %m. de Cr e 9 %m. de Cr são bem semelhantes, diferindo apenas em relação a fase sigma que para a liga de 9 %m. de Cr fica estável até a temperatura ambiente (25 °C).

Abaixo do teor de 8 %m. de Cr há formação do carboneto  $M_7C_3$ . A precipitação do carboneto  $M_{23}C_6$  ocorre em todas as ligas e a sua temperatura de formação diminui com a redução do teor de cromo.

A precipitação de  $Cr_2N$  ocorre entre 809 °C e 813 °C para todas as composições, exceto para de 6 %m. de Cr que precipita a 707 °C.

Nota-se que para os teores de 6 e 7 %m. de Cr há a formação de uma pequena fração de outra fase cúbica de face centrada ( $\gamma'$ ) rica em cromo e nitrogênio. Essa fase ocorre em campos vizinhos, antes ou depois, ao nitreto de Cr e se forma antes do término da transformação de austenita- $\gamma$  em ferrita- $\alpha$ . Segundo Shankar *et al.* [42] essa fase se forma devido à afinidade desses dois elementos, Cr e N.

Além disso, observa-se que a temperatura de formação da fase  $\alpha'$  diminui com o decréscimo do teor de cromo na liga. A fase  $\sigma$  e  $\pi$  precipita em baixas temperaturas e à medida que o teor de Cr decresce a sua temperatura de formação diminui. Porém, para teores de 6 a 10 %m. de Cr, pode se considerar que a temperatura de formação da fase  $\pi$  se manteve constante, com pequenas variações. Sendo tais fases formadas a baixas temperaturas, sua cinética de formação é normalmente lenta para aços inoxidáveis convencionais.

Nota-se também que a fase  $\sigma$  se mantém estável no fim do resfriamento das ligas de teor 6 a 9 %m. de Cr, a fração formada aumenta ligeiramente, como mostra a **Tabela 5.1**. A fração de fase  $\alpha'$  diminui o que possivelmente justificaria a fase  $\sigma$  se estender por um campo de temperatura mais baixa. Como mencionado anteriormente, a cinética de formação de tais fases estáveis a baixas temperaturas é lenta, não apresentando grandes riscos, quando os aços são empregados em temperaturas convencionais (< 100 °C).

## 5.2 Microscopia ótica

As **Figura 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21** mostram imagens das microestruturas das amostras no estado bruto de fusão. Todas as ligas apresentaram predominante microestrutura martensítica. Essa fase característica diminui com

o aumento de cromo, sendo que o aço 410D foi o que menos apresentou, algo esperado segundo os resultados do Thermocalc®, já que o campo austenítico se contrai com o aumento de Cr. A presença de grãos grosseiros se justifica pelo resfriamento acelerado com água. Há pouca presença de microporosidade e as amostras com menos cromo ficaram mais atacadas.

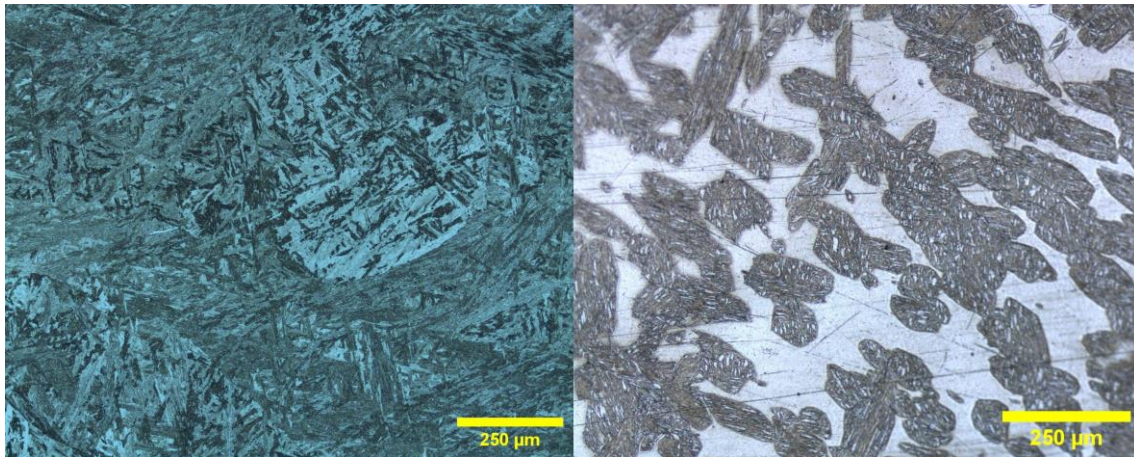


Figura 5. 18 - Microscopia ótica das ligas 6 %m. Cr (à esquerda) e 11 %m. Cr. (à direita) após fundidas e antes do tratamento termomecânico.

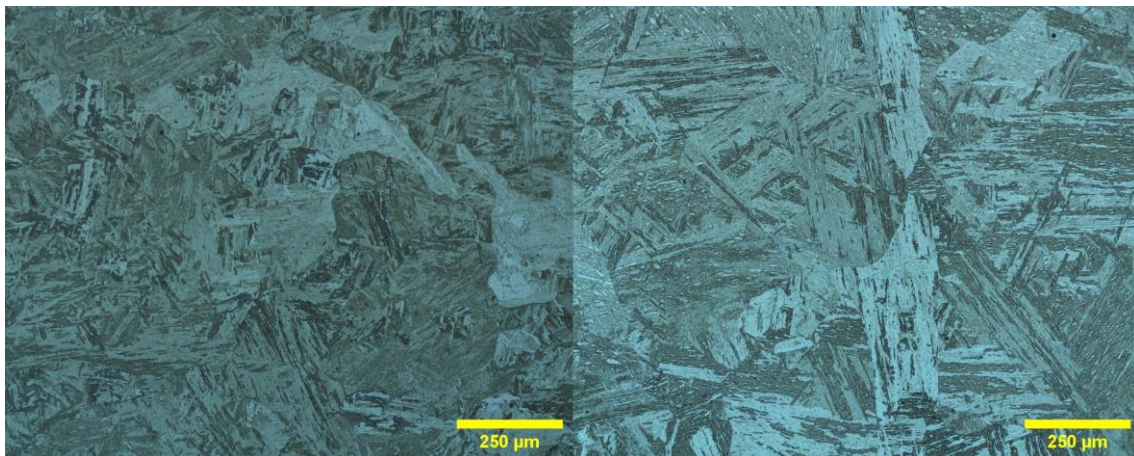


Figura 5. 19 - Microscopia ótica das ligas 7 %m. Cr (à esquerda) e 8 %m. Cr. (à direita) após fundidas e antes do tratamento termomecânico.

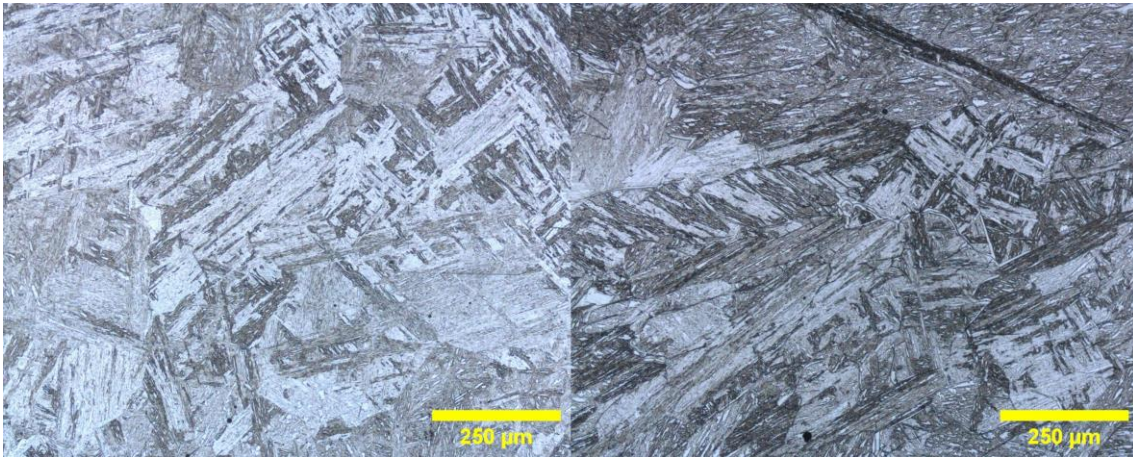


Figura 5. 20 - Microscopia ótica das ligas 9 %m. Cr (à esquerda) e 10 %m. Cr. (à direita) após fundidas e antes do tratamento termomecânico.

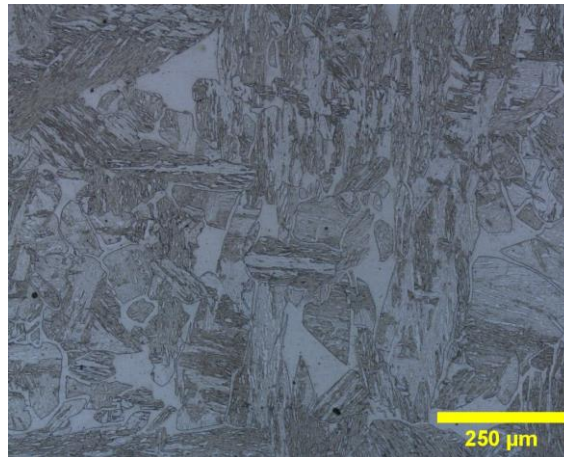


Figura 5. 21 - Microscopia ótica do aço 410D após fundido e antes do tratamento termomecânico.

A análise química realizada após a laminação a quente mostrou que a composição das ligas após esse processo térmico manteve-se constante, sendo pequenas diferenças observadas dentro da incerteza da medida, vide **Tabela 5.3.**

Tabela 5. 3 - Composição das ligas após laminação a quente.

Corrida		Ligas					
Aço	6% m Cr	7% m Cr	8% m Cr	9% m Cr	10% m Cr	11% m Cr	410D
Elemento							
C	0.0186	0.0159	0.014	0.0257	0.0106	0.0095	0.0091

Mn	0.435	0.4514	0.4841	0.4953	0.539	0.5421	0.5182
Si	0.2686	0.3113	0.3567	0.4008	0.4646	0.4869	0.4604
<b>Cr</b>	<b>6.0646</b>	<b>6.7015</b>	<b>7.8389</b>	<b>8.8515</b>	<b>9.9048</b>	<b>10.9308</b>	<b>10.338</b>
Ni	0.133	0.1474	0.1646	0.1828	0.2041	0.2114	0.2139
N [ppm]	132	150	131	146	163	184	162
Fe	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.

As **Figuras 5.22 a 5.25** a seguir mostram a microestrutura após o tratamento termomecânico. Pode-se observar que após o recozimento as ligas recrystalizaram, garantindo uma microestrutura ferrítica livre da martensita.

