

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

**AUMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR REFUSÃO A LASER DO
AÇO 316L**

Ana Larissa Soares Cruz

São Carlos-SP
2024

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

**AUMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR REFUSÃO A LASER DO
AÇO 316L**

Ana Larissa Soares Cruz

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. Guilherme Yuuki Koga

Coorientador: Dr. Piter Gargarella

Agência Financiadora: CAPES – Processo: 88887.671647/2022-00

FAPESP – Processo: 2022/08457-9

São Carlos-SP

2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todas as mulheres da minha vida, em especial à minha avó, Maria das Graças, à minha mãe, Ana Carise, à minha irmã, Débora Soares, à minha tia, Gracilene Cruz e à minha prima, Gisele Farias. Que a ciência seja um lugar de oportunidades e espaços reais para meninas e mulheres.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Cariri
(2022)



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 Larissa Soares Cruz, realizada em 30/07/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere (UFSCar)

Prof. Dr. João Batista Fogagnolo (UNICAMP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

A realização deste estudo não seria possível sem o apoio de muitas pessoas e instituições a quem devo minha sincera gratidão. Agradeço primeiramente ao ensino público de qualidade por ser capaz de transformar tantas vidas como a minha, e tornar a educação de fato um direito para todos e todas.

Agradeço aos meus orientadores Guilherme Yuuki Koga e Piter Gargarella pelos ensinamentos dados, oportunidades oferecidas e confiança depositada. Aos professores Virginie Roche, Alberto Moreira e a amiga Margarita Diaz pela atenção e confiança durante o estágio de pesquisa no exterior. Fazer parte do grupo foi ponto central para minha formação.

À minha família e em especial à minha avó (Maria), minha mãe (Carise) e meu pai (Franceildo) por toda fé depositada e todas palavras de apoio: “vai dar certo, mas se não der você tem aqui”. Nunca esquecerei vocês! Às minhas melhores amigas Duda e Sarah que fizeram os dias na França dias tão calorosos como no Brasil - *Merci d'être toujours là pour moi*.

Aos professores e amigos: Lucas Otani (por sempre estar disponível para me ouvir e ajudar), Francisco Coury / Chico (pelo ouvido amigo e a parceria em todas as despedidas possíveis) e Hillane Lima (por todos os conselhos dados). Aos técnicos e amigos Beto e Rover pela atenção diária.

Aos irmãos que escolhi assertivamente: Nicolas Moreira, Vinicius Bacurau e Anderson Zhong. Trilhar esse caminho só foi possível com vocês. Obrigado por transformarem tantas lágrimas em gargalhadas.

Aos amigos e quase orientadores Guilherme Stumpf e David Silva. A entrada de um e a saída de outro parecia um jeito perfeito de sempre ter um irmão mais velho para me dizer o que fazer ou não.

Agradeço por fim, a minha grande rede de apoio que é o mezanino e meu grupo de pesquisa, em especial ao: Victor Mafra, Caio Gueiros, Victor Almeida, Luana Miguel, Guilherme Figueira e meus IC's (e amigos) queridos Lucas Salomão e Leticia Kuba. Trabalhar e viver em grupo nunca fez tanto sentido até conhecer vocês.

À Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e à Université Grenoble Alpes, LEPMI.

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 2022/08457-9.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.671647/2022-00.

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

RESUMO

Aços inoxidáveis austeníticos (AIA), com destaque aos AISI 316L, são reconhecidos por aliarem elevadas resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão em diversas aplicações. No entanto, a presença de sulfeto de manganês (MnS) em AISI 316L destaca-se como o principal causador de susceptibilidade à corrosão por pite. Sendo a corrosão eletroquímica um processo com origem na superfície, a refusão superficial a LASER (RSL) pode ser um método rápido e eficaz para a eliminação dessas inclusões, dadas as características do processo: elevadas densidade de energia e altas taxas de aquecimento e resfriamento. O presente trabalho tem como objetivo a recuperação por RSL do aço AISI V316L comprometido por MnS. As condições como recebida e após refusão a LASER com diferentes densidades de energia, foram caracterizadas microestruturalmente por microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e difratometria de raios-X. Ademais, foram avaliados grau de sensitização (ISO 12732) e resistência à corrosão induzida por cloretos, esta investigada por polarização potenciodinâmica cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado em meio de 0.6 M NaCl. Análises de XPS foram efetuadas para maior caracterização dos filmes gerados. Verificou-se que níveis de potência de 150 W e 300 W a 2000 J/cm² são capazes de modificar e solubilizar de forma eficaz inclusões grosseiras e aciculares de MnS, resultando em uma microestrutura refinada e homogênea. As amostras refundidas exibem uma camada passiva espessa e uniforme, rica em Cr₂O₃, com altos valores de resistividade ($\rho\delta$), indicando desempenho eletroquímico superior. Os resultados destacam os efeitos sinérgicos de densidades de energia e níveis de potência mais elevados na restauração da resistência à corrosão da superfície, possibilitando a formação de filmes passivos mais protetores e uniformes.

Palavras-chave: Engenharia de superfície; Aços Inoxidáveis Austeníticos; Corrosão por Pite; Refusão a LASER; filme passivo; MnS.

ABSTRACT

**ENHANCEMENT IN CORROSION RESISTANCE BY LASER REMELTING OF
316L STAINLESS STEEL**

Austenitic stainless steels (ASS), notably AISI 316L, are recognized for their combination of high mechanical strength, toughness, and corrosion resistance in various applications. However, the presence of manganese sulfide (MnS) in AISI 316L stands out as the main cause of pitting corrosion susceptibility. Since electrochemical corrosion is a surface-initiated process, LASER surface remelting (LSR) can be a quick and effective method for eliminating these inclusions, given the process characteristics: high energy density and high heating and cooling rates. This study aims to recover AISI 316L steel compromised by MnS using LSR. The conditions as received and after laser remelting with different energy densities were microstructurally characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction. Additionally, the degree of sensitization (ISO 12732) and chloride-induced corrosion resistance were evaluated, the latter investigated by cyclic potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, and inductively coupled plasma mass spectrometry in 0.6 M NaCl solution. XPS analyses were conducted for further characterization of the generated films. Power levels of 150 W and 300 W at an energy density of 2000 J/cm² were found to effectively modify and solubilize coarse and acicular MnS inclusions, resulting in a refined and homogeneous microstructure. The remelted samples exhibit a thick and uniform passive layer rich in Cr₂O₃, with high resistivity values ($\rho\delta$), indicating superior electrochemical performance. The results highlight the synergistic effects of higher energy densities and power levels in restoring surface corrosion resistance, enabling the formation of more protective and uniform passive films.

Keywords: Surface engineering; Austenitic Stainless Steels; Pitting Corrosion; Laser Surface Remelting; Passive Film; MnS.

PUBLICAÇÕES

CRUZ, A.L.S.; ROCHE, V.; DIAZ-RAMOS, M.; FIGUEIRA, G.; WOLF, W.; AFONSO, C.R.M.; MARTIN, V.; JORGE JR., A.M.; GARGARELLA, P.; KOGA, G.Y.; Laser surface remelting to restore corrosion resistance in sulfide-compromised austenitic stainless steels, **Electrochimica Acta** 522 (2025) 145913. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.145913>.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos e suas Aplicações	7
3.1.1 Série 3XX	9
3.2 Mecanismos de corrosão em materiais metálicos	10
3.3 Corrosão induzida por carbonetos e sulfetos	11
3.3.1 Corrosão Intergranular	11
3.3.2 Corrosão por Pite	13
3.4 Tecnologia LASER para processamento de materiais metálicos	16
3.4.1 Interação LASER-matéria	18
3.4.2 Características da poça de fusão	20
3.5 Recuperação superficial por refusão a LASER	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 Materiais	29
4.2 Métodos	31
4.2.2 Caracterização Microestrutural	31

4.2.3 Difractometria de Raios-X	32
4.2.4 Tratamento por Refusão Superficial a LASER (RSL)	32
4.2.5 Grau de sensitização (ISO 12732)	33
4.2.7 Resistência à corrosão induzida por cloretos: Polarização Cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	34
4.2.8 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado	35
4.2.9 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Caracterização Microestrutural	37
5.2 Susceptibilidade a Corrosão Intergranular	44
5.3 Resistência à corrosão induzida por cloretos	46
5.3.1 Potencial de circuito aberto e Curvas de polarização	46
5.3.2 Plasma por acoplamento indutivo	54
5.4 Caracterização do filme passivo	57
5.4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica e análise gráfica	57
5.4.2 Modelo Power-Law e Perfil de resistividade	59
5.4.3 XPS: Composição do filme passivo	67
6 CONCLUSÃO	71
7 TRABALHOS FUTUROS	73
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 4.1: Laudo da composição química das chapas recebidas, (%peso) ...	29
Tabela 5.1: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir do duplo loop	45
Tabela 5.2: Resultados das análises gráficas e ajuste de EIS aplicando o modelo de power-law para V316L na condição como recebida (sem refusão) e após refusão empregando potência de LASER de 150 W e 300 W	64

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
<p>Figura 1.1: Mapa de custos totais (diretos e indiretos) com corrosão por países/conglomerados de países em relação aos seus respectivos valores de Produto Interno Bruto (PIB) (CC%PIB). Os dados condensados no mapa foram obtidos de fontes distintas e referem-se a anos distintos em função dos dados disponíveis [2,3,4,5].</p>	2
<p>Figura 3.1: Diagrama de Schaeffler indicando as diferentes fases obtidas a partir dos critérios de níquel e cromo equivalente, com destaque para algumas ligas da série 300, sendo estas: AISI 304, AISI 304L, AISI 316L e AISI 310S. Fonte: Adaptado de Colpaert (2008) [12] & Ion (2005) [13].</p>	8
<p>Figura 3.2: Exemplo de aços inoxidáveis austeníticos (série 300) e suas aplicações, com destaque para a diferenciação a partir dos elementos de liga. Fonte: Adaptado de Carbó (2008) [14].</p>	9
<p>Figura 3.3: Diagrama esquemático do fenômeno de sensitização e corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos. Destaca-se as condições de sensitização para uma liga 3XX [22], exibindo imagens de microscopia eletrônica de varredura para peça sensitizada antes e após corrosão intergranular [23].</p>	12
<p>Figura 3.4: Diagrama esquemático de corrosão por pite induzida por MnS. Destaca-se as condições de precipitação de tais fases [28], descrevendo os estágios: (I) Dissolução parcial do MnS e rompimento do filme passivo; (II) Dissolução da matriz e geração de cátions; e (III) Formação de óxidos [29]. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura indicam a iniciação e morfologia típica de um pite [30].</p>	15
<p>Figura 3.5: Dados experimentais para cinco métodos de processamento a laser de metais e ligas apresentando as típicas densidades de energia empregadas (valores indicados pelas linhas tracejadas). Fonte: Adaptado de Ion (2005) [42].</p>	18
<p>Figura 3.6: Esquemática da interação LASER-matéria. O LASER incidente é parcialmente absorvido pelo material, sendo esta energia a responsável por</p>	

sua fusão. Destacam-se a geração de keyhole, o desenvolvimento de pressão de recuo e a vaporização do material, características/comportamentos frequentemente observados a altas densidades de energia. Fonte: Própria.