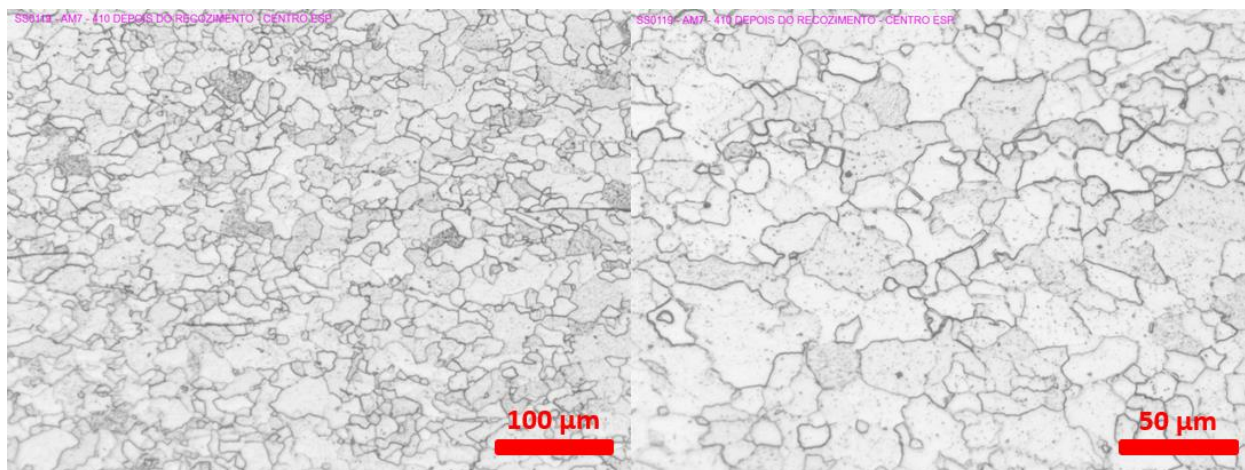


Figura 5. 22 - Metalografia do aço 410D depois do recozimento.

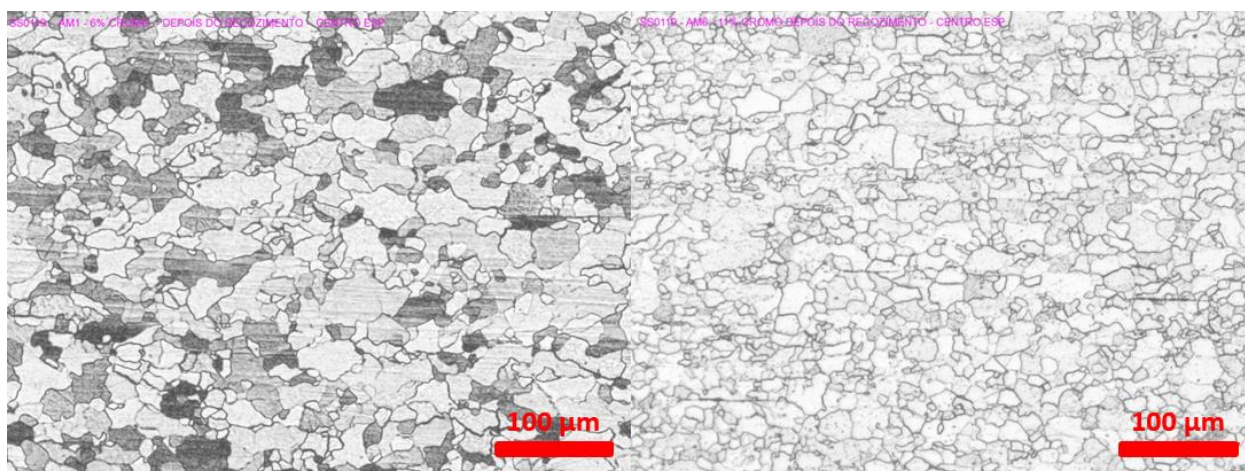


Figura 5. 23 - Metalografia das ligas de 6 %m. Cr (à esquerda) e 11% m. Cr (à direita).

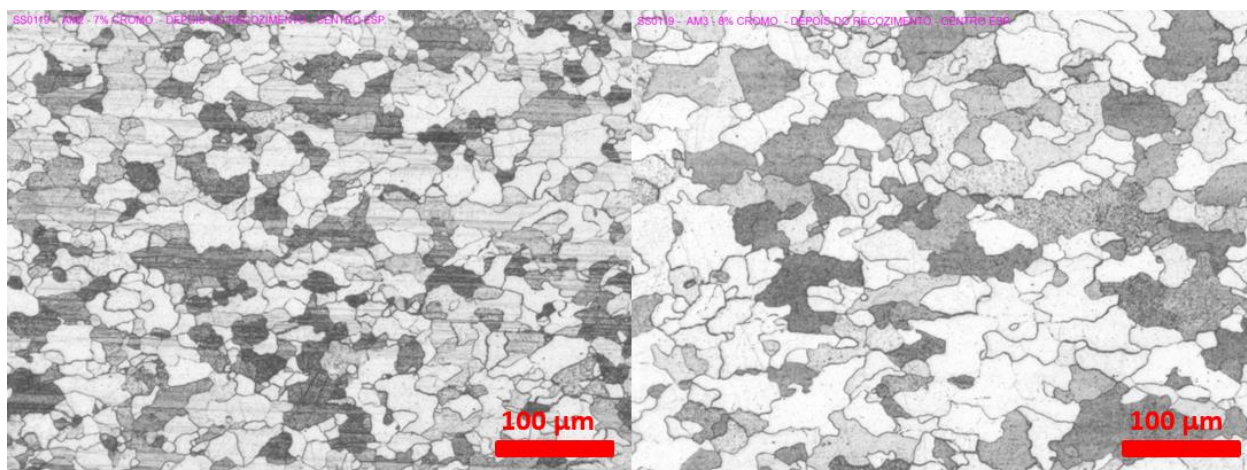


Figura 5. 24 - Metalografia das ligas de 7%*m.* Cr (à esquerda) e 8%*m.* Cr (à direita).

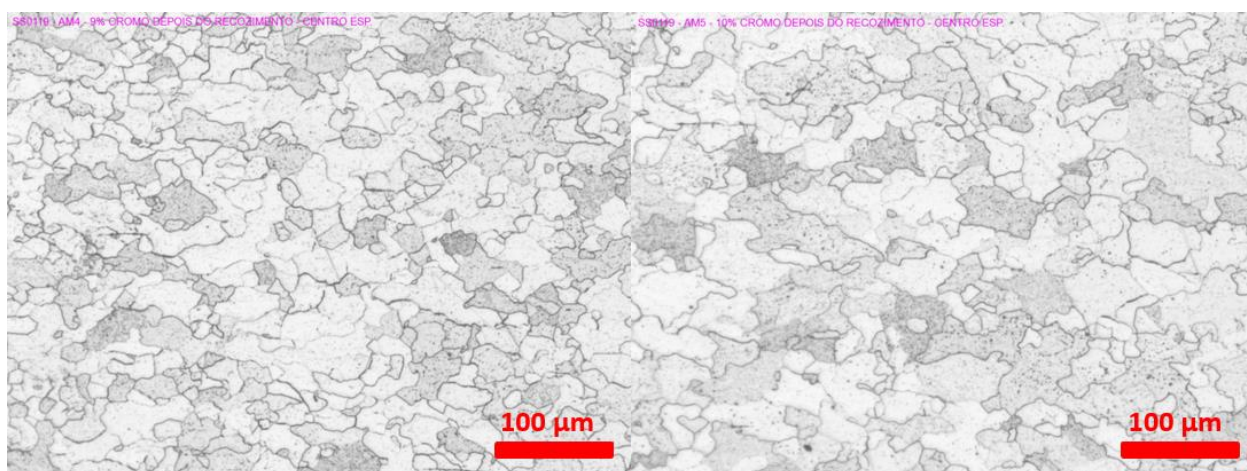


Figura 5. 25 - Metalografia das ligas de 9%*m.* Cr (à esquerda) e 10%*m.* Cr (à direita).

As ligas de 6 a 8 %*m.* Cr apresentaram uma tonalidade mais escura em relação às ligas de 9 a 11 %*m.* Cr e ao aço 410D. Isso pode ser devido a elas terem uma composição mais parecida com um aço carbono, então é provável que o ataque de Villela não seja o ideal para as ligas com teor de cromo mais baixo. Além disso, elas apresentaram grãos com variação média de tamanho de 7,78 µm a 9,09 µm como é apresentado na **Tabela 5.4**. Essa alteração não mostrou correlação com a concentração de Cr nas ligas, pois o aço de 6 %*m.* de Cr e o 410D têm tamanho médio de grão muito próximo e os aços de 10 e 11 %*m.* de Cr têm tamanho médio com maior diferença, por exemplo.

Tabela 5. 4 - Tamanho médio de grão das amostras após recozimento determinado pelo método do intercepto.

Liga	Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )	Desvio padrão ( $\mu\text{m}$ )	Mínimo ( $\mu\text{m}$ )	Máximo ( $\mu\text{m}$ )
6 %m. Cr	8,73	0,13	8,52	8,92
7 %m. Cr	8,45	0,28	7,96	8,81
8 %m. Cr	7,80	0,17	7,58	8,07
9 %m. Cr	8,27	0,27	7,86	8,73
10 %m. Cr	7,78	0,28	7,20	8,02
11 %m. Cr	9,09	0,40	8,52	9,81
410D	8,75	0,29	8,43	9,10

### 5.3 Polarização Potenciodinâmica

A **Figura 5.26** apresenta as curvas de polarização linear de todas as ligas na solução de 0,1 M de NaCl. Apesar de terem sido realizados pelo menos três ensaios para cada amostra, na construção dos gráficos utilizou-se as curvas intermediárias. Isso também é válido para as curvas referentes às soluções de 0,3 M e 0,6 M de NaCl.

Nessa condição as ligas que apresentaram um patamar de passivação foram as de 9 %m. Cr, 10 %m. Cr, 11 %m. Cr e 410D. Com o aumento do teor de cromo as curvas se deslocaram para a direita e para baixo, ou seja, apresentam potenciais mais positivos e menor densidade de corrente. Comportamento diferente dos resultados das **Figuras 3.10 a 3.12** [11, 26 e 27], em que as curvas de polarização se descolam para a esquerda e para baixo com o aumento de cromo. Essa distinção se dá pela diferença do eletrólito ensaiado, NaCl nesse trabalho e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nos outros.