..... 19

Figura 3.7: Diagrama de seleção de parâmetros baseado no aço inoxidável austenítico AISI 304, empregando um feixe de 12 mm de largura e valor efetivo de absorvidade de 0,45. Condições para fusão em várias profundidades são indicadas como linhas tracejadas. Fonte: Adaptada de Ion (2005) [42]. 21

Figura 3.8: Influência de potência e velocidade de varredura na profundidade e largura da seção transversal da poça de fusão, com destaque para morfologia de seção transversal de amostras refundidas com trilha única. Fonte: Adaptado de Xu et. al (2020) [50]. 22

Figura 3.9: Esquematização das estruturas resultantes em função das taxas de solidificação (R) e gradiente térmico (G) empregados. Ilustração da poça de fusão o comportamento de R e G/R ao longo desta. Fonte: Própria. 24

Figura 3.10: Diagrama esquemático da influência do uso de LASER sobre microestruturas sensibilizadas (aço inoxidável duplex S32950) [6] e com elevados teores de MnS (AISI 316L) [26]. Os resultados apresentados no diagrama são reportados na literatura para aços inoxidáveis tratados (RSL) e processados (L-PBF) por fusão à LASER. 25

Figura 3.11: Resumo dos resultados reportados por Chao et al. (2017) [26]. Perfil em linha obtida por MET-EDS das principais inclusões identificadas nas peças (A) forjada e (B) produzida por L-PBF do aço inoxidável austenítico 316L. Microestrutura do AISI 316L nas condições (C) obtida por L-PBF, (D) L-PBF-recozida e (E) forjada. (F) Curvas de polarização obtidas para as três condições citadas anteriormente. 27

Figura 4.1: Planejamento das atividades experimentais executadas. No tópico “AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO LOCALIZADA” os termos IGC e CORR. PITE, representam respectivamente, corrosão intergranular e corrosão por pite. Fonte: Própria. 29

Figura 4.2: Curva esquemática do teste de reativação potenciodinâmica de

duplo loop, baseado no método de Cihal. Fonte: Própria. 33

Figura 5.1: (A) Imagem por MEV da interface Metal base e poça de fusão sendo limitadas por linhas tracejadas. (C) A profundidade média da poça de fusão obtida para cada condição é apresentada no gráfico seguinte. Destaque para as microestruturas típicas obtidas após refusão a LASER (exemplo da condição 150 W), evidenciando (B) estruturas dendríticas, crescimento planar e (D) estruturas celulares. (E) Imagem por MEV do material como recebido destacando a presença da ferrita- δ 38

Figura 5.2: Difratograma de raios-X do material V316L sem refusão e após refusão a LASER aplicando diferentes densidades de energia em potências de (A) 150 W e (B) 300 W. Destaca-se a presença de uma estrutura austenítica para todas as condições. Ampliações em log nos respectivos difratogramas revelam a presença da ferrita delta em maiores frações para o material sem refusão. 40

Figura 5.3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do topo das amostras após refusão a LASER empregando: 150 W com densidade de energia de (a) 2000 J/cm² e (b) 500 J/cm², e 300 W também empregando densidade de energia de (c) 2000 J/cm² e (d) 500 J/cm². (e) Ampliação das inclusões típicas verificadas nas imagens e seu (f) mapeamento de EDS. 41

Figura 5.4: (a) Imagens de MEV e mapeamento de EDS das amostras como recebida e após refusão a LASER à 150 W e 300 W (com densidade de energia de 2000 J/cm²). (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e mapeamento de EDS para a condição refundida à 150 W. 43

Figura 5.5: Curva de reativação potenciocinética de duplo loop para o material V316L sem refusão (SR) e refundido com potência de 150 W e 300 W em diferentes densidades de energia. 44

Figura 5.6: Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo (3600s) para o material V316L sem refusão e refundido a LASER com potência de 150 e 300 W e diferentes densidades de energia. 48

Figura 5.7: Valores médios de OCP e Epite em função da densidade de

energia aplicada.	48
Figura 5.8: Curvas de polarização para o material V316L sem refusão e após refusão a LASER com potência de (a) 150 W e (b) 300 W com diferentes densidades de energia aplicada.	50
Figura 5.9: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após teste de polarização potenciodinâmica em 0.6 M de NaCl para as condições: (a) V316L como recebido e V316L refundido com densidade de energia de 2000 J/cm ² sob potência de (b) 150 W e (c) 300 W. (d, e) Maiores ampliações do ataque ao material refundido a 300W mostram dissolução preferencial em torno das trilhas de refusão e marcas de corrente de convecção. (f) Imagens obtidas no interior do pite para a condição citada anteriormente destacam a presença de células com paredes ricas em elementos resistentes à corrosão, gerando redes tridimensionais após a corrosão.	53
Figura 5.10: Concentração dos elementos dissolvidos normalizada por Fe nas condições do V316L: sem refusão e após refusão a 2000 J/cm ² com potência de 150 W e 300 W. Solução coletada logo após o teste atingir o potencial de pite para cada condição.	57
Figura 5.11: Concentração de elemento dissolvido durante as etapas de OCP passivação e desenvolvimento do potencial para Ep _{ite} nas amostras (a) sem refusão, V316L - SR e (b) após refusão à 300 W.	58
Figura 5.12: (a) Diagrama de Nyquist para o material V316L nas condições sem refusão (V316L-SR), e após refusão a LASER a 2000 J/cm ² com potências de 150 W (RSL-150 W) e 300 W (RSL-300 W). Ampliação na região de altas frequências no diagrama de Nyquist destacando a resistência ôhmica associada. Representação de Bode em (b) todo o espaço de frequência e (c) nas frequências onde o comportamento de CPE é evidente.	59
Figura 5.13: Representação de Bode das amostras V316L-SR, RSL-150 W, e RSL-300 W corrigida pela impedância ôhmica.	63
Figura 5.14: Alfa efetivo das amostras V316L-SR, RSL-150 W, e RSL-300 W corrigida pela impedância ôhmica.	64
Figura 5.15: Gráfico da capacitância complexa, abordagem de Cole-Cole. O	

valor que se assume como capacitância é o ponto que toca o eixo-X, sendo capacitância obtida no eixo real. Maiores descrições podem ser consultadas em [87].	66
Figura 5.16: Perfil de resistividade segundo o modelo de power-law para o material V316L sem refusão e após refusão a LASER à 150 W e 300 W.	67
Figura 5.17: Espectro de XPS dos elementos Cr e Fe para as condições (a,b) V316L sem refusão e (c,d) refundido a 2000 J/cm ² aplicando potência de 300 W.	69
Figura 5.18: Proporção relativa de óxidos (a) Fe e (b) Cr presentes no filme passivo do material V16L sem refusão (V316L-SR) e após refusão superficial a LASER a 300 W (RSL-300 W).	71

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AIA: Aço Inoxidável Austenítico

AISI: *American Iron & Steel Institute*

ASTM: *American Standard for Testing of Materials*

EIS: *Electrochemical impedance spectroscopy*

ISO: *International Organization for Standardization*

IGC: *Intergranular Corrosion*

IGSCC: *Intergranular Stress Corrosion Cracking*

LASER: *Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation*

L-PBF: *LASER - Powder Bed Fusion*

MA: Manufatura Aditiva

OCP: *Open Circuit Potential*

RSL: Refusão Superficial a LASER

CPE: *Constant Phase Element*

|Z|: Módulo de impedância

RHF: *Resistance at High Frequency*

RLF: *Resistance at Low Frequency*

Re: Resistência do eletrólito

Z_{filme}: Impedância do filme

μ: micra

δ: Ferrita delta

γ: Austenita

ε₀: Permissividade do vácuo

α: Coeficiente de CPE

δ: Espessura do filme

ε: Constante dielétrica relativa

ρ₀: Resistividade na interface metal/filme passivo

ρ_δ: Resistividade na interface filme passivo/eletrólito

1 INTRODUÇÃO

A produção de aços inoxidáveis tem crescido pronunciadamente nos últimos 70 anos devido à necessidade crescente de materiais mais duráveis e seguros. Enquanto a produção de aços inoxidáveis em 1950 foi de 1 milhão de toneladas, a de 2021 atingiu cerca de 58,29 milhões de toneladas, com um aumento de mais de 50x [1]. Dentre os aços inoxidáveis, os aços inoxidáveis austeníticos (AIA) se destacam, representando aproximadamente 50% da produção desta classe de ligas [1]. São materiais versáteis e amplamente empregados em diversos setores, desde o alimentício à indústria de óleo e gás, justificado por seu portfólio de características como tenacidade, resistência mecânica e resistência à corrosão em grande variedade de ambientes e aplicações. Entretanto, a principal característica de AIA, a resistência à corrosão, é comumente afetada pela presença de sulfetos e carbonetos em sua microestrutura, uma vez que tais precipitados causam regiões preferenciais para a corrosão localizada, aumentando a susceptibilidade à corrosão por pite e intergranular. Por seu difícil monitoramento principalmente em grandes instalações, corrosões deste tipo podem resultar em perdas irreparáveis, com consequências ambientais e humanas, além de implicar em altos custos pelo reparo das instalações, equipamentos e possíveis indenizações.

Calcula-se que os gastos diretos e indiretos com corrosão somam anualmente mais de 3,4% do Produto Interno Bruto (PIB) mundial, o que representou aproximadamente US\$ 2,5 trilhões para o ano de 2013 [2]. Os custos indiretos, associados às perdas decorrentes dos processos corrosivos, são os indicadores de mais difícil obtenção, principalmente quando envolvem perdas ambientais, que são parâmetros complexos de mensurar. Assim, os custos reais com corrosão podem ser ainda superiores ao que apontam os estudos.

Estima-se que entre os anos de 1999 e 2001, os Estados Unidos da América apresentou um gasto equivalente a 3,1% do seu PIB com despesas indiretas devido à corrosão, sendo os custos totais 6,2% do PIB [3]. Dados mais recentes disponíveis (2014), indicam para China uma despesa equivalente a 3,34% do seu produto interno bruto em custos diretos e indiretos [4]. No Brasil,

as porcentagens são ainda superiores, com um custo próximo a 4% do PIB, segundo os dados referentes ao ano de 2015 obtidos pelo *International Zinc Association* (IZA) [5]. A **Figura 01** apresenta uma análise geral dos gastos associados a este fenômeno em alguns países do mundo e conglomerados.

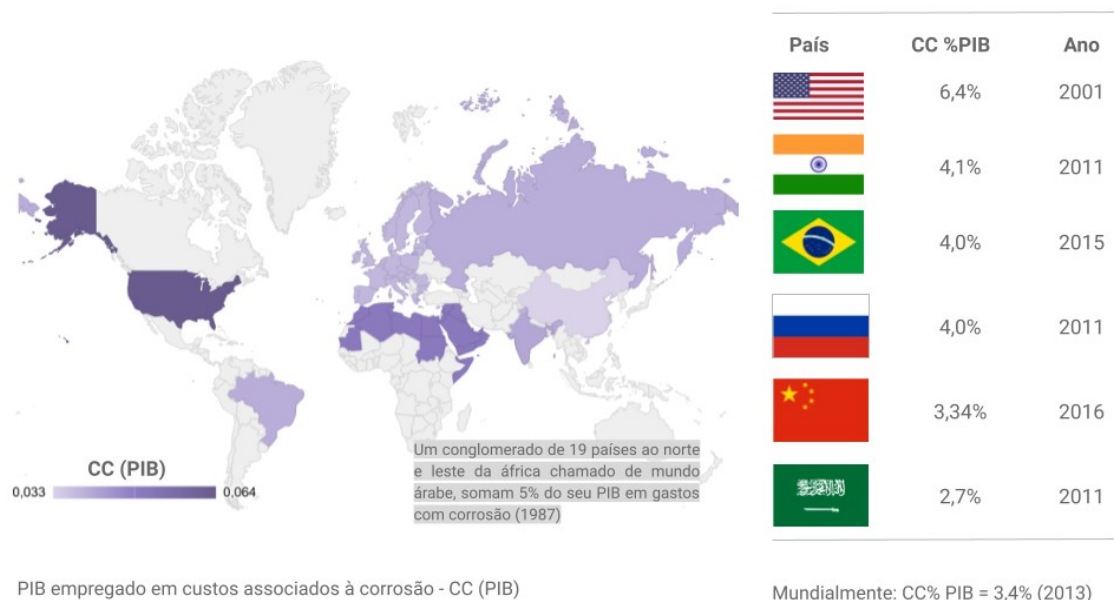


Figura 1.1: Mapa de custos totais (diretos e indiretos) com corrosão por países/conglomerados de países em relação aos seus respectivos valores de Produto Interno Bruto (PIB) (CC%PIB). Os dados condensados no mapa foram obtidos de fontes distintas e referem-se a anos distintos em função dos dados disponíveis [2,3,4,5].

Estudos realizados pela NACE *International* (2016) revelam que adotando práticas adequadas para controle de corrosão, o mundo seria capaz de economizar anualmente entre 15 e 35% dos custos já despendidos com este fenômeno [2]. Exige-se, portanto, investimento em pesquisas que compreendam melhor os processos corrosivos, atuando para o aperfeiçoamento de tecnologias existentes ou desenvolvimento de novas rotas que aumentem a resistência à corrosão em aços.

Dentre algumas das estratégias utilizadas para melhorar a resistência à corrosão de um material metálico estão as adições de elementos de liga como cromo e molibdênio, os quais atuam para o desenvolvimento de uma camada protetora mais eficiente. No entanto, tais adições não são por si só suficientes,

uma vez que em certas condições de solidificação e ciclo térmico, o material resultante pode apresentar microestrutura heterogênea com fases deletérias. Assim, faz-se necessário em muitos casos a realização de tratamentos térmicos que sejam capazes de reduzir estas heterogeneidades. Ressalta-se que peças complexas e massivas são especialmente desafiadoras de serem tratadas termicamente, devido ao tempo de aquecimento e às deformações diferenciais e empenamentos decorrentes do gradiente de resfriamento. Sendo a corrosão um processo de degradação superficial, compreende-se que a restauração da microestrutura superficial pode assegurar a apropriada resistência à corrosão.

O processo de Refusão Superficial a LASER (RSL) ganha crescente interesse científico e tecnológico, sendo um método versátil e eficaz para a produção de peças, reparos de componentes de geometria complexa, e engenharia de superfície. Caracterizado pela alta densidade de energia associada ao feixe de LASER e taxas de resfriamento superiores aos processos convencionais, a RSL promove superficialmente a refusão do material, seguida de um rápido resfriamento, controlando a microestrutura superficial resultante. Sendo a corrosão um processo de degradação iniciado na superfície, a RSL se mostra promissora como método restaurador da microestrutura adequada em AIA comprometidos por sensibilização e/ou elevado teor de sulfetos superficiais.

Trabalhos recentes que envolvem processamento por fusão em leito de pó à laser (L-PBF, do inglês *Laser Powder Bed Fusion*) têm reportado aumento pronunciado da resistência à corrosão por pite em AIA obtidos por L-PBF em comparação ao mesmo material forjado. Atribuem superior comportamento à possível evaporação dos sulfetos de manganês (MnS) e dissolução dos carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6), sendo resultado direto das altas taxas de aquecimento e resfriamento proporcionadas pela tecnologia à LASER [6,7].

Mesmo com a crescente aplicação desta tecnologia em métodos de processamento (manufatura aditiva por L-PBF) e tratamento superficial (RSL) de materiais metálicos, escassa ainda é a literatura que aborde e principalmente que investigue o processo e os mecanismos de eliminação ou atenuação do efeito deletério de sulfetos por meio do LASER, assim como a influência dos parâmetros dessa tecnologia sob tal processo. O presente projeto visa, portanto,

investigar a mitigação dos efeitos deletérios de iniciadores de corrosão localizada, com enfoque no sulfeto de manganês, através do método de RSL do aço AISI 316L.

2 OBJETIVOS

O desenvolvimento do presente trabalho tem por objetivo investigar, avaliar e compreender a influência da refusão a LASER e das densidades de energia empregadas na eliminação de iniciadores de corrosão localizada do tipo sulfetos de manganês em aços inoxidáveis AISI 316L. Para alcançar o objetivo principal, faz-se necessário a realização dos seguintes objetivos específicos:

- I. Avaliar a possibilidade de dissolução de sulfeto de manganês em AISI 316L durante o ciclo térmico induzido por refusão a LASER;
- II. Investigar a resistência à corrosão por pite de aço 316L refundido por LASER, face a condição comprometida;
- III. Estimar o mecanismo de decomposição dos sulfetos durante o processamento por LASER;
- IV. Investigar e avaliar o filme passivo desenvolvido na superfície do metal 316L antes e após RSL com auxílio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.
- V. Caracterizar, por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, o filme passivo gerado para o aço 316L nas condições como recebido e tratado por RSL.
- VI. Concluir sobre a efetividade do tratamento de refusão a LASER como método para restabelecer a resistência à corrosão por pite no aço AISI 316L comprometidos por sulfeto de manganês.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos e suas Aplicações

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas que apresentam obrigatoriamente cromo (Cr), em um teor mínimo de 11%, e outros elementos de liga, como níquel e molibdênio, em proporções que variam a depender da classe do aço [8]. Uma das principais características desses materiais é a capacidade espontânea de passivação, baseado na formação espontânea de um filme protetor nanométrico, denso e aderente, composto de elementos resistente à corrosão (e.g. Cr e Mo) e oxigênio [8,9]. O metal ativo é, portanto, protegido pela barreira imposta pelo filme passivo, restringindo a dissolução do metal.

A ASTM A240/A240M – 20a apresenta as características dos aços inoxidáveis, com enfoque nas 04 principais classes, sendo estas: aços inoxidáveis austeníticos, aços inoxidáveis ferríticos ou martensítico, e os aços inoxidáveis duplex (austenítico-ferrítico). A descrita classificação é realizada em termos de composição química, tal que estas ditarão características microestruturais, assim como é evidenciado pela nomenclatura das classes [10].

Composição química e tratamentos térmicos são variáveis especialmente importantes para a definição da microestrutura e propriedades de aços inoxidáveis. A ocorrência de uma fase em detrimento de outra é alcançada pela adição de elementos estabilizadores. Seu papel é a ampliação de campos de estabilidade de fase específica, permitindo a existência estável desta em uma maior faixa de temperatura. Em aços, os estabilizadores permitem o crescimento de campos ferríticos e austeníticos em função de um ou outro.

Ditos elementos alfacênicos, adições de Cr, Mo, e Si são comumente empregados para expansão do campo ferrítico às custas da restrição do campo austenítico [11,12]. Sendo os aços inoxidáveis ricos em Cr, a obtenção de um aço inoxidável austenítico implica na necessidade de adição de outros elementos capazes de reduzir o campo ferrítico em favor do campo austenítico. Para tal, são adicionados elementos austenitizantes ou gamagênicos, com destaque

especial ao Ni, Mn e N [12]. O diagrama de Schaeffler (Figura 3.1) melhor evidencia a relação microestrutura, elementos alfacênicos e gamagênicos, estes descritos no diagrama como cromo e níquel equivalente, respectivamente.

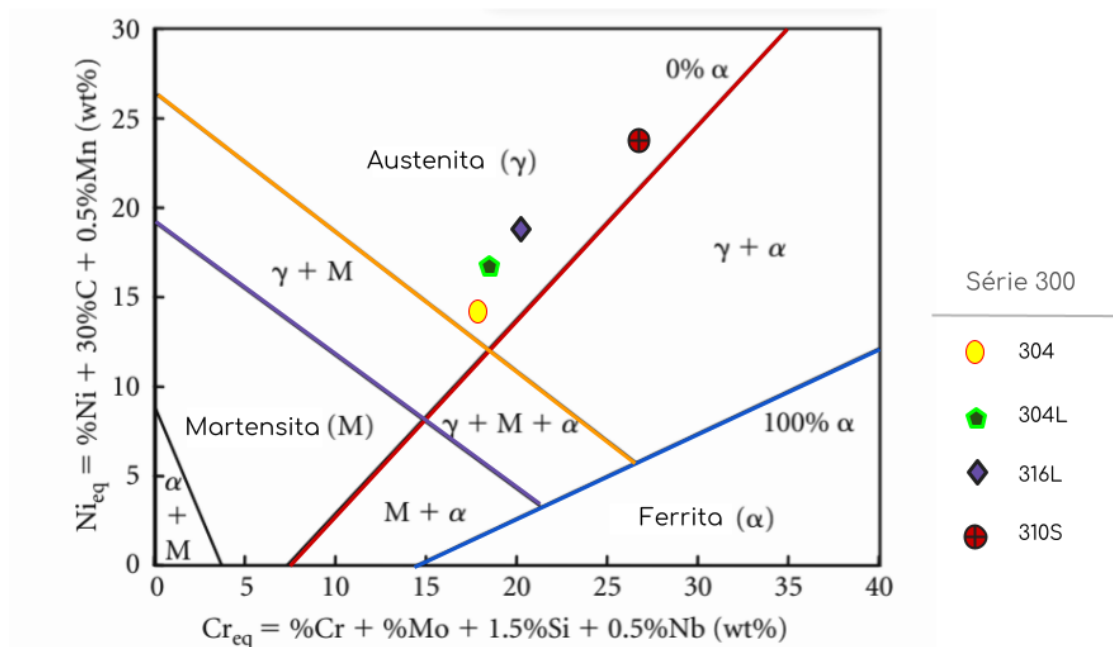


Figura 3.1 - Diagrama de Schaeffler indicando as diferentes fases obtidas a partir dos critérios de níquel e cromo equivalente, com destaque para algumas ligas da série 300, sendo estas: AISI 304, AISI 304L, AISI 316L e AISI 310S. Fonte: Adaptado de Colpaert (2008) [12] & Ion (2005) [13].

Aços inoxidáveis austeníticos (AIA) exibem estrutura cúbica de face centrada (CFC) com adição de níquel entre 7% e 20%, e cromo com teores que variam de 15% a 25%, segundo ASTM A240/A240M-20a [10]. São especialmente interessantes para aplicações em elevadas temperaturas, dada sua resistência ao amolecimento e à deformação a quente. Em função da sua estrutura CFC, possuem altos valores de resistência ao impacto e não apresentam o fenômeno de transição dúctil-frágil [12].

3.1.1 Série 3XX

A **Figura 3.2** apresenta alguns dos aços inoxidáveis austeníticos disponíveis no mercado mundial, bem como características de aplicações

destes. Os comentários que seguem, abordam os aços AISI 304 e principalmente o 316L, sendo este o objeto de estudo do presente trabalho.

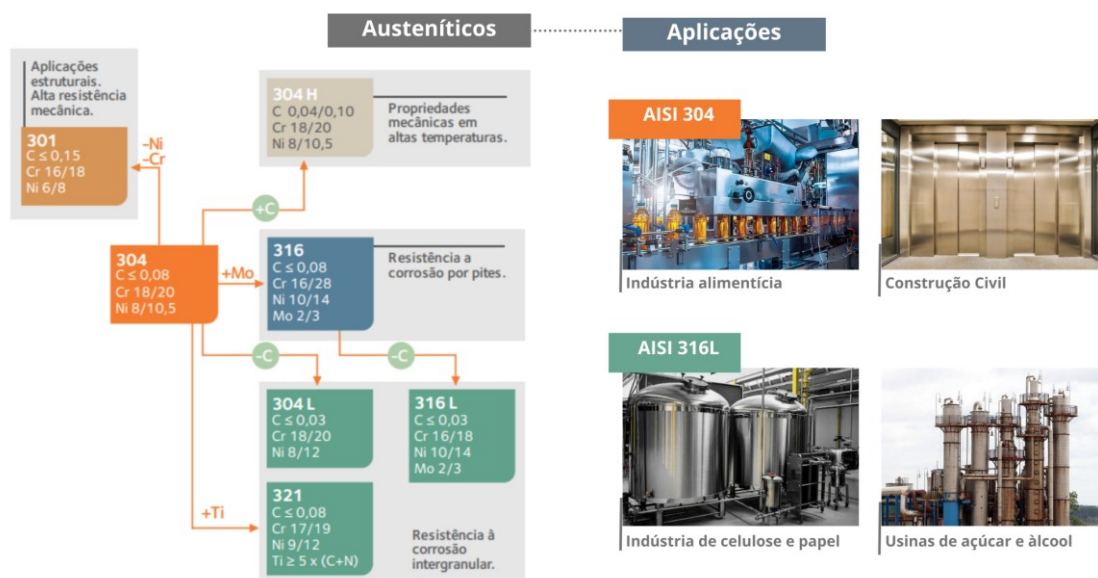


Figura 3.2: Exemplo de aços inoxidáveis austeníticos (série 300) e suas aplicações, com destaque para a diferenciação a partir dos elementos de liga. Fonte: Adaptado de Carbó (2008) [14].

O aço AISI 304 (18%Cr-8%Ni) é um dos mais comuns AIA, sendo empregado desde o setor arquitetônico ao alimentício. Uma das limitações deste material refere-se ao seu uso em ambientes ricos em íons cloretos, podendo nestas condições sofrer corrosão por pites, e em meios ácidos, corrosão intergranular, em caso de sensitização [14]. Como indicado na **Figura 3.2**, o aço inoxidável AISI 316L é resultado da adição de molibdênio (aproximadamente 2%) e redução de carbono (limite superior de 0,03%) à composição original do aço 304, o que o torna mais resistente à corrosão localizada por pites e frestas [14]. O molibdênio atua para fortalecimento do filme passivo, e a redução de precipitados de carbonetos de cromo resulta dos menores teores de C. São comumente aplicados em equipamentos para processamento de alimentos e em plantas químicas. Embora mais resistentes à corrosão induzida por sensitização, a presença de sulfeto de manganês em aços AISI 316L são causadores de expressiva perda de resistência à corrosão por pite.

3.2 Mecanismos de corrosão em materiais metálicos

A corrosão é caracterizada como um fenômeno normalmente deletério e espontâneo comumente evidenciado em materiais metálicos. A espontaneidade deste processo está associada à aspectos energéticos, sendo elementos metálicos encontrados na natureza combinado ao oxigênio, condição mais estável e energeticamente favorável [15,16].