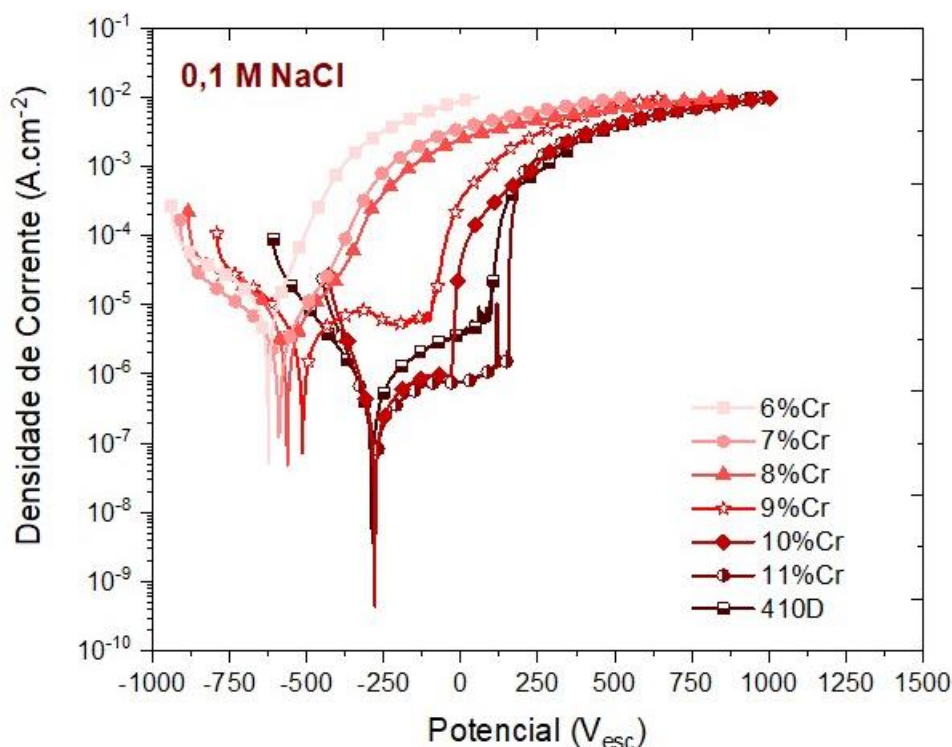


Figura 5. 26 - Curvas de polarização linear em solução de 0,1 M de NaCl em temperatura ambiente (25 °C) das sete ligas analisadas.

As quatro ligas que se passivaram na condição de 0,1 M de NaCl apresentaram diferentes patamares de passivação. A liga de 9 %m. de Cr apresentou patamar passivo em apenas uma repetição e ele formou uma oscilação em formato de corcova antes do seu rompimento. Essa instabilidade pode indicar que a condição ensaiada já é próxima ou superior ao limite de passivação do material [26]. A liga de 10 %m. de Cr apresentou patamar menor em extensão e sem a presença de pites metaestáveis, se sobrepondo inicialmente ao patamar da liga de 11 %m. de Cr. Esta última liga e o 410D apresentaram os patamares mais extensos e com a presença de pites metaestáveis, ou seja, capacidade de repassivação do material antes do rompimento da região de passivação [4, 13].

A **Tabela 5.5** apresenta os valores de  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$  e  $E_{pite}$  para a condição de 0,1 M de NaCl.

Tabela 5. 5 - Valores de  $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$  e  $E_{pite}$  retirados das curvas de polarização na solução de 0,1 M de NaCl.

Liga	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$E_{corr}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$E_{pite}$ (mV <sub>ECS</sub> )
------	---	---------------------------------	---------------------------------

<b>6 %m. Cr</b>	4 ± 3	-686 ± 128	Não passiva
<b>7 %m. Cr</b>	3 ± 2	-514 ± 120	Não passiva
<b>8 %m. Cr</b>	6 ± 3	-565 ± 14	Não passiva
<b>9 %m. Cr</b>	3 ± 1	-499 ± 48	-120,14 (só uma repetição passivou)
<b>10 %m. Cr</b>	0,22 ± 0,02	-248 ± 45	-1,37 ± 50
<b>11 %m. Cr</b>	0,21 ± 0,09	-240 ± 37	141,04 ± 35
<b>410D</b>	0,6 ± 0,4	-303 ± 65	127,25 ± 82

O  $E_{pite}$  aumenta gradativamente com aumento do teor de cromo apresentando o maior valor na liga de 11 %m. Cr. O valor de  $E_{corr}$  também aumenta, sendo possível observar que entre a liga de 9 %m. Cr e de 10 %m. Cr há um salto no valor comparado à sequência anterior e posterior.

Para a condição de eletrólito com 0,3 M de NaCl as curvas formadas são as apresentadas na **Figura 5. 27**. Nessa condição a liga com 9 %m. Cr não se passivou em nenhuma das repetições. Mas as ligas de 10 e 11 %m. de Cr e o aço 410D continuaram apresentando patamar passivo. Pode-se observar dois agrupamentos nessa condição: as curvas das ligas com cromo entre 6 e 9 %m. à esquerda, na região de potenciais mais baixos e correntes mais altas, e as curvas das ligas de 10 e 11 %m. Cr e o 410D, à direita, na região de potenciais mais altos e correntes mais baixas.

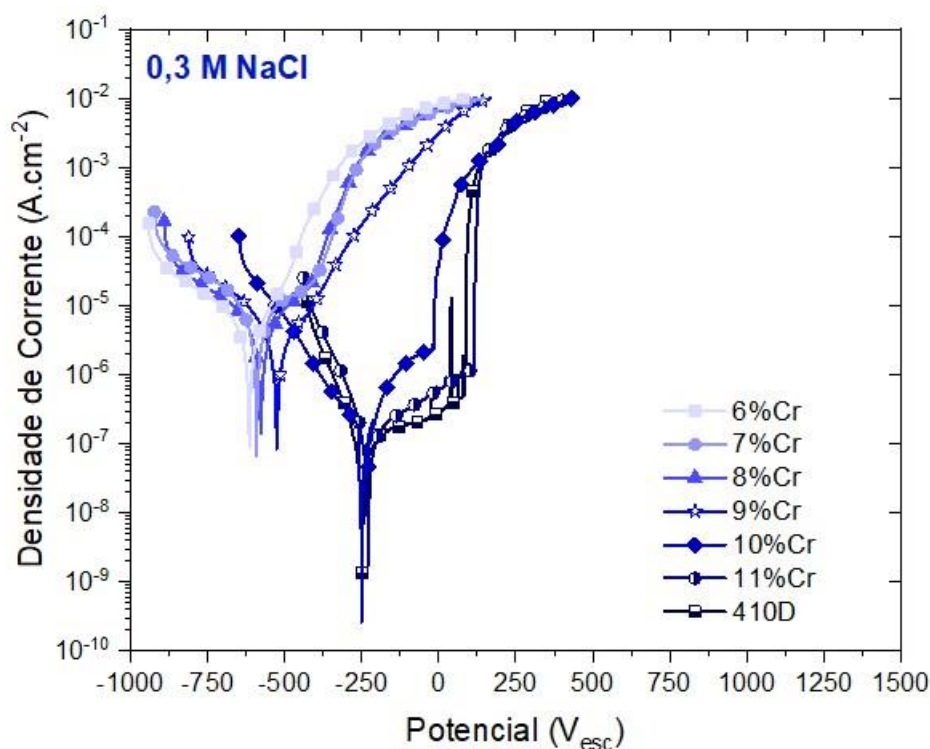


Figura 5. 27 - Curvas de polarização linear em solução de 0,3 M de NaCl em temperatura ambiente (25 °C) das sete ligas analisadas.

Os patamares passivos formados aqui também são diferentes dos anteriores: menos extensos. Resultado similar ao encontrado por Wahab *et al.* [35] e esperado já que, com o aumento da severidade do meio, é dificultada a formação e manutenção do patamar e de um possível filme passivo.

A **Tabela 5.6** apresenta os valores de  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$  e  $E_{pite}$  para a condição de 0,3 M de NaCl.

O potencial de corrosão aumenta com o aumento de cromo, assim como o potencial de pite. Diferente da condição de 0,1 M de NaCl, há um aumento gradativo desses dois potenciais. Na condição de 10 %m. Cr, entretanto, observa-se um desvio padrão percentualmente alto, valor que pode estar relacionado o aumento da severidade do meio.

Tabela 5. 6 - Valores de  $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$  e  $E_{pite}$  retirados das curvas de polarização na solução de 0,3 M de NaCl.

Liga	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$E_{corr}$ (mVECS)	$E_{pite}$ (mVECS)
6%m. Cr	4 $\pm$ 2	-667 $\pm$ 126	Não passiva
7%m. Cr	6 $\pm$ 2	-591 $\pm$ 1	Não passiva
8%m. Cr	5 $\pm$ 3	-651 $\pm$ 119	Não passiva
9%m. Cr	7 $\pm$ 1	-551 $\pm$ 25	Não passiva
10%m. Cr	0,43 $\pm$ 0,41	-407 $\pm$ 236	-122,52 $\pm$ 176
11%m. Cr	0,89 $\pm$ 1,22	-321 $\pm$ 131	86,32 $\pm$ 42
410D	0,5 $\pm$ 0,4	-306 $\pm$ 68	-23,71 $\pm$ 153

A última condição testada e mais severa foi a de 0,6 M de NaCl. As curvas de polarização para essa solução são apresentadas na **Figura 5.28**. Nesse meio as ligas que apresentaram patamar de passivação foram o aço 410D, e as composições com 10 e 11 %m. Cr. Entretanto o patamar passivo da liga 10 %m. Cr mostra um pequeno pico no seu meio, indicando a possível presença de um pite metaestável, além dessa curva estar bastante deslocada para a esquerda em direção a menores valores de potencial.

Assim, as curvas das ligas com até 9 %m. Cr estão agrupadas e deslocadas para à esquerda, as curvas do aço 410D e 11 %m. Cr estão agrupadas à direita e a curva de 10%m. Cr está intermediária a esses dois grupos, porém mais próxima ao primeiro.

Quanto aos valores de  $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$  e  $E_{pite}$ , eles foram extraídos e são apresentados na **Tabela 5.7** para o eletrólito de 0,6 M de NaCl.