Sendo o tipo de corrosão a mais comum, a corrosão eletroquímica baseia-se na transferência de carga através de uma interface ou eletrólito, ocorrendo frequentemente em meios aquosos [17]. O mecanismo de corrosão eletroquímica é guiado por 3 atores principais, sendo eles: ânodo, catodo e eletrólito. A região anódica é responsável pela doação de elétrons (e^-), região que oxida, havendo nesta dissolução do material metálico com sua passagem em formas de íons para solução [18]. O cátodo atua na recepção dos elétrons provenientes da região anódica, reduzindo os íons dissolvidos no eletrólito [17, 18]. O deslocamento de e^- e íons é função dos sistemas que interligam tais regiões. Portanto é conveniente ressaltar que as regiões anódica e catódica devem estar eletricamente conectadas para que os e^- possam fluir de uma à outra, dando continuidade ao processo. A corrente iônica é possível ao passo que haja um meio condutor, neste caso o eletrólito, capaz de permitir a difusão de ânions e cátions. Assim, o eletrólito permite o deslocamento dos íons metálicos a partir da região anódica bem como a condução de outros íons às regiões mais eletronegativas ou catódicas, para a manutenção da eletroneutralidade.

3.3 Corrosão induzida por carbonetos e sulfetos

A necessidade de materiais metálicos capazes de serem resistentes e tenazes em condições severas de aplicação contribui para o desenvolvimento de aços de composição complexa, ricos em elementos de liga. Tal variedade composicional pode resultar na precipitação de fases deletérias em certas faixas de temperatura, afetando negativamente o desempenho do material em serviço. Nos AIA, os principais problemas deste tipo reportados referem-se às precipitações de carbonetos de cromo do tipo Cr_{23}C_6 e sulfetos de manganês (MnS), que afetam diretamente a resistência à corrosão localizada desses materiais, acarretando regiões susceptíveis à corrosão ativa ao longo do filme passivo formado.

3.3.1 Corrosão Intergranular

A corrosão intergranular, do inglês *Intergranular Corrosion* (IGC), é uma corrosão do tipo localizada caracterizada por ocorrer ao longo dos contornos de grãos. Atribui-se esse tipo de ataque ao fenômeno de sensitização, que por gerar precipitados ricos em cromo nos contornos, caso dos carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6), resulta em regiões adjacentes empobrecidas deste mesmo elemento, implicando na geração de uma película protetiva menos resistente [18].

O fenômeno de sensitização é verificado em aços inoxidáveis quando estes são submetidos a elevadas temperaturas por tempos prolongados. Na presença desses precipitados é comum a redução de características como resistência a corrosão, tornando a liga suscetível a IGC e corrosão intergranular sob tensão (do inglês, *intergranular stress corrosion cracking* - IGSCC), fatores que limitam a vida útil de componentes em aplicação [19].

Em temperaturas superiores a 400 °C e tempos prolongados, é possível verificar a formação de carbonetos e fases intermetálicas, como ilustrado no diagrama de Tempo-Temperatura-Precipitação, **Figura 3.3**. Tais condições térmicas são capazes de sensibilizar o material, onde a precipitação de Cr_{23}C_6 ocorre preferencialmente nos contornos de grãos, empobrecendo regiões

adjacentes ao precipitado. Em função deste gradiente de composição, há a formação de uma película protetora deficiente, com falhas e espessura irregular [20, 21], exibindo assim dissolução preferencial do filme ao longo dos contornos de grãos, como indicado no esquema pela imagem de MEV de um material atacado intergranularmente.

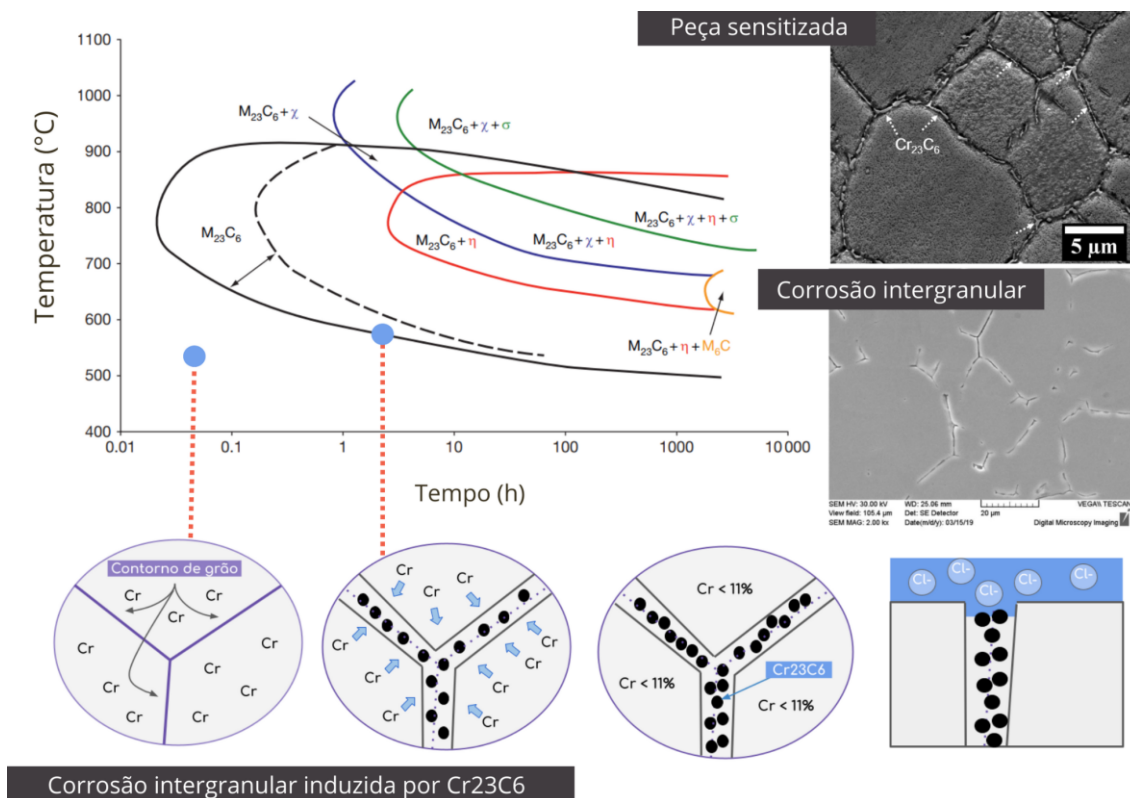


Figura 3.3: Diagrama esquemático do fenômeno de sensibilização e corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos. Destaca-se as condições de sensibilização para uma liga 3XX [22], exibindo imagens de microscopia eletrônica de varredura para peça sensibilizada antes e após corrosão intergranular [23].

Para controle desses precipitados e minimização da corrosão intergranular em aços inoxidáveis, três rotas são usualmente empregadas, sendo estas: (1) Tratamento de solubilização, (2) Adição de elementos estabilizadores, como titânio e nióbio e (3) Redução dos teores de carbono.

Tratamentos de solubilização entre 1065 °C e 1121 °C, seguidos de resfriamento rápido (em geral realizados em água) são comumente empregados para garantir a apropriada dissolução de fases como Cr_{23}C_6 , e uma maior homogeneização das ligas [18]. A possibilidade destacada para minimização da corrosão intergranular é complexa quando a ocorrência da sensitização se dá em campo, como nas etapas de reparo de componentes com processos de soldagem convencional.

A estabilização de aços inoxidáveis, por sua vez, conta com adição de Ti e/ou Nb, os quais são fortes formadores de carbonetos, sendo a associação destes elementos com carbono energeticamente mais favoráveis quando comparados às reações entre este e cromo [24]. Adicionalmente, o processo de estabilização apesar de efetivo em geral, tende a elevar o custo do material, uma vez que elementos como Ti e Nb são mais escassos.

Outra estratégia empregada trata da redução das porcentagens de carbono com limite superior de 0,03 %C, resultando em um aço nomeadamente *low carbon*, caso do AISI 304L e AISI 316L. É importante destacar, que a redução dos níveis de carbono não evita completamente a precipitação de Cr_{23}C_6 , mas reduz a cinética de formação destes, gerando carbonetos isolados, e culminando, portanto, em menores graus de sensitização possíveis de serem alcançados. A precipitação de carbonetos nesse caso será uma função maior do tempo de exposição, como reportam Doerr et al. (2017) [25], em que os mesmos níveis de sensitização são alcançados para 304 e 304L, desde que operem nas mesmas condições de temperatura, necessitando este último de um tempo de exposição 3 vezes maior que o empregado para o 304. É importante destacar que o menor teor de C limitará esse comportamento, uma vez que a sensitização máxima seja alcançada.

3.3.2 Corrosão por Pite

Os sulfetos de manganês (MnS) são inclusões não-metálicas geralmente preferenciais em comparação aos sulfetos de ferro (FeS), inclusões que por apresentarem baixo ponto de fusão podem causar problemas relacionados a

trincas durante a laminação a quente e outros processos que demandem elevação considerável de temperatura [26]. Sendo termodinamicamente mais estável, a geração de MnS é uma alternativa comum para lidar com as impurezas de enxofre e reduzir a ocorrência de FeS. Em aços que necessitem de características especiais como boa usinabilidade (referenciados em inglês como *free cutting steel*), a presença desse tipo de inclusões é induzida artificialmente, dado seu efeito lubrificante, aumentando a vida útil das ferramentas de corte através da redução de tamanhos dos cavacos das peças usinadas.

No entanto, inclusões do tipo MnS, mesmo quando desejadas, podem ser prejudiciais em diversas aplicações já que reduzem a ductilidade do material e são pontos preferenciais para corrosão por pite, como apontam os estudos realizados por Laleh et al. (2020) [27]. A **Figura 3.4** apresenta a esquematização do processo de corrosão por pite a partir de uma inclusão de MnS e morfologia típica de um pite gerado.

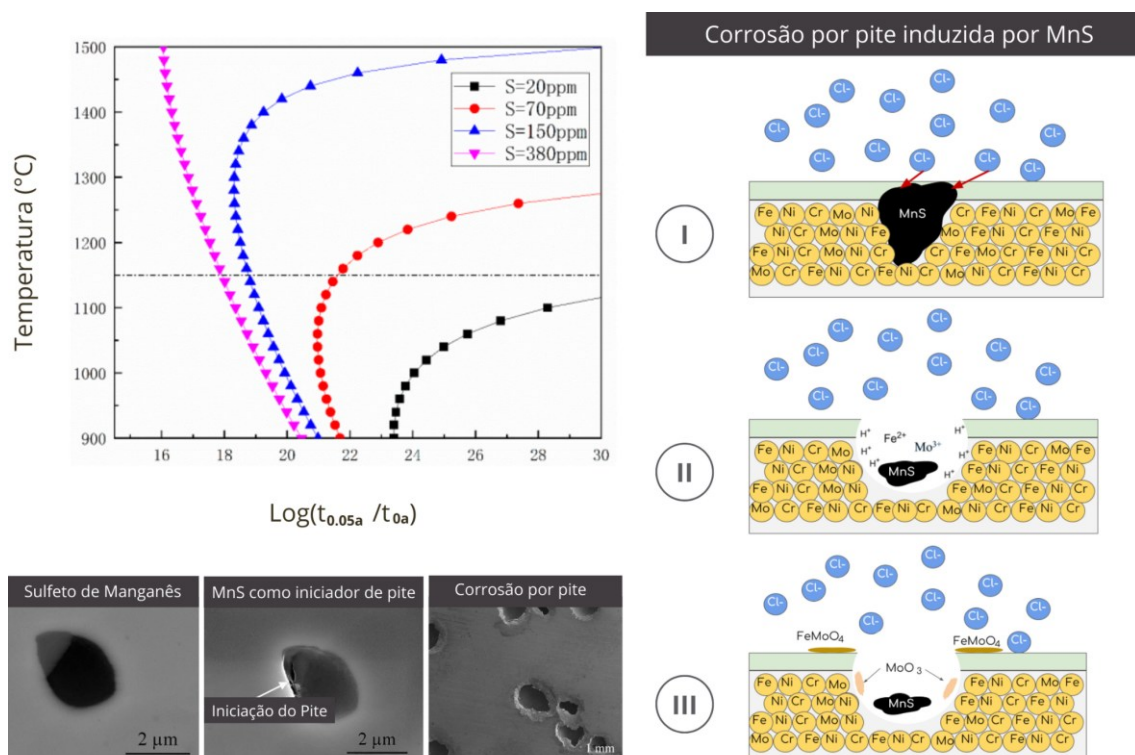


Figura 3.4: Diagrama esquemático de corrosão por pite induzida por MnS. Destaca-se as condições de precipitação de tais fases [28], descrevendo os estágios: (I) Dissolução parcial do MnS e rompimento do filme passivo; (II)

Dissolução da matriz e geração de cátions; e (III) Formação de óxidos [29]. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura indicam a iniciação e morfologia típica de um pite [30].

A corrosão do tipo pite, é descrita como uma das corrosões mais perigosas visto seu difícil monitoramento, ocorrendo especialmente em ambientes que contêm íons cloretos e soluções ácidas. Caracterizada pela formação de cavidades de diâmetro reduzido e profundidade apreciável, a corrosão por pite é resultado do rompimento local do filme passivo com dissolução preferencial do material a partir deste ponto [31].