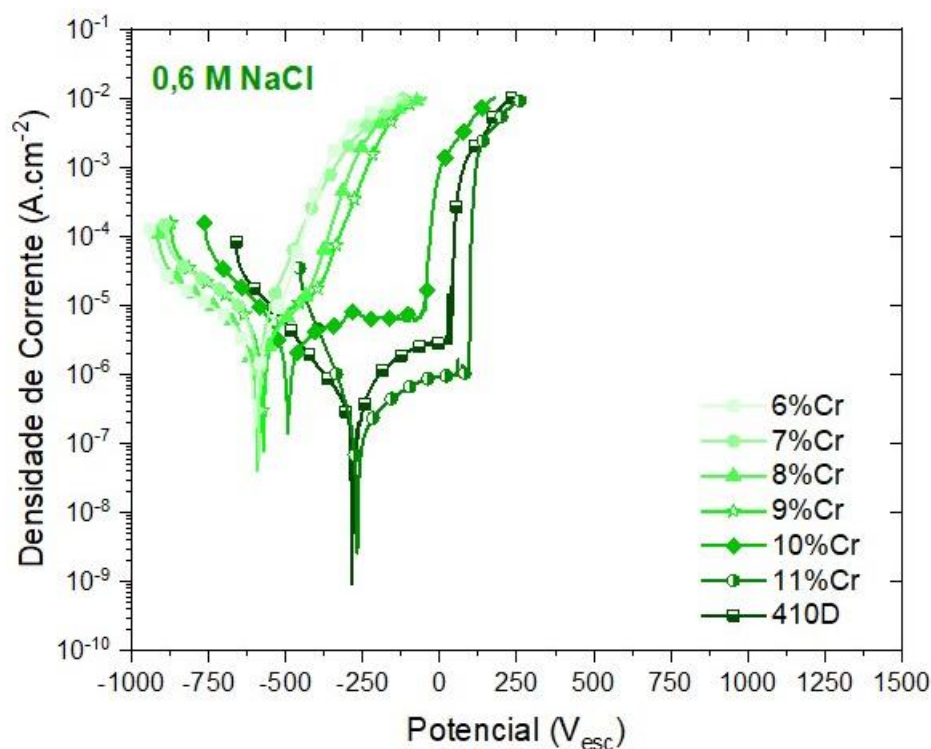


Figura 5. 28 - Curvas de polarização linear em solução de 0,6 M de NaCl em temperatura ambiente (25 °C) das sete ligas analisadas.

Tabela 5. 7 - Valores de  $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$  e  $E_{pite}$  retirados das curvas de polarização na solução de 0,6 M de NaCl.

Liga	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )	$E_{corr}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$E_{pite}$ (mV <sub>ECS</sub> )
6 %m. Cr	3 ± 2	-596 ± 99	Não passiva
7 %m. Cr	8 ± 5	-575 ± 33	Não passiva
8 %m. Cr	3 ± 2	-643 ± 131	Não passiva
9 %m. Cr	8 ± 1	-565 ± 12	Não passiva
10 %m. Cr	3 ± 2	-579 ± 144	-64,42 ± 12
11 %m. Cr	0,3 ± 0,2	-256 ± 15	84,53 ± 16
410D	0,34 ± 0,09	-285 ± 4	38,11 ± 38

Corroborando com o apresentado nas curvas de polarização, o valor de  $E_{corr}$  muda substancialmente entre as ligas de 10 e 11 %m. Cr em comparação com os valores das sequências anterior. O valor de desvio padrão para a

primeira, continua alto assim como na condição anterior, mostrando sua instabilidade nesses meios.

A **Figura 5.29** apresenta um compilado dos valores de  $E_{corr}$  para as ligas e as três condições ensaiadas.

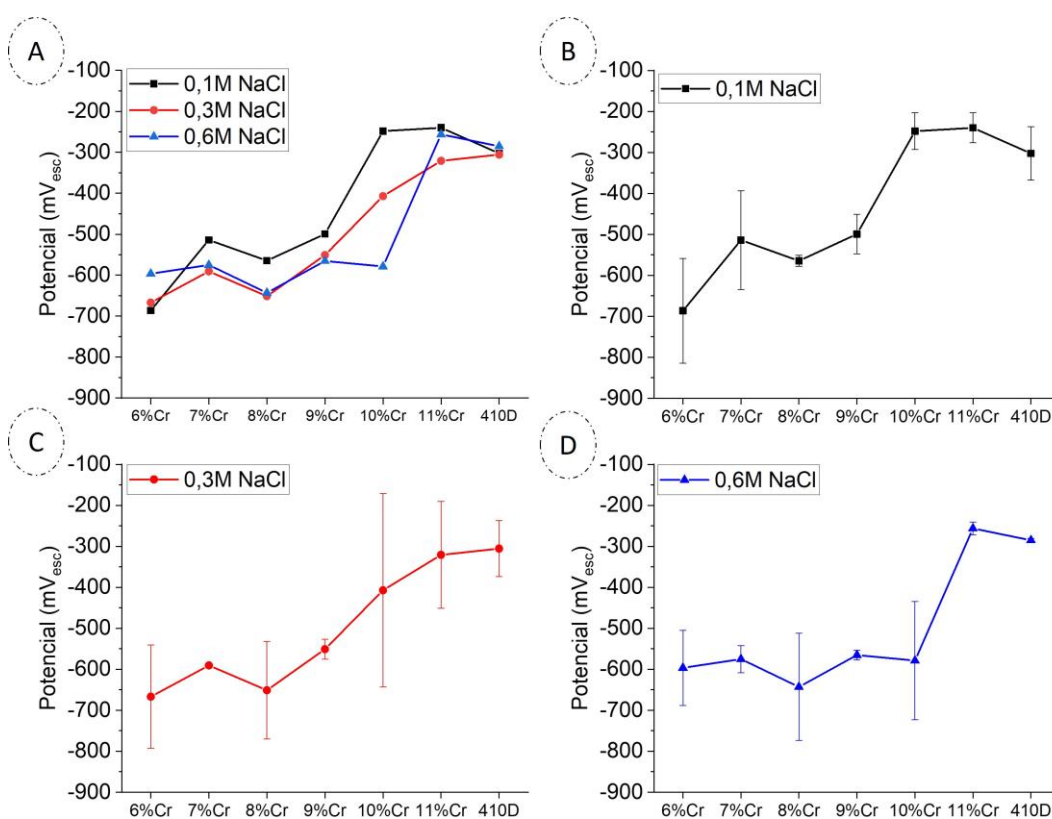


Figura 5. 29 – A) Correlação entre os valores médios de  $E_{corr}$  nas diferentes condições ensaiadas: composição da liga e concentração de cloreto no eletrólito; B) média do potencial com desvio padrão para solução de 0,1 M de NaCl; C) média do potencial com desvio padrão para solução de 0,3 M de NaCl e; D) média do potencial com desvio padrão para solução de 0,6 M de NaCl

Exceto pela liga de 6 %m. Cr e o aço 410D, a linha preta referente ao eletrólito com menor concentração de NaCl encontra-se acima das outras. Como essa é a solução menos severa para resistência à corrosão dentre as soluções testadas, espera-se que os potenciais de corrosão sejam menos negativos para todos os aços *lean*. O que ocorre para a liga de 6 %m. Cr é que os valores de  $E_{corr}$  para 0,1 M e 0,3 M de NaCl são bem próximos e menores que o  $E_{corr}$  para 0,6 M de NaCl. Entretanto, considerando a margem de erro, essa liga apresenta comportamento parecido para todos os eletrólitos. Pelas **Tabelas 5.5, 5.6 e 5.7**

e pelas **Figuras 5.29 B, C e D** percebe-se que o desvio padrão para esses valores foi percentualmente alto, mostrando a instabilidade da liga nesses meios.

Para o aço 410D, os valores de  $E_{corr}$  para as três soluções são bem próximos e quase sobrepostos, apontando igualdade de comportamento nos três meios.

A linha vermelha referente à concentração de 0,3 M de NaCl e a linha azul referente à 0,6 M de NaCl mostram ainda menos estabilidade. Para as ligas de 7 e 11 %m. Cr o valor de  $E_{corr}$  em 0,3 M é menor que em 0,6 M e para a liga de 8 %m. Cr 0,3 M está ligeiramente a abaixo, mas quase sobreposta à 0,6 M.

Dessa forma, é possível observar que a severidade do meio impossibilitou uma resposta estável de todas as ligas, como excessão tem-se as ligas de 9 e 10 %m. Cr e o 410D para valores  $E_{corr}$ .

A **Figura 5.30** mostra um compilado dos valores de  $E_{pite}$  para as ligas que passivaram nas condições de ensaio. A linha preta, aqui também referente à solução de 0,1 M de NaCl, mostrou estabilidade com seus pontos acima das outras linhas para todas quatro ligas, ou seja, com maiores valores de potencial de pite. A linha vermelha, referente à solução intermediária de 0,3 M de NaCl, não mostrou um comportamento intermediário, com seus pontos estando ora abaixo das outras linhas, ora sobreposto a linha azul, referente à solução de 0,6 M de NaCl. Esses gráficos corroboram com o anterior, mostrando a instabilidade das respostas das ligas com o aumento da severidade do meio ensaiado.

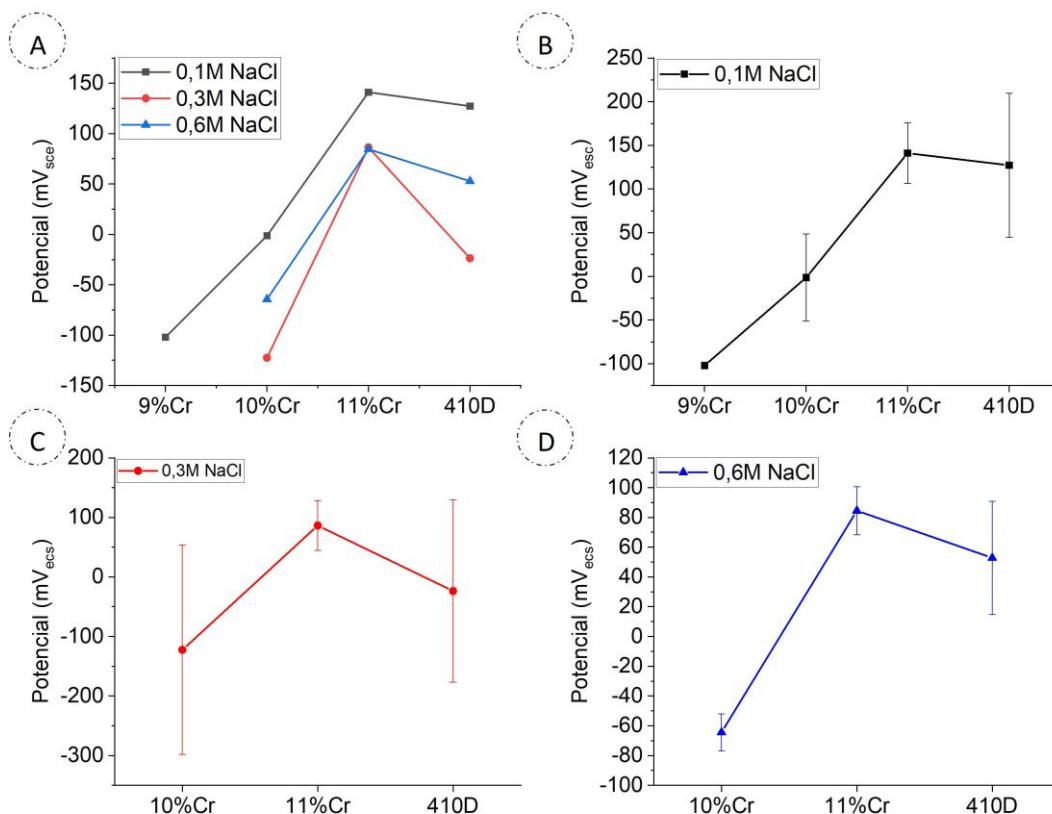


Figura 5.30 – A) Correlação entre os valores de  $E_{pite}$  nas diferentes condições ensaiadas: composição da liga e concentração de cloreto no eletrólito. B) média do potencial com desvio padrão para solução de 0,1 M de NaCl; C) média do potencial com desvio padrão para solução de 0,3 M de NaCl e; D) média do potencial com desvio padrão para solução de 0,6 M de NaCl.