O fenômeno de corrosão por pite em especial acerca de sua iniciação, ainda levanta divergências entre estudiosos da área. Como discorre Zhang (2018) [32], em seu trabalho de revisão sobre o assunto, duas hipóteses são especialmente difundidas: A primeira propõe que o pite inicia-se a partir de uma zona de depleção de Cr formada adjacientemente ao MnS [33], sendo esta região incapaz de formar um filme protetor eficiente. A segunda hipótese, sugere que o pite tem sua origem associada a dissolução local da própria inclusão de sulfeto, esta desprovida de um filme passivo rico em cromo [34-36]. A última hipótese destaca-se como a mais aceita e disseminada.

Trabalhos anteriores que tentam desvendar os mecanismos de iniciação de corrosão por pite a partir do MnS, indicam que as inclusões por si só não são suficientes para atuarem enquanto pontos iniciadores de corrosão, atestam que fatores como composição, densidade e tamanho do MnS são cruciais [34, 37]. Estudos realizados por Ke & Alkire (1995) [38] apontam que inclusões de MnS com dimensões superiores a $0.7 \mu m$ apresentam comportamento ativo, enquanto àquelas menores são inativas, não atuando, portanto, como iniciadores para corrosão por pite. A relação dimensão de inclusão e sua capacidade de atuar como sítio ativo também é reportada em outros trabalhos [39, 40]. Assim, a melhora na resistência a corrosão por pite em AIA pode ser dada não apenas pela remoção completa de MnS, como também pela restrição de seus tamanhos e distribuição [26].

3.4 Tecnologia LASER para processamento de materiais metálicos

LASER, acrônimo do inglês *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, destaca-se como uma tecnologia promissora para processamento de materiais metálicos, sendo aplicada na fabricação de componentes (e.g. L-PBF) à tratamentos de superfície (e.g. RSL). A radiação a LASER é obtida através da transição de elétrons de um estado excitado para um estado fundamental, tendo como retorno a liberação de fótons, provenientes da queda energética. Baseado em um sistema de amplificação, os fótons emitidos inicialmente estimulam novas emissões. No processo de emissão estimulada, um fóton colide com outra espécie excitada, fazendo com que esta libere seu fóton prematuramente. Os fótons viajam na mesma direção até a próxima colisão, construindo assim um fluxo de densidade crescente [41].

A operacionalidade de um sistema LASER é função de três componentes principais, sendo eles: um meio ativo, no qual a luz pode ser amplificada; uma fonte de excitação ou "bombeamento" deste meio; e uma cavidade ótica ou ressonador ótico, este capaz de fornecer um *feedback* ótico ao sistema [41, 42].

Os LASER's podem ser classificados quanto a potência, comprimento de onda, modo de operação e meio ativo, sendo esta última comumente a forma primária de classificação [41, 42]. Os meios ativos podem ser do tipo sólido, gasoso, líquido ou plasma, tal que estes ditarão características como comprimento de onda, eficiência, potência máxima de saída, entre outros. Comercialmente, destacam-se os LASER's gasoso de CO_2 e sólidos de Nd:YAG (Neodímio – Ítrio Alumínio Granada) e fibra, sendo os sistemas mais populares para processamento de materiais.

Em função de suas características, observou-se uma rápida adesão desta tecnologia enquanto fonte de calor para processamento de materiais metálicos, caso de processos como *cladding*, soldagem e manufatura aditiva, esta com destaque para Fusão em Leito de Pó (do inglês *powder bed fusion*, PBF) e Deposição Direta de Energia (do inglês *Directed Energy Deposition*, DED).

A grande diferenciação entre os processos empregados está no tipo de produto final que se pode obter. À nível de parâmetros de processamento, a distinção ocorre em especial pelas densidades de energia utilizadas, como ilustrado na **Figura 3.5**. O endurecimento, caracterizado como um processo de estado sólido, detém-se apenas ao aquecimento do material, operando em baixas densidades de potência e altos tempos de interação (baixa velocidade de varredura), evitando, portanto, a fusão do material ao passo que permite a difusão e homogeneização. Processos de soldagem empregam altas densidades de potência, visando a formação de cavidades profundas, e reduzido tempo de interação, dada as elevadas velocidades que maximizam a produção. Processos que envolvem fusão (caso do *cladding*, manufatura aditiva e algumas técnicas de corte) compreendem densidades de energia entre 10 e 1000 J/mm. Processos de vaporização (soldagem e outras técnicas de corte) atuam com densidades entre 100 e 10000 J/mm [42].

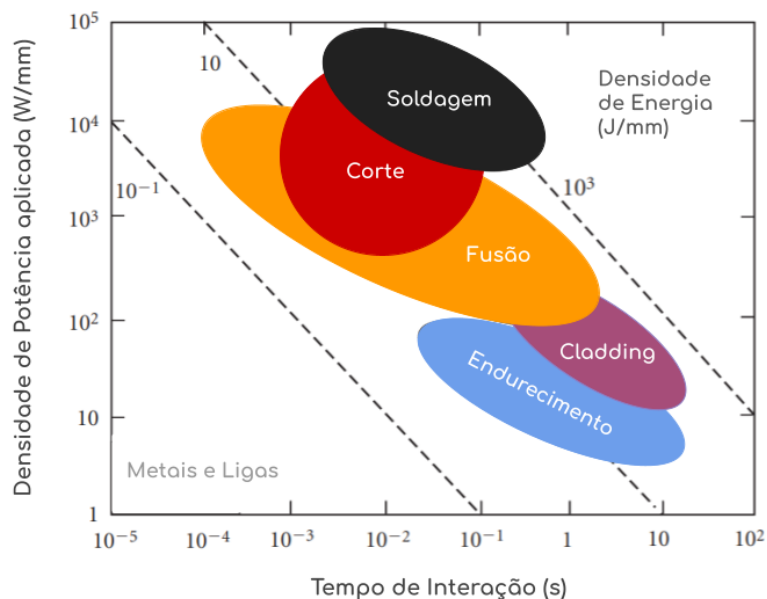


Figura 3.5: Dados experimentais para cinco métodos de processamento a laser de metais e ligas apresentando as típicas densidades de energia empregadas (valores indicados pelas linhas tracejadas). Fonte: Adaptado de Ion (2005) [42].

3.4.1 Interação LASER-matéria

A interação entre o feixe de LASER e o material é esquematizada na **Figura 3.6**, sendo similar para os distintos processos. O feixe incidente é parcialmente absorvido pelo material, sendo esta energia a responsável pela fusão ou refusão do material o qual o LASER incide. Uma maior ou menor absorção é função do comprimento de onda da fonte de calor e da absortividade do metal. Parte do feixe não absorvido pode sofrer outros dois fenômenos, sendo eles reflexão e transmissão. Materiais com baixa absortividade e superfície lisa em geral apresentam maior reflexão. A transmissão do feixe é menos comum, sendo observada para materiais transparentes [43,44].

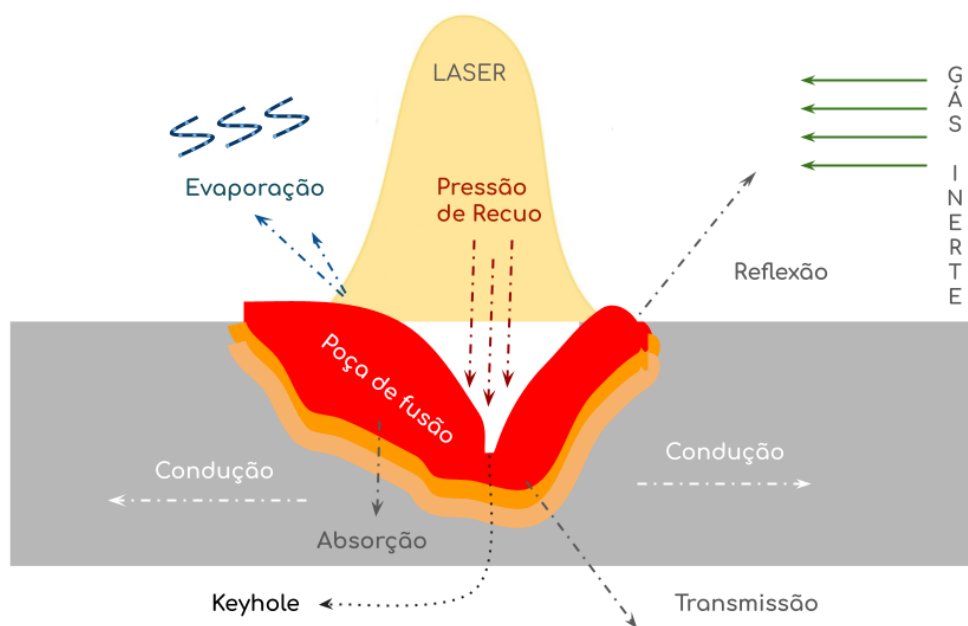


Figura 3.6: Esquematização da interação LASER-matéria. O LASER incidente é parcialmente absorvido pelo material, sendo esta energia a responsável por sua fusão. Destacam-se a geração de keyhole, o desenvolvimento de pressão de recuo e a vaporização do material, características/comportamentos frequentemente observados a altas densidades de energia. Fonte: Própria.

Seja no processo L-PBF ou na soldagem a LASER, o material (pó ou *bulk*) no qual o feixe incide, tem sua temperatura local elevada, alcançando a temperatura de fusão do metal quase que imediatamente, e gerando, portanto,

regiões denominadas poças de fusão. Elevadas densidades de energia podem resultar na vaporização de alguns componentes de liga (elementos com alta pressão de vapor), em geral situação não desejada, dado que implica em perda de material e geração de vazios na região processada.

A vaporização em processos a LASER é verificada a elevadas densidades de energia aplicada, sendo este fenômeno a transição do estado líquido para o gasoso. Nesta situação o material é submetido a temperaturas tão altas que os átomos excitados são capazes de superar a energia de ligação, escapando, portanto, da superfície [45]. O processo de vaporização, responsável por remoção de parte do calor da poça de fusão, é também responsável por induzir uma pressão de recuo no metal líquido, empurrando este para longe da região de interação matéria-LASER, o que resulta na formação de cavidades, comumente conhecidas como *keyhole* [46].

Segundo Liu & Wen (2022) [45], a poça de fusão consiste em regiões com *keyhole* e regiões ausentes destes, tal que nesta primeira a temperatura alcançada é superior ao ponto de ebulição do material, e a pressão de vapor dentro da cavidade excede a pressão ambiente. Dada a maior pressão, o vapor é movido para fora da superfície, havendo o transporte das espécies vaporizadas para a atmosfera circundante. Nas demais regiões onde não há presença de *keyhole*, a temperatura é inferior ou próxima ao ponto de ebulição, não sendo previsto o comportamento descrito anteriormente. É importante destacar que com a escolha de parâmetros otimizados a formação de keyholes tende a ser menos observada.

O ponto de ebulição (T_b) de um material é alcançado quando sua pressão de vapor saturado (P_s) torna-se igual a pressão ambiente (P_o). Por P_s define-se a pressão de vapor em que taxas de condensação e vaporização são iguais. Parâmetros como ponto de ebulição e pressão de vapor saturado são comumente utilizados para inferir uma maior ou menor tendência de vaporização, tal que valores de T_b mais baixo ou de P_s mais alto, geralmente indicam uma maior capacidade de vaporização a temperaturas menores [45]. Dada a diferença de tendência a vaporização de cada elemento, ligas

processadas por L-PBF podem apresentar alteração de concentração e composição se comparados ao seu pó precursor [47-49]. A mesma lógica pode ser extrapolada para processos de refusão superficial, sendo que a composição alterada se detém apenas à região refundida, sem alteração no metal base. A **Figura 3.6**, exibe as principais características de uma poça de fusão e os processos que se desenvolvem dentro desta.

3.4.2 Características da poça de fusão

O material fundido forma o que chamamos de poça de fusão, o qual espessura e aspectos como porosidade e microestrutura são definidos em especial por 4 parâmetros principais de processo, sendo eles: potência empregada, velocidade de varredura, distância entre pistas e distância focal. Os comentários que seguem se detêm a descrição dos três primeiros parâmetros citados.

O gráfico apresentado na Figura 3.7, baseado no AISI 304, melhor evidencia a relação potência absorvida e velocidade de varredura para profundidade de poça de fusão que se deseja alcançar, sendo a janela de operação definida por limites sólidos associados às temperaturas de fusão (1500 °C) e vaporização (3027 °C) da superfície do material [42]. Os valores de potência absorvida extrapolam as potências empregadas em processo como L-PBF.