O desvio padrão tem, também, uma tendência a instabilidades com o aumento da severidade do meio, como pode ser visto pelas **Figuras 5.29 B, C e D** e **Figuras 5.30 B, C e D**.

### 5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para reforçar os estudos eletroquímicos sobre as sete ligas ensaiadas e capacidade de passivação de aços inoxidáveis *lean* foram realizados testes de espectroscopia de impedância eletroquímica. Com os dados registrados foram elaborados plotes de Nyquist e plotes de Bode.

A **Figura 5.31** apresenta esses plots para os ensaios em solução de 0,1 M de NaCl. É possível observar que a circunferência dos semicírculos dos plots de Nyquist aumentam gradativamente com o acréscimo do teor de cromo nas ligas e há um salto quando a concentração chega a 10 %m. Cr. Os semicírculos das ligas de 10 e 11 %m. Cr e do 410D se distanciam agudamente dos outros semicírculos deslocando estas curvas para um patamar superior isso indica uma maior resistência à polarização da liga no meio ensaiado [29].

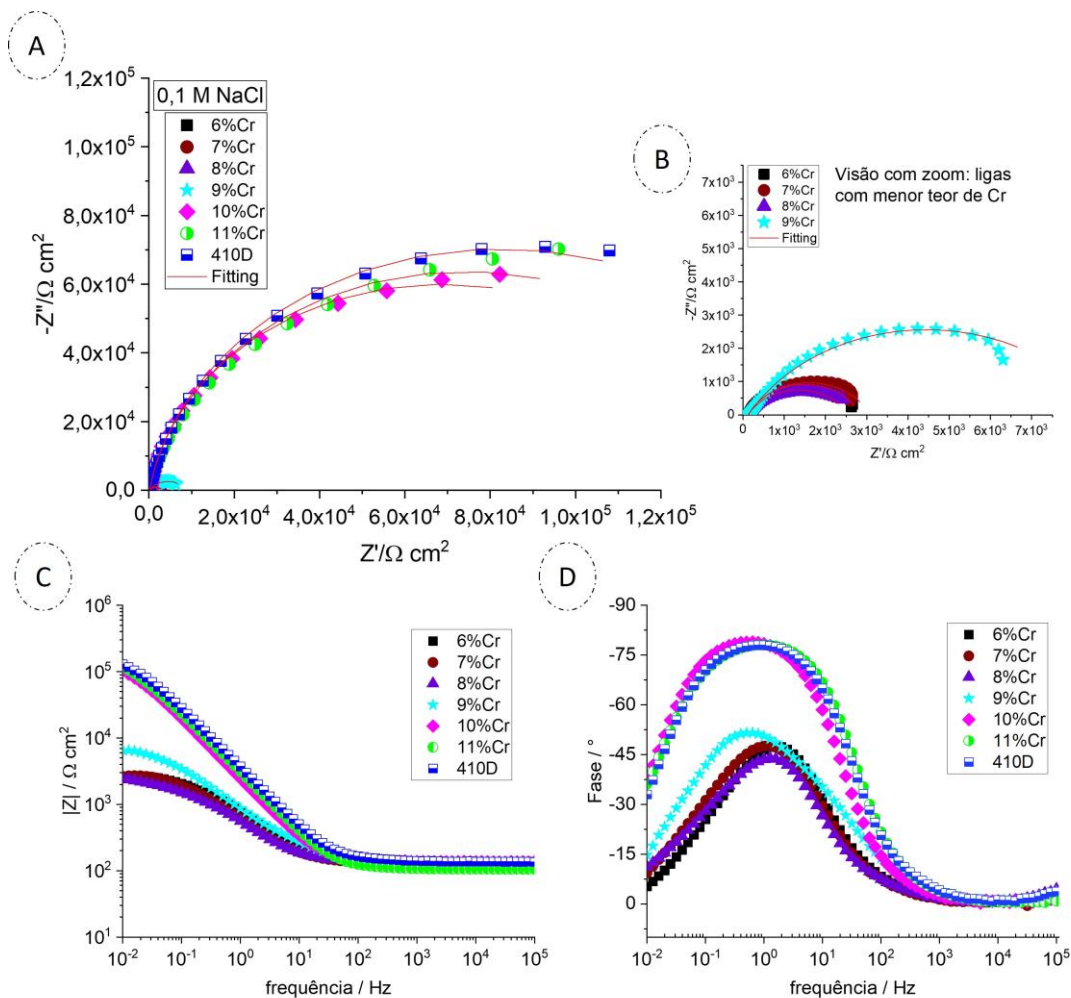


Figura 5. 31 - Plotes referentes à condição de 0,1 M de NaCl sendo A) e B) os plotes de Nyquist; os correspondentes plotes de Bode de C) magnitude de impedância e D) ângulo de fase.

As outras ligas apresentaram semicírculos bem menores que podem ser observados na região de zoom destacada na imagem, **Figura 5.31B**. Os plotes de Bode correlacionando a magnitude da impedância com a frequência aplicada e, também, o ângulo de fase com a frequência aplicada são apresentados na

parte inferior da **Figura 5.31**. Neles é possível observar que em menores frequências há um distanciamento tanto da magnitude da impedância quanto do ângulo de fase, quando se trata de ligas com maiores e menores teores de cromo sendo o teor de cromo próximo de 10 %m. Cr. Os três gráficos se complementam mostrando essa separação quando a concentração chega em 10 %m. Cr.

O formato das corcovas do plote de ângulo de fase *versus* frequência muda com o teor de cromo, formando um platô para os aços com 10 %m. Cr ou mais e um pico para os outros. A liga de 9 %m. Cr mostra um pico ligeiramente menos acentuado.

O circuito equivalente utilizado para fazer o ajuste das curvas e extrair os valores de  $R_s$  (resistência da solução),  $R_p$  (resistência à polarização),  $Q$  (elemento de constante de fase) e  $\alpha$  (coeficiente da constante de fase) foi o circuito de Randle modificado. Esse circuito é composto com um resistor em série com um capacitor não ideal (CPE) paralelo a um resistor, como mostra a **Figura 5.32**. Engelhardt *et al.* [43] mostraram que esse circuito pode ser usado para casos em que há passivação do ferro. Para fins de comparação esse circuito foi usado para todas as ligas e em todas as condições de eletrólito.

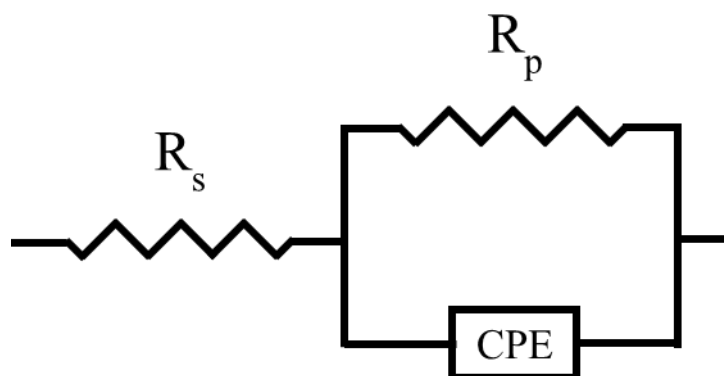


Figura 5. 32 - Circuito modificado de Randle em que  $R_s$  é a resistência da solução,  $R_p$  é a resistência à polarização e CPE (ou Q) é um capacitor não-ideal.

Nesse circuito, quando a frequência aplicada é alta, a impedância no CPE é baixa e, por isso, a corrente tende a passar por ele. Nessa condição é possível estimar o valor da resistência da solução ( $R_s$ ). Quando a frequência aplicada é

baixa, a impedância do CPE é alta e a corrente tende a fluir pelo resistor,  $R_p$ . Nessa outra condição é possível estimar os valores de  $R_p$ , CPE e  $\alpha$  (coeficiente do CPE) [30]. Esses cálculos são complexos de serem realizados e, por isso, o *software* Biologic Ec-Lab foi utilizado para chegar a valores semiquantitativos.

Para calcular a capacitância efetiva de um CPE foi utilizado a **Equação 5.1**, de acordo com Hirschorn *et al.* [44].

$$C_{eff} = Q^{1/\alpha} R_p^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (5.1)$$

A **Figura 5.33** apresenta os plotes de EIE para a solução de 0,3 M de NaCl. Nesta condição há um aumento progressivo do diâmetro do semicírculo dos plotes de Nyquist com um intervalo separando os semicírculos das curvas com 10 %m. Cr ou menos das curvas com 11 %m. Cr e do aço 410 D. Esse fenômeno também pode ser observado nos plotes de Bode que mostraram um salto tanto na magnitude da impedância quanto no ângulo de fase para a liga com 11 %m. Cr e para o aço 410D. Pode-se observar que o aço com 10 %m. Cr agora apresenta uma corcova intermediária entre um platô e um pico para o ângulo de fase, mostrando instabilidade para essa condição. O aço com 11 %m. Cr e o 410D mantêm uma forma de platô para o gráfico de ângulo de fase. Esse decréscimo do diâmetro dos semicírculos e um formato de pico para mais ligas faz sentido para uma condição mais severa de corrosão com uma maior concentração de íons cloreto.

Na **Figura 5.34** são apresentados os resultados de EIE para a concentração de 0,6 M de NaCl no eletrólito. Nessa condição é possível observar que o semicírculo que se descola dos outros é o da liga de 11 %m. Cr. O restante passa a ter uma circunferência bem menor e descolada do primeiro, como mostra a região de zoom destacada na figura. Além disso é possível observar uma maior instabilidade nos plotes de Bode tanto para a magnitude da impedância quanto para o ângulo de fase, com apenas a liga de 11 %m. Cr formando um platô, a liga de 10 %m. Cr e o aço 410D formando um misto de pico e platô e os demais formando um pico.