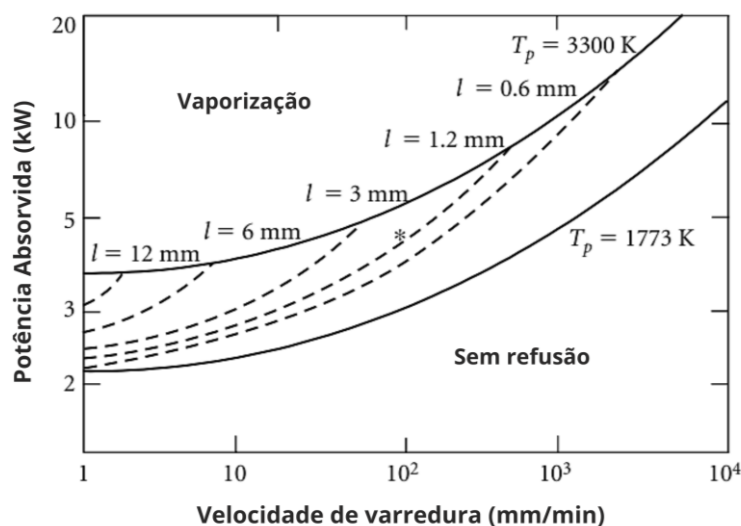


Figura 3.7: Diagrama de seleção de parâmetros baseado no aço inoxidável austenítico AISI 304, empregando um feixe de 12 mm de largura e valor efetivo de absorvidade de 0,45. Condições para fusão em várias profundidades são indicadas como linhas tracejadas. Fonte: Adaptada de Ion (2005) [42].

Elevadas velocidades de varredura resultam em menores poças de fusão, ao passo que elevadas potências aplicadas resultam em maiores frações de material fundido, sendo a adequada combinação desses parâmetros a responsável por uma maior ou menor poça de fusão em termos de profundidade e largura. Tais grandezas, aumentam rapidamente com o incremento da potência do LASER, seguidas de um aumento mais sutil [50]. Para maiores velocidades de varredura, tanto a profundidade quanto a largura da poça fundida decrescem quase que linearmente, como demonstrado no diagrama anterior.

À nível de densidade de energia empregada (E), sendo este parâmetro descrito pela equação 3.1, função direta de potência e inversa de velocidade varredura, o aumento de tal parâmetro culmina em um aumento linear da poça de fusão, consequência direta seja de uma baixa velocidade, alta potência, ou de ambos.

$$E = \frac{P}{V.d} \quad \text{Equação 3.1}$$

Tal que: E - Densidade de energia (J/mm^2); P - Potência empregada (W); V - Velocidade de varredura (mm/s), d - diâmetro do LASER (mm).

Estudos realizados por Xu et. al (2020) para ligas de Be-Al processadas por refusão a LASER, melhor evidenciam as relações supracitadas [50]. A **Figura 3.8** apresenta um resumo dos principais resultados obtidos pelo grupo, indicando a influência de parâmetros do processo sobre a poça de fusão. Grandezas como profundidade e largura da poça são acrescidas linearmente com o aumento de E , tal que para elevados valores, maior a secção transversal da poça e mais defeitos como poros são identificados. Com aumento da densidade de energia, a profundidade da poça de fusão também aumenta

tornando difícil a remoção de gás residual do fundo da poça, resultando em uma estrutura com poros.

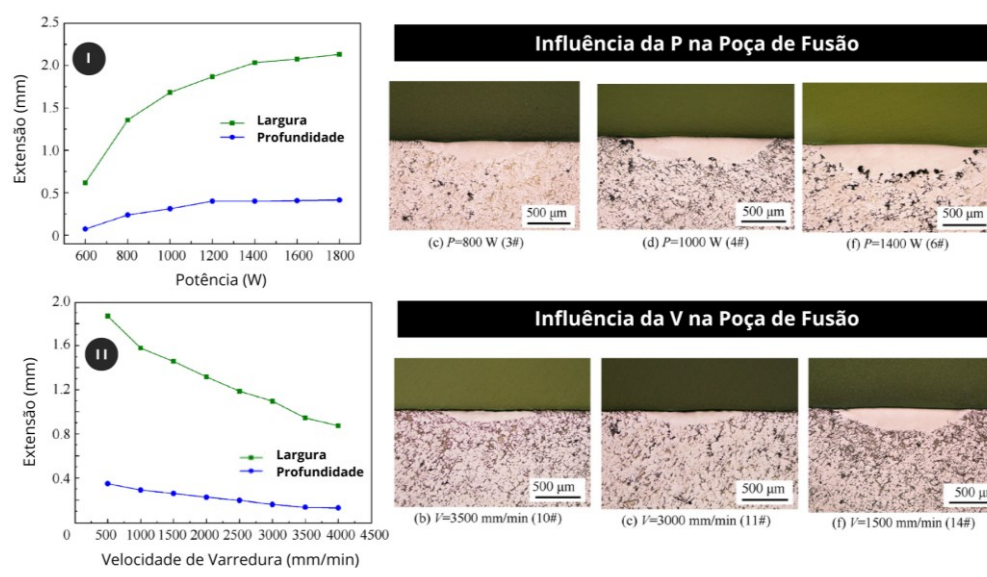


Figura 3.8: Influência de potência e velocidade de varredura na profundidade e largura da seção transversal da poça de fusão, com destaque para morfologia de seção transversal de amostras refundidas com trilha única. Fonte: Adaptado de Xu et. al (2020) [50].

A partir da equação 3.1, é possível evidenciar ainda a relação inversa entre E e d , tal que à medida que o espaçamento entre pistas decresce, maiores são as densidades energéticas alcançadas, implicando em menores taxas de resfriamento e maiores temperaturas na poça de fusão. Tais condições resultam em um gradiente térmico acentuado na frente de solidificação, podendo promover crescimento epitaxial e formação de grãos colunares, como descrevem Shao et al. (2022) [51] em seu trabalho com aplicação de L-PBF para superliga IN718.

A microestrutura resultante é uma função direta das condições de resfriamento, tal que elevadas taxas de resfriamento (seja consequência de alta velocidade de varredura ou menor potência aplicada) promovem um maior refino microestrutural, bem como podem corroborar para o aparecimento de fases metaestáveis e a supressão de outros constituintes. O esquema apresentado na **Figura 3.9** indica a relação entre taxa de solidificação (R), gradiente de

temperatura (G) e morfologia. O valor de G é especialmente alto na base da pista, reduzindo em direção à superfície, enquanto R é mínimo na base alcançando valores máximos distantes dessa. A razão G/R , capaz de definir a morfologia da frente de solidificação, decresce da base da pista até o topo, assim, na base é possível o aparecimento de uma frente planar para altos valores de G/R , tal que com a redução deste parâmetro instabilidades são desenvolvidas, podendo alcançar estruturas celulares e dendríticas, respectivamente (**Figura 3.9**).

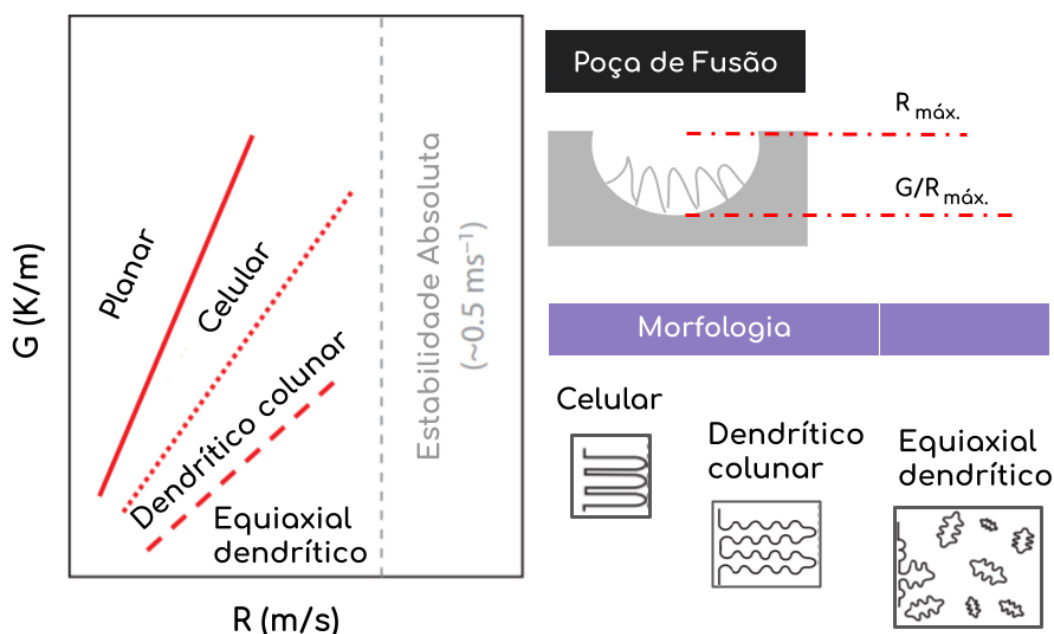


Figura 3.9: Esquematização das estruturas resultantes em função das taxas de solidificação (R) e gradiente térmico (G) empregados. Ilustração da poça de fusão e o comportamento de R e G/R ao longo desta. Fonte: Própria.

3.5 Recuperação superficial por refusão a LASER

A refusão superficial a LASER (RSL) evidencia-se como um dos métodos de tratamento superficial mais simples e econômico, sendo este último em especial pela não necessidade de adição de material. A interação superfície e LASER se dá através da excitação dos elétrons da banda de valência e de condução do material pelos fótons provenientes do LASER, em uma faixa de comprimento de onda entre 10 μm e 0.2 μm [52]. A elevada densidade de

energia associada ao feixe de LASER gera na peça aplicada uma superfície com propriedades superiores, sendo resultado direto do processo de refusão. A camada tratada, como reportado em diversos estudos, tem rugosidade diminuída, enquanto aspectos como dureza, resistência ao desgaste e resistência à corrosão são melhorados [53].

O processo de RSL é comumente aplicado em tratamentos térmicos superficiais locais, refusão de rachaduras superficiais e reparo de componentes super envelhecidos em serviço [54]. Apresenta como características, elevadas taxas de aquecimento e resfriamento (entre 10^5 e 10^8 K/s), alta produtividade, baixa distorção e estreitas zonas afetadas pelo calor, com controle preciso da profundidade da região a ser tratada [55]. Como consequência da pequena penetração térmica deste processo, as características do material base continuam inalteradas nas regiões mais distantes da superfície, o que garante à peça a manutenção de suas propriedades originais, aliado a uma maior qualidade superficial.

Em função da rápida solidificação associada ao processo, as peças tratadas a LASER apresentam microestrutura refinada e homogênea, com redução de precipitados e inclusões, e melhora na solubilidade, mostrando-se, portanto, promissor como restaurador da microestrutura de AIA comprometidos por sensitização e/ou elevado teor de sulfetos superficiais [6,7,26]. A **Figura 3.10** apresenta esquematicamente a influência da tecnologia LASER na restauração superficial de peças com carbonetos e sulfetos.

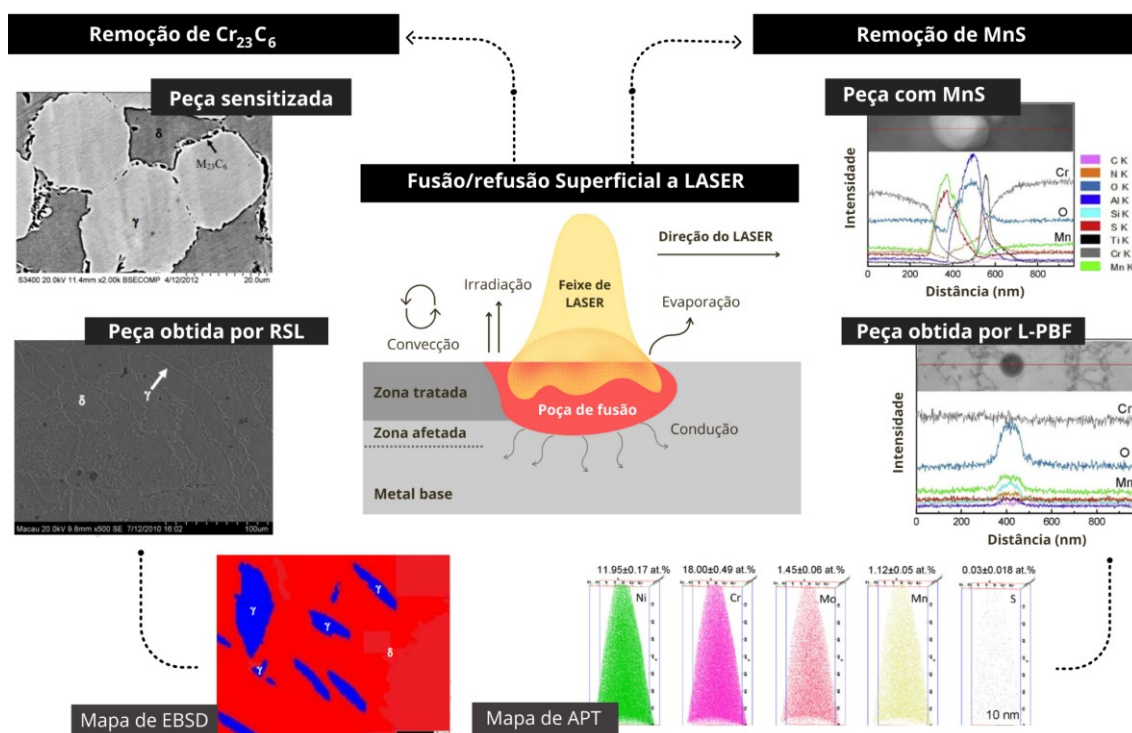


Figura 3.10: Diagrama esquemático da influência do uso de LASER sobre microestruturas sensitizadas (aço inoxidável duplex S32950) [6] e com elevados teores de MnS (AISI 316L) [26]. Os resultados apresentados no diagrama são reportados na literatura para aços inoxidáveis tratados (RSL) e processados (L-PBF) por fusão à LASER.