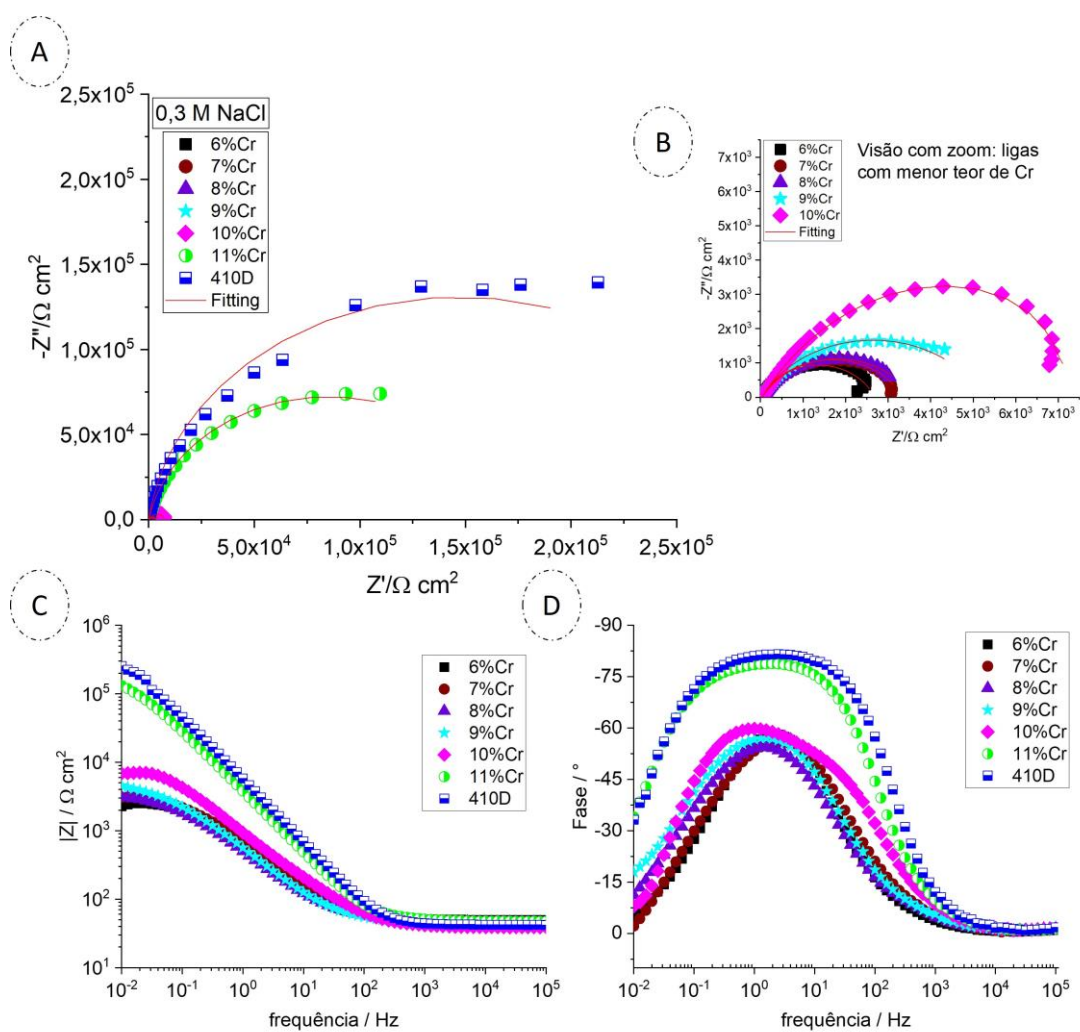


Figura 5. 33 - Plotes referentes à condição de 0,3 M de NaCl sendo A) e B) os plotes de Nyquist; os correspondentes plotes de Bode de C) magnitude de impedância e D) ângulo de fase.

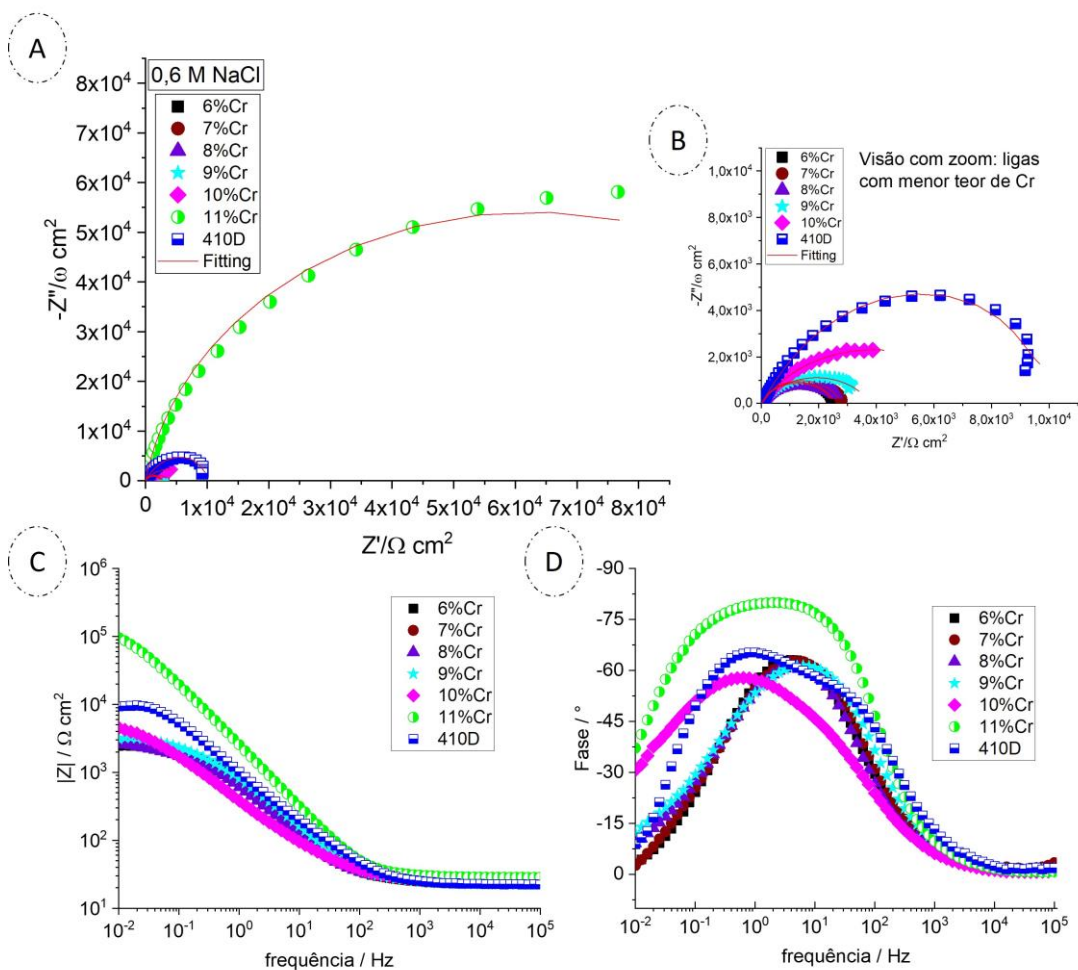


Figura 5. 34 - Plotes referentes à condição de 0,6 M de NaCl sendo A) e B) os plotes de Nyquist; os correspondentes plotes de Bode de C) magnitude de impedância e D) ângulo de fase.

Dessa forma, percebe-se que até 0,1 M de NaCl o aço com 10 %m. Cr é a composição limite para que a liga tenha possibilidade de passivação. Em 0,3 M de NaCl a composição limite está entre 10,5 e 11 %m. Cr, teor aproximado do aço 410D utilizado. E em 0,6 M de NaCl, em que apenas o aço com 11 %m. Cr se destaca, o limite possivelmente é essa composição.

As **Tabelas 5.8, 5.9 e 5.10** mostram os resultados semiquantitativos para os valores de resistência da solução, resistência à polarização, capacitância efetiva do elemento de constante de fase, assim como os valores para Q e  $\alpha$ . Esses resultados estão relacionados com os ajustes feitos para os plotes de Nyquist mostrados anteriormente.

Tabela 5. 8 - Valores de  $R_s$ ,  $R_p$ ,  $Q$ ,  $\alpha$ ,  $C_{eff}$  e  $\chi^2/|Z|$  para eletrólito de 0,1 M de NaCl.

Liga	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$Q$ ( $\mu F.s^{\alpha-1}.cm^{-2}$ )	$\alpha$	$C_{eff}$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	$\chi^2/ Z $ x $10^{-2}$
<b>6%m. Cr</b>	136	2.718	339	0,7529	331	3,03
<b>7%m. Cr</b>	125	2.952	444	0,7385	488	4,82
<b>8%m. Cr</b>	125	2.436	544	0,7017	614	7,01
<b>9%m. Cr</b>	124	8.644	327	0,6814	534	5,78
<b>10%m. Cr</b>	137	137.102	75	0,9155	94	2,44
<b>11%m. Cr</b>	106	148.426	62	0,9028	79	3,01
<b>410D</b>	139	164.608	51	0,9001	66	4,47

Corroborando com os resultados plotados, é possível observar uma resistência à polarização bem maior para os aços de 11 %m. Cr em todas as condições. Para o aço 410D essa resistência à polarização é bem alta para a condição de 0,1 M e 0,3 M de NaCl e para o de 10 %m. Cr há um valor significativo de resistência à polarização apenas na primeira condição de 0,1 M de NaCl.

Tabela 5. 9 - Valores de  $R_s$ ,  $R_p$ ,  $Q$ ,  $\alpha$ ,  $C_{eff}$  e  $\chi^2/|Z|$  para eletrólito de 0,3 M de NaCl.

Liga	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$Q$ ( $\mu F.s^{\alpha-1}.cm^{-2}$ )	$\alpha$	$C_{eff}$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	$\chi^2/ Z $ x $10^{-2}$
<b>6%m. Cr</b>	50	2.617	353	0,7890	345	4,81
<b>7%m. Cr</b>	45	3.284	350	0,7466	367	3,09
<b>8%m. Cr</b>	47	3.521	530	0,7180	676	3,01
<b>9%m. Cr</b>	43	5.196	471	0,7253	661	3,26
<b>10%m. Cr</b>	38	8.824	253	0,7343	339	22,21
<b>11%m. Cr</b>	48	170.733	51	0,8946	66	2,80
<b>410D</b>	42	293.942	32	0,9265	38	9,98

Além disso, é observado que a resistência da solução é um tanto quanto parecida para cada grupo de condição de eletrólito. Isso se deve ao fato de a mesma concentração ser utilizada para os ensaios.