O uso da tecnologia LASER e a modificação de propriedades de materiais a partir dela, têm sido objeto recente de estudo em alguns sistemas de liga, entre elas ligas ferrosas. Stoudt et al. (2017) [56] analisaram o comportamento eletroquímico do aço inoxidável 17-4-PH obtido por manufatura aditiva (MA, L-PBF) e forjamento. Comparativamente, o material fabricado por MA apresentou maiores valores de potencial de pite (E_{pite}), exibindo também uma microestrutura mais refinada e uma dispersão mais homogênea dos precipitados de carboneto de nióbio. Sander et al. (2017) [57] observaram um comportamento semelhante no aço austenítico AISI 316L manufaturado aditivamente por L-PBF, revelando maiores valores de E_{pite} e menor ocorrência de pite metaestável para este em comparação às amostras forjadas.

O efeito positivo da tecnologia LASER no comportamento em corrosão de ligas também foi verificado por Chan et al. (2018) [6] no aço inoxidável duplex S32950 envelhecido. Após a refusão superficial a LASER, o material tratado teve sua resistência à corrosão por pite e intergranular restauradas, o que é atribuído, à dissolução e remoção das fases $Cr_{23}C_6$, σ e γ_2 . Chao et al. (2017) [26], em seu trabalho com AISI 316L, sugerem que as amostras obtidas por L-PBF apresentam maior resistência à formação de pites, o que segundo os autores pode estar relacionado a microestrutura livre de inclusões do tipo MnS obtida por essa técnica. A **Figura 3.11** apresenta um resumo dos resultados obtidos por Chao et al. (2017) [26] em seu trabalho. De forma contrária, estudos realizados por Trelewicz et al. (2017) [58] apresentaram redução da resistência à corrosão por pite nas amostras de 316L obtidas por L-PBF quando comparadas a peças forjadas. Tal comportamento é atribuído à distribuição não homogênea de solutos e influência da porosidade sob a peça produzida. As características divergentes podem estar associadas aos parâmetros de processamento, como a densidade de energia do LASER entregue superficialmente.

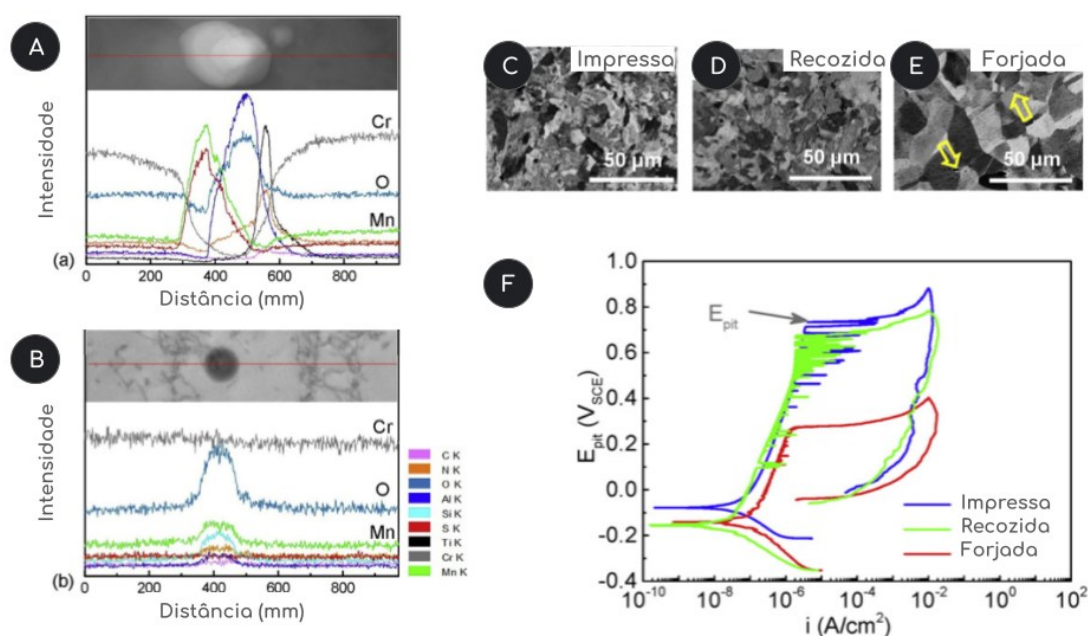


Figura 3.11: Resumo dos resultados reportados por Chao et al. (2017) [26]. Perfil em linha obtida por MET-EDS das principais inclusões identificadas nas peças (A) forjada e (B) produzida por L-PBF do aço inoxidável austenítico 316L.

Microestrutura do AISI 316L nas condições (C) obtida por L-PBF, (D) L-PBF-recozida e (E) forjada. (F) Curvas de polarização obtidas para as três condições citadas anteriormente.

Observa-se por inúmeros estudos que os processos à LASER para fusão e refusão levam em geral à melhoria na resistência à corrosão nos aços inoxidáveis, dependendo especialmente das condições de processamento associado ao LASER. Trabalhos recentes como o de Chao et al. (2017) [26], prenunciam o efeito positivo do L-PBF em AIA, indicando que o uso do LASER seria capaz de dissolver ou reduzir as dimensões de fases deletérias como MnS, além de remover regiões de segregação e homogeneizar as superfícies com estrutura dendrítica, melhorando por consequência a resistência à corrosão por pite e intergranular do material [59].

Mesmo com a crescente aplicação da tecnologia à LASER em métodos de processamento de materiais metálicos (como manufatura aditiva por L-PBF), escassa ainda é a literatura que trate a RSL como tecnologia de engenharia de superfície para eliminação de iniciadores de corrosão. Assim, o presente trabalho tem como objetivo investigar a capacidade do método de RSL em mitigar os efeitos deletérios de iniciadores de corrosão localizada, com enfoque no sulfeto de manganês, em aço AISI 316L.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A **Figura 4.1** exibe o fluxograma de atividades realizadas no intuito de alcançar os objetivos anteriormente propostos. Uma descrição mais detalhada do plano de trabalho é apresentada em sequência nesta seção.



Figura 4.1: Planejamento das atividades experimentais executadas. No tópico “AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO LOCALIZADA” os termos IGC e CORR. PITE, representam respectivamente, corrosão intergranular e corrosão por pite. Fonte: Própria.

4.1 Materiais

Foi avaliado o aço inoxidável austenítico AISI V316XLUF para os estudos sobre o efeito de sulfeto de manganês na resistência à corrosão. A nomenclatura V316XLUF faz referência a uma liga 316L em termos de composição, a qual é detalhada na Tabela 4.1, mas recebe um nome distinto pela função à qual é destinada. Disponível comercialmente pela empresa *Villares Metals*, V316XLUF é uma liga de fácil usinagem onde MnS são induzidos artificialmente para se obter tal característica. Ao decorrer do texto, o aço inoxidável austenítico V316XLUF será referenciado apenas como “V316L”. A liga adquirida apresenta valores próximos ao limite superior de enxofre (~0,03 %p), usualmente empregado em aplicações que demandam boa usinabilidade e, portanto, maiores frações de MnS.

Tabela 4.1 - Laudo da composição química das chapas recebidas, (%peso).

UNS Desig. (E527)	Tipo AISI	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Fe
S31603 (A240)	V316L	0.024	1.50	0.031	0.025	0.420	16.58	10.01	2.007	Bal.

* Limite de C para 304 de acordo com a ASTM A240: 0,08 %peso.

* Limite de S para 316L de acordo com a ASTM A240: 0,03 %peso.

* Limite de Mn para 316L de acordo com a ASTM A240: 2,00 %peso.

O laudo apresentado foi obtido por espectrometria de emissão ótica por centelha, com equipamento SPECTROMAXx, sendo empregada para a determinação da composição química geral, com exceção do carbono e enxofre,

analisados por combustão e quantificação por absorção de infravermelho em equipamento LECO CS-844. Ambos os equipamentos estão disponíveis no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) do DEMa/UFSCar.

O aço inoxidável V316L, será avaliado: i) como recebido e ii) após refusão superficial a LASER, sem alteração do material para formação do MnS, já que este encontra-se no material em frações adequadas para o estudo. Durante o texto, o material V316L na condição inicial será referenciado como “sem refusão” ou “como recebido”. Os métodos descritos abaixo serão realizados nas amostras nas condições mencionadas.

4.2 Métodos

Este tópico consiste na apresentação das metodologias e equipamentos a serem utilizados para execução dos experimentos. A maioria dos equipamentos utilizados se encontra no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMa/UFSCar), sendo as etapas de refusão a LASER realizadas na OmniTeK em São Paulo e na UNICAMP, em parceria com o Laboratório de Pesquisas da Faculdade de Engenharia Mecânica.

4.2.2 Caracterização Microestrutural

A microestrutura dos aços inoxidáveis antes e depois do tratamento superficial foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), com os equipamentos Philips XL-30 FEG e TECNAI G2F20, respectivamente, equipamentos multiusuário disponíveis no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar. As amostras para MEV foram preparadas por meio de lixamento (nas lixas de 200 a 1500 mesh) seguido de polimento em alumina. Similarmente, foram preparadas as amostras para MET, utilizando em sequência um sistema de Feixe de Íons Focalizado (do inglês, *Focused Ion Beam* - FIB), operado em um microscópio eletrônico de varredura de feixe duplo (Quanta 3D FEI SEM) com fonte de íons de gálio, para remoção da lamela de interesse.

4.2.3 Difratometria de Raios-X

O material antes e após a refusão foi analisado por difratometria de raios-X (DRX), no intuito de verificar as fases presentes no material como recebido e as possíveis modificações destas pelo tratamento a LASER. Para tal foi empregado o difratômetro de raios-X Bruker modelo D8 Advance ECO equipado com ânodo de cobre (Cu-K α 1). As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar.

4.2.4 Tratamento por Refusão Superficial a LASER (RSL)

O aço inoxidável V316L teve sua superfície refundida por RSL via LASER de fibra, sendo para tal empregado o equipamento OmniSint-160 disponibilizado pela OmniTek Tecnologia LTDA e posteriormente pelo laboratório de Pesquisa da UNICAMP/FEM. As refusões foram realizadas em uma câmara hermeticamente fechada sob atmosfera de argônio com níveis de oxigênio abaixo de 800 ppm. Foram utilizados diferentes valores para o parâmetro densidade de energia do LASER, visando verificar a influência da potência e energia entregue na eliminação de sulfetos presentes. A densidade de energia, será estimada a partir da equação 3.1, a relembrar:

$$E = \frac{P}{V.d}$$

Tal que: E - Densidade de energia (J/mm^2); P - Potência empregada (W); V - Velocidade de varredura (mm/s), e d - diâmetro do LASER (mm), parâmetro este fixo no estudo. O LASER empregado para os tratamentos possui diâmetro de 0.150 mm.

A janela de operação foi definida baseada em estudos na literatura e nas experiências do grupo de pesquisa de Manufatura Aditiva, DEMa/UFSCar.

Tabela 4.2 - Parâmetros de distância entre pistas, potência e velocidade de varredura do LASER e densidade de energia empregados no processo de

refusão. Distância entre pistas e diâmetro do LASER são os parâmetros fixos de operação.