Com o aumento da porcentagem de cromo, o valor de  $\alpha$  se aproxima de um, ou seja, o elemento de constante de fase tende a se aproximar de um capacitor ideal com o aumento de Cr.

Tabela 5. 10 - Valores de  $R_s$ ,  $R_p$ ,  $Q$ ,  $\alpha$ ,  $C_{eff}$  e  $\chi^2/|Z|$  para eletrólito de 0,6 M de NaCl.

Liga	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$Q$ ( $\mu F.s^{\alpha-1}.cm^{-2}$ )	$\alpha$	$C_{eff}$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	$\chi^2/ Z $ $\times 10^{-2}$
6% <b>m. Cr</b>	23	2.532	311	0,7985	292	4,79
7% <b>m. Cr</b>	23	2.748	303	0,7891	288	7,53
8% <b>m. Cr</b>	24	2.498	381	0,7727	376	13,56
9% <b>m. Cr</b>	22	3.792	331	0,6728	370	5,33
10% <b>m. Cr</b>	26	7.775	744	0,6826	1.682	4,59
11% <b>m. Cr</b>	29	125.351	75	0,9062	96	3,65
410D	22	12.171	220	0,7634	299	32,91

A **Figura 5.35** apresenta graficamente as variações de  $R_p$  com a mudança de meio e material ensaiado. De forma mais visual, observa-se quão isolados estão os pontos das ligas com teor de Cr acima de 10 %m, especialmente para a condição de 0,1 M de NaCl.

Na **Figura 5.36** é apresentada graficamente as variações de  $C_{eff}$  com a mudança de meio e material ensaiado, buscando compilar os números mostrados nas tabelas anteriores. Os valores de  $C_{eff}$  para o aço 410D e especialmente para a liga de 10 %m. de Cr na condição de maior concentração de íons  $Cl^-$  se dispersam dos demais pontos. Nas demais condições de eletrólito, o aumento de Cr tende a diminuir a  $C_{eff}$ .

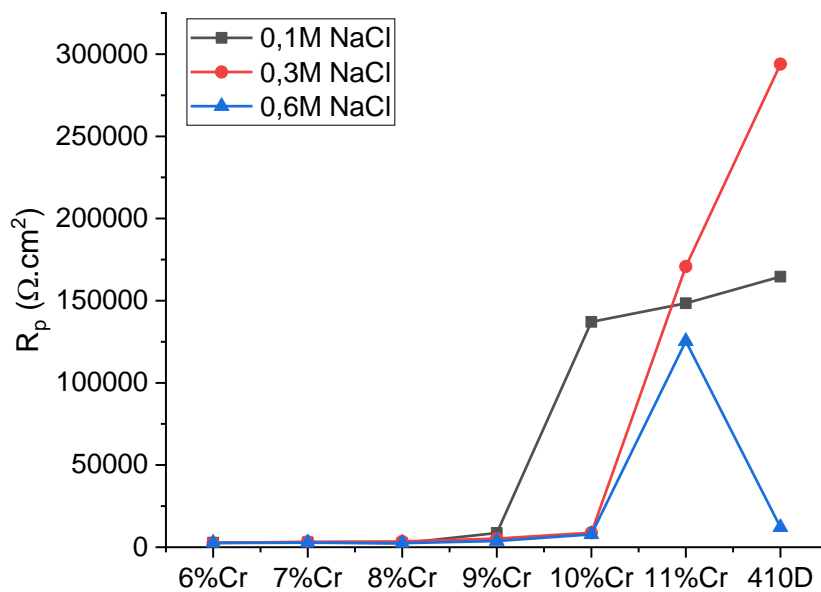


Figura 5. 35 - Correlação entre os valores de  $R_p$  nas diferentes condições ensaiadas: composição da liga e concentração de cloreto no eletrólito.

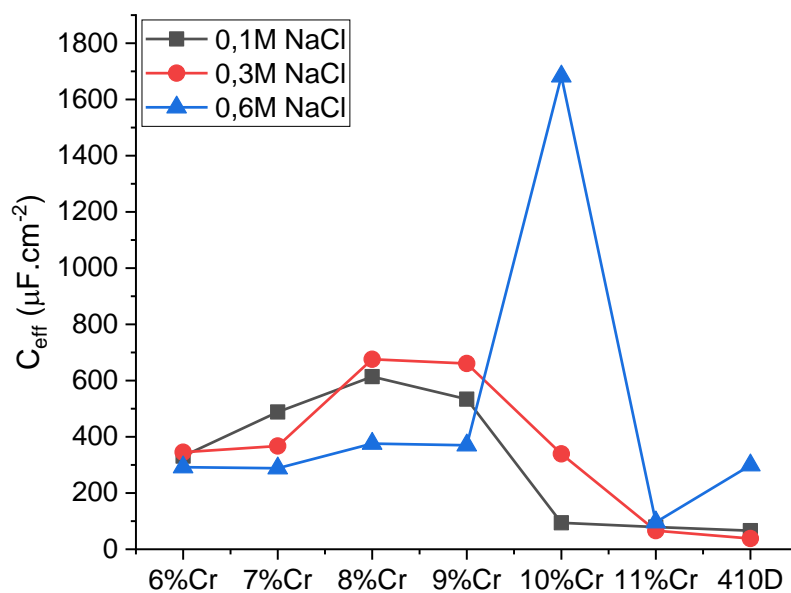


Figura 5. 36 - Correlação entre os valores de  $C_{eff}$  nas diferentes condições ensaiadas: composição da liga e concentração de cloreto no eletrólito



## 6 SÍNTESE DAS DISCUSSÕES

Os cálculos termodinâmicos mostraram que os aços inoxidáveis *lean* propostos seguem a sequência de solidificação similar ao do aço inoxidável 410D (**Figuras 5.2 a 5.7**). Todos são caracterizados por um estreito intervalo de solidificação (**Figura 5.8, Tabela 5.2**), uma extensa região monofásica austenítica (**Figura 5.10**) e coexistência entre carbonetos e nitretos na região de temperatura de transformação de austenita para a ferrita (**Figuras 5.11 e 5.13**).

Uma das variações importantes encontradas nos cálculos termodinâmicos é a faixa de estabilidade da fase  $\sigma$ , a qual se estende até a temperatura ambiente para os aços inoxidáveis *lean* com Cr entre 6% e 9% (**Figura 5.12**). Sendo tal fase suprimida durante o resfriamento, sua cinética de formação é lenta em temperaturas reduzidas para aços inoxidáveis convencionais, similarmente às fases  $\alpha'$  e  $\pi$ , como observados em [45, 46].

As imagens de microscopia das amostras fundidas e resfriadas à água, antes do tratamento termomecânico (**Figuras 5.18 a 5.21**), se conectam com os resultados do Thermocalc® em relação à facilidade de formação de martensita. O *software* calcula uma expansão da fase austenita com a diminuição do teor de Cr o que facilita a formação de martensita no material. As imagens mostram que a presença de martensita foi mais acentuada nas amostras com menos Cr.

Os aços inoxidáveis *lean* processados com processo termomecânico similar ao 410D industrial apresentaram microestrutura de grão equiaxial. Não se observou correlação entre teor de Cr e tamanho de grão (**Tabela 5.4**). Segundo os trabalhos de Yuan *et al.* e outros [47, 48, 49, 50], o Cr tem efeito no tamanho de grão de aços ferríticos, devido à precipitação de finos carbonetos de Cr nos contornos dos grãos que inibem seu crescimento. Proponha-se que isso não tenha acontecido nas ligas destes trabalhos devido ao baixo teor, e conseqüente menor disponibilidade, de C e Cr na matriz e à rota de tratamento termomecânico escolhida.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica (**Figura 5.26 a 5.28**) indicam a ocorrência ou não de passivação, a depender do teor de Cr e concentração de

Cl<sup>-</sup>. Para 0,1 M NaCl, os aços inoxidáveis *lean* com Cr inferior à 8 %m. não apresentarão patamar passivo, enquanto os demais apresentaram esse patamar durante a polarização anódica, com valores de densidade de corrente durante a passivação decrescida para maiores teores de Cr, similar ao encontrado em [27] e [35]. Já para 0,3 M NaCl e 0,6 M NaCl, o aço inoxidável *lean* com 9 %m. de Cr já deixa de passivar, somente os com teores de 10 %m. e 11 %m. mantêm o patamar passivo.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (**Figuras 5.31, 33 e 34**) corroboram os ensaios de polarização potenciodinâmica. Os aços inoxidáveis que apresentaram patamar de passivação durante a polarização anódica resultaram em valores consideravelmente elevados de resistência à polarização ( $R_p > 100 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ ) e valores relativamente reduzidos de capacitância efetiva ( $C_{eff} < 100 \text{ }\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ ), apontando manutenção de resistência à corrosão. Já os aços que apresentaram corrosão ativa durante a polarização potenciodinâmica, apresentaram valores baixos de resistência à polarização ( $R_p < 10 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ ) e valores altos de capacitância efetiva ( $C_{eff} > 100 \text{ }\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ ), indicação de corrosão ativa severa. Portanto, constata-se que para a manutenção da passivação, o menor valor de Cr nas condições testadas foi de 9 %m. Cr em solução de 0,1 M NaCl, e de 11 %m. Cr para a solução de 0,6 M NaCl.

## 7 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos em relação aos cálculos termodinâmicos, processamento e ensaios de resistência à corrosão de aços inoxidáveis ferríticos *lean*, com concentração de cromo de 6 a 11 %m. e do aço 410D, pode-se concluir que:

- As fases precipitadas e o intervalo de precipitação delas é semelhante ao aço 410D, o que permitiu o processamento termomecânico idêntico para todas as ligas, sem efeito no tamanho de grão das ligas;
- Os ensaios de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica indicaram que a menor concentração de cloreto escolhida, 0,1 mol/L, já é acima do limite de passivação dos aços *lean* com 8 %m. Cr ou menos;
- O limite de formação de patamar passivo para a liga com 9 %m. Cr é próximo de 0,1 mol/L de NaCl, para a liga com 10 %m. Cr é próximo de 0,3 mol/L e para o aço 410D é próximo de 0,6 mol/L.



## 8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica desses aços em soluções com teor gradativamente mais baixos de cloreto, por exemplo, 0,08 mol/L, 0,06 mol/L e 0,04 mol/L, a fim de verificar o limite de passivação para os aços com menos de 9 %m. de Cr;
- Verificar por meio de XPS ou espectroscopia de elétrons Auger (AES) a formação e composição do filme passivo para aços com condições limite de passivação, a fim de verificar a efetiva formação do filme passivo;
- Realizar os ensaios de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica desses aços por pelo menos 24 horas, a fim de aproximar a condição de ensaio da condição de aplicação do material e certificar se o comportamento é semelhante ao ensaio de 1 hora;
- Verificar a resistência do filme passivo das ligas com 9 %m. de Cr ou mais quando este é formado em ambiente sem cloreto e depois exposto a seus íons, por meio de um ensaio de polarização depois da formação do filme em ambiente controlado, para verificação de possível melhora na resistência.



## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WORLDSTEEL ASSOCIATION. World Steel in Figures 2016, 2016. Disponível em: <<https://worldsteel.org/wp-content/uploads/2016-World-Steel-in-Figures.pdf>>. Acesso em: 15 de março de 2022.
- [2] WORLDSTEEL ASSOCIATION. 2021 World Steel in Figures, 2021. Disponível em: <<https://worldsteel.org/wp-content/uploads/2021-World-Steel-in-Figures.pdf>>. Acesso em: 15 de março de 2022.
- [3] Chiaverini, Vicente. Aços e Ferros Fundidos. São Paulo: ABM, 1990.
- [4] Sedricks, A. John. Corrosion of Stainless Steels. New York: John Willey & Sons: Intergranular Corrosion, 1996.
- [5] Krauss, George. Steels: Processing, Structure and Performance. Ohio: ASM International, 2015.
- [6] Aperam South America. Aço inoxidável: a solução perfeita para o desenvolvimento sustentável. [Online]. Disponível em: <<http://brasil.aperam.com/wp-content/uploads/2015/11/A-solu%C3%A7%C3%A3o-perfeita-para-o-desenvolvimento-sustent%C3%A1vel.pdf>>. Acesso em: 30 de janeiro de 2022.
- [7] —. DIN WS 1.4003/UNS S41003 Aço Inoxidável Ferrítico para aplicações estruturais e de desgaste. [Online]. Disponível em: <<https://brasil.aperam.com/wp-content/uploads/2015/11/DIN-WS-1.4003UNS-S41003-A%C3%A7o-Inoxid%C3%A1vel-Ferr%C3%ADtico-para-aplica%C3%A7%C3%B5es-estruturais-e-de-desgaste.pdf>>. Acesso em: 30 de janeiro de 2022.
- [8] Outokumpu. Handbook Of Stainless Steel. Avesta: Outokumpu, 2013.
- [9] INDEX MUNDI. Nickel Monthly Price – US Dollars per Metric Ton, 2022. Disponível em: <<https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=nickel&months=120>>. Acesso em: 15 de março de 2022.

- [10] Vilela, Larissa B. M. Efeito da Deformação a Frio e da Temperatura de Recozimento Final Sobre a Evolução Estrutural de um Aço Inoxidável Ferrítico ASTM 410. Ouro Preto: Dissertação de Mestrado, REDEMAT - Universidade Federal de Ouro Preto, 2017.
- [11] Scully, John R e Lutton, Katie. 3.1 Polarization Behavior of Active Passive Metals and Alloys. [Online] 2018. Disponível em: <[http://www.numis.northwestern.edu/MURI/Publications/Papers/Scully\\_IFCC.pdf](http://www.numis.northwestern.edu/MURI/Publications/Papers/Scully_IFCC.pdf)>. Acesso em: 24 de janeiro de 2022.
- [12] Uhlig, Herbert; History of passivity, experiments and theories, Passivity of Metals, Proceedings, 4th Symposium on Passivity, R. Frankenthal and J. Kruger , editors, Electrochemical Society , Princeton, NJ , 1978 , p. 1 .
- [13] Gentil, Vicente. Corrosão. Rio de Janeiro: LTC, 2017.
- [14] Lefrou, C, et al. Electrochemistry. Sheir's Corrosion. 2010, Vol. I, 4.
- [15] Shoesmith, D.W., Kinetics of Aqueous Corrosion, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p 42–51
- [16] Burstein, G.T. e Sazou, D., Passivity and Localized Corrosion, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2016, 43p.
- [17] Sato, Norio. An Overview on the Passivity of Metals. Corrosion Science. 1990, Vol. 31.
- [18] Qiu, J. H. Passivity and its breakdown on stainless steels and alloys. Surface and Interface Analysis. 2002, 33.
- [19] Olsson, C. -O. A e Landolt, D. Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth. Electrochimica Acta. 2003, 48.
- [20] Metallography, Structures and Phase Diagrams, Vol 8, Metals Handbook, 8th ed., American Society for Metals, 1973.

- [21] Redjaimia, A, et al. Morphology, crystallography and defects of the intermetallic  $\chi$ -phase precipitated in a duplex ( $\delta + \gamma$ ) stainless steel. *Journal of Materials Science*. 2004, 39.
- [22] Lippold, Jonh e Kotecki, Damian, *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.
- [23] Castro, R. e Tricot, R. Études des transformations isothermes dans les aciers inoxydables semi-ferritiques á 17% de chrome. *Memoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie* , Part 1, 59:571-586; Part 2, 59: 587-596; 1962.
- [24] Giraldo, C. A. S, et al. Investigação do efeito do teor de intersticiais sobre o grau de sensitização em aços inoxidáveis ferríticos a 600°C. *REM: Revista da Escola de Minas*. março, 2007, 60 (1).
- [25] Jack, D.H., Jack, K.H. Invited review: carbides and nitrides in steel. *Materials Science and Engineering*. 1973, 11.
- [26] Yu, Yang, et al. Effect of chromium content on the corrosion resistance of ferritic stainless steels in sulfuric acid solution. *Heliyon*. 2018, Vol. 4, 11.
- [27] Kirchheim, R, et al. The Passivity of Iron-Chromium Alloys. *Corrosion Science*. 1989, Vol. 29, 7.
- [28] C. Calinski and H. -H. Strehblow 1989 *J. Electrochem. Soc.* **136** 1328
- [29] Koga GY, Albert B, Roche V, Pereira Nogueira R. On the intrinsic passivating ability of Belite-Ye'elimite-Ferrite towards carbon steel: A straightforward comparison with ordinary Portland cement. *Corrosion Sci* 2019; 147:141–51. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.012>.
- [30] Peroff, Alex. *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Basics*. 2023. Disponível em: <<https://pineresearch.com/shop/kb/theory/eis-theory/eis-basics/>>. Acesso em: 03 de março de 2023.

- [31] Liu, M. *et al.*, Effect of Cr on the passive film formation mechanism of steel rebar insaturated calcium hydroxide solution. *Applied Surface Science*. 2016; 389, 15. P 1182-1191. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.074>
- [32] H.-H. Strehblow, *Werkst. Korr.* 35 (1984) 437.
- [33] Uhlig, H. e Winston, R., *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*. New Jersey: Wiley-Interscience, 1907.
- [34] Chen, M. *et al.*, Recent progress in transition-metal-oxide-based electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in natural seawater splitting: A critical review. *eScience*. 2023; 3, 100111. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2023.100111>
- [35] Wahab *et al.*, F., Electrochemical behavior of iron-chrome alloys in relation to pitting corrosion. *Journal of Materials Science*, 1982; 17, P 3401-3408.
- [36] Jr Pimenta, F. C, Reick, W e Padilha, A. F. Estudo Comparativo entre Precipitação da Fase Sigma em um Aço Inoxidável Superferrítico e um Aço Inoxidável Duplex. São Pedro - SP: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2000.
- [37] Norström, L. *et al.*,  $\alpha$ -Phase Embrittlement in Some Ferritic-Austenitic Stainless Steels. *Z. Werkstofftech.* 12,229-234 (1981)
- [38] ANBURAJ, J; NAZIRUDEEN, S.S.M; NARAYANAN R; ANANDAVEL B; CHANDRASEKAR, A. Ageing of forged superaustenitic stainless steel: precipitate phases and mechanical properties, *Materials Science and Engineering*, 535, p.99–107, 2012.
- [39] KOUTSOUKIS T; REDJAÏMIA A; FOURLARIS G. Phase transformations and mechanical properties in heat treated superaustenitic stainless steels, *Materials Science and Engineering*, 561, p.477–485, 2013.
- [40] HEINO S. Role of Mo and W during sensitization of superaustenitic stainless steel crystallography and composition of precipitates, *Metall. Mater. Trans. A*, 31A, p.1893–1905, 2000.

- [41] ZHANG, S; LI, H; JIANG, Z; ZHANG, B; LI, Z; WU, J; FAN, S; FENG, H; ZHU, H. Effects of Cr and Mo on precipitation behavior and associated intergranular corrosion susceptibility of superaustenitic stainless steel S32654. *Materials Characterization* 152 (2019) 141–150.
- [42] SHANKAR, P; SHAIKH, H; SIVAKUMAR, S; VENUGOPAL, S; SUNDARARAMAN, D; KHATAK, H. S. Effect of thermal aging on the room temperature tensile properties of AISI type 316LN stainless steel. *Journal of Nuclear Materials*, 264, p.29-34, 1999.
- [43] Engelhardt, G. *et al.*, Electrochemical Impedance Spectroscopy Optimization on Passive Metals. *Journal of The Electrochemical Society*, **163** (8) C470-C476 (2016)
- [44] Hirschorn, B. *et al.*, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6218–6227.
- [45] Fan, Z.J., Shen, Y.Z., Xu, Z.Q. *et al.* Evolution of Precipitate Phases in Ferritic and Martensitic Steel P92 During Normalizing and Tempering. *JOM* **74**, 3578–3594 (2022).
- [46] Garcia-Fresnillo, L., Niewolak, L., Quadackers, W.J. *et al.* Influence of Alloying Elements on the Behavior of Different Ferritic Steels as Candidate Materials for SOFC Interconnect. *Oxid Met* **89**, 61–80 (2018).
- [47] Yuan, X., *et al.* Effect of Cr on mechanical properties and corrosion behaviors of Fe-Mn-C-Al-Cr-N TWIP steels, *Journal of Materials Science & Technology*, Volume 33, Issue 12, 2017.
- [48] Li G., *et al.* Influence of Cr and Ni elements on the electrochemical and early corrosion behavior of FeMnAlC low-density steel, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 23, 2023.
- [49] Liu, Y., Sun, Yh. & Wu, Ht. Effects of chromium on the microstructure and hot ductility of Nb-microalloyed steel. *Int J Miner Metall Mater* **28**, 1011–1021 (2021).

- [50] Li, S. *et al.* Evaluation of the effect of grain size on chromium carbide precipitation and intergranular corrosion of 316L stainless steel, *Corrosion Science*, Volume 66, 2013.