Distância entre Pistas (mm)	0.06					
Diâmetro LASER (mm)	0.15					
Potência do LASER (W)	150			300		
Velocidade de Varredura (mm/s)	50	100	200	100	200	400
Densidade de Energia (J/cm²)	2000	1000	500	2000	1000	500

4.2.5 Grau de sensitização (ISO 12732)

O grau de sensitização dos aços inoxidáveis como recebidos e após refusão a LASER foi avaliada através da ISO 12732 [60], baseada na técnica de reativação eletroquímica potenciocinética em duplo loop (DL-EPR, do inglês *double-loop electrochemical potentiokinetic reactivation*). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEIA) do DEMa/UFSCar.

Foi utilizado um potenciostato Gamry 600+, empregando uma solução 0.5 M H₂SO₄ e 0.05 M KSCN (tiocianato de potássio). As soluções foram preparadas com água destilada e reagentes de elevada pureza, isto é, H₂SO₄ 95-98% P.A. e KSCN (pureza>95%). Uma célula eletroquímica de três eletrodos foi utilizada, sendo o eletrodo de trabalho o material de interesse, o contra eletrodo uma folha de platina e o eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS). O ensaio consistiu na realização de uma varredura anódica partindo do potencial de circuito aberto (do inglês *Open Circuit potential* - OCP, medido após 15 minutos) em direção a um potencial limite de +300 mV em relação ao potencial do ECS. Em seguida, as amostras foram polarizadas em direção ao OCP com

taxa de varredura nas duas direções de 1,67 mV/s. A análise dos resultados foi feita através da relação entre corrente de pico de reativação e ativação (I_r/I_a) obtida na curva. Os picos em questão bem como a curva obtida são ilustrados na **Figura 4.2**.

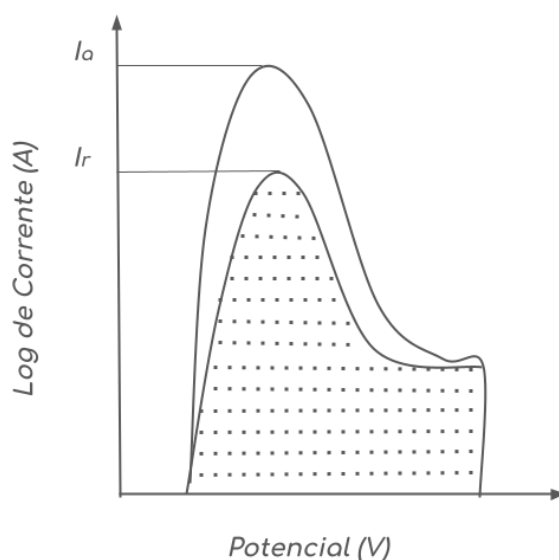


Figura 4.2: Curva esquemática do teste de reativação potenciodinâmica de duplo loop, baseado no método de Cihal. Fonte: Própria.

4.2.7 Resistência à corrosão induzida por cloretos: Polarização Cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A resistência à corrosão de aços inoxidáveis como recebidos e após refusão a LASER foi avaliada através de curvas de polarização potenciodinâmica cíclica e por espectroscopia de impedância eletroquímica em solução 0.6 M de NaCl. Os ensaios foram realizados no LEIA do DEMa/UFSCar.

Para a realização dos ensaios de corrosão foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado. As superfícies dos eletrodos de trabalho sem refusão foram preparadas através de lixamento gradual até grana 1200, seguido de polimentos usando suspensão contendo partículas Al_2O_3 (1 μm). Os eletrodos do material após refusão tiveram sua superfície preparada

apenas por polimento (com partículas de Al_2O_3 de 1 μm) no intuito de preservar ao máximo a superfície resultante da refusão.

Foi utilizado um potenciostato Gamry 600+ para aquisição de dados. Os ensaios foram realizados em uma solução naturalmente aerada contendo 0.6 M de NaCl em temperaturas próximas a 25 °C. A solução foi preparada usando água destilada e NaCl de alta pureza (> 99%). Todas as análises de polarização cíclica foram programadas para serem iniciadas após 60 minutos em OCP, partindo-se de um potencial de 200 mV abaixo do OCP, em sentido anódico até uma corrente limitada a 5 mA/cm^2 , a partir da qual a varredura será revertida no sentido catódico até o potencial de partida, empregando uma varredura direta e reversa de 1 mV/s .

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados após 60 minutos em OCP, com $\Delta E = 10 \text{ mV}_{\text{rms}}$, 10^5 a 10^{-2} Hz, 10 pontos por década. Os dados resultantes foram tratados utilizando o método de análise gráfica proposto por Orazem et al. [63]. Para modelagem dos dados foi empregado o software SIMAD desenvolvido pelo *Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques* - LISE (do português: Laboratório de interfaces e sistemas eletroquímicos) da Universidade de Pierre et Marie Curie (UPMC). O software foi utilizado a partir do *Laboratoire d'électrochimie et de physicochimie des matériaux et des interfaces* - LEPMI/UGA (em português, Laboratório de eletroquímica e físico-química de materiais e interfaces) na Universidade Grenoble Alpes.

Os testes de polarização e impedância descritos foram realizados ao menos três vezes para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

4.2.8 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

Espectrometria de massa com Plasma indutivo acoplado (do inglês *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS) foi conduzido para caracterizar os elementos preferencialmente dissolvidos durante os testes de corrosão. Ensaio de potencial de circuito aberto (do inglês *Open Circuit*

Potential - OCP) com duração de 3600s e polarização potenciodinâmica foram realizados em 0.6M NaCl, sob procedimentos iguais aos apresentados anteriormente para esses testes. Durante os ensaios 20 mL de solução foi coletado por experimento em 3 momentos distintos, à saber: (I) Após o final do OCP; (II) durante a passivação do material, quando o teste atingiu um potencial médio do patamar de passivação, informação essa obtida anteriormente nas triplicatas de polarização, como já mencionadas; (III) ao fim do ensaio, no momento em que a curva atinge o potencial de pite (Ep_{ite}), caracterizada pelo aumento abrupto da densidade de corrente.

As soluções coletadas durante os testes foram armazenadas separadamente visando compreender os elementos preferencialmente consumidos durante cada etapa.

Os testes foram conduzidos na Universidade de Grenoble Alpes - UGA (França) em parceria com o *Laboratoire d'électrochimie et de physicochimie des matériaux et des interfaces* - LEPMI durante 6 meses de Bolsa de Estágio e Pesquisa no Exterior.

4.2.9 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

Testes de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS) foram realizados no aço V316L como recebido e após refusão a LASER. Para a análise, as amostras foram preparadas superficialmente de forma similar à preparação para testes de polarização. Em sequência foram imersas por 1h no eletrólito de interesse, à saber 0.6 M NaCl à 25°C para crescimento do filme passivo. As amostras foram higienizadas com acetona, seguida de enxágue com água destilada e secagem ao ar seco.

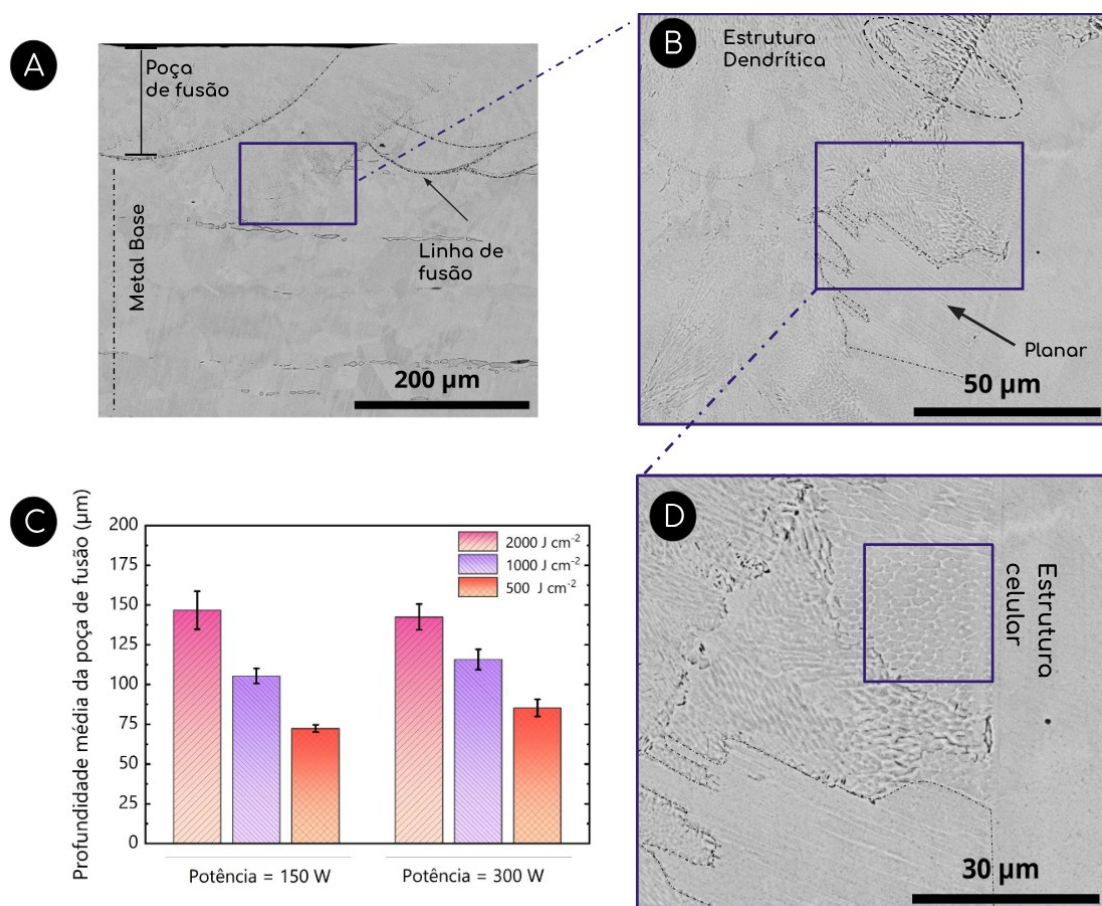
As análises conduziram-se na UGA em parceria com o laboratório LEPMI empregando espectrômetro *Thermo Scientific K-alpha* com uma fonte de raios-X monocromática de Al ($h\nu = 1486.6$ eV; spot size= 400 μm). Para o tratamento dos dados foi empregado o *software Advantage* disponível para uso no laboratório parceiro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Microestrutural

O presente tópico tem como objetivo investigar as principais modificações microestruturais induzidas por tratamento a LASER em diferentes potências e densidades de energia empregadas. Para tal, o material V316L no estado como recebido e após refusão superficial a LASER foi caracterizado por meio das técnicas de DRX, MEV e MET.

Após refusão a LASER os materiais apresentam estruturas típicas resultantes desse processo, sendo estas apresentadas na Figura 5.1.



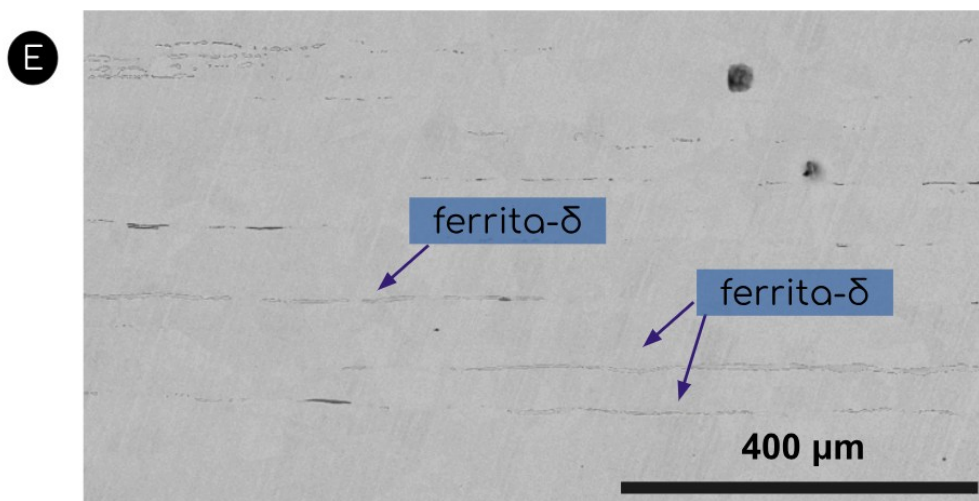


Figura 5.1: (A) Imagem por MEV da interface Metal base e poça de fusão sendo limitadas por linhas tracejadas. (C) A profundidade média da poça de fusão obtida para cada condição é apresentada no gráfico seguinte. Destaque para as microestruturas típicas obtidas após refusão a LASER (exemplo da condição 150 W), evidenciando (B, D) estruturas celulares. (E) Imagem por MEV do material como recebido destacando a presença da ferrita- δ .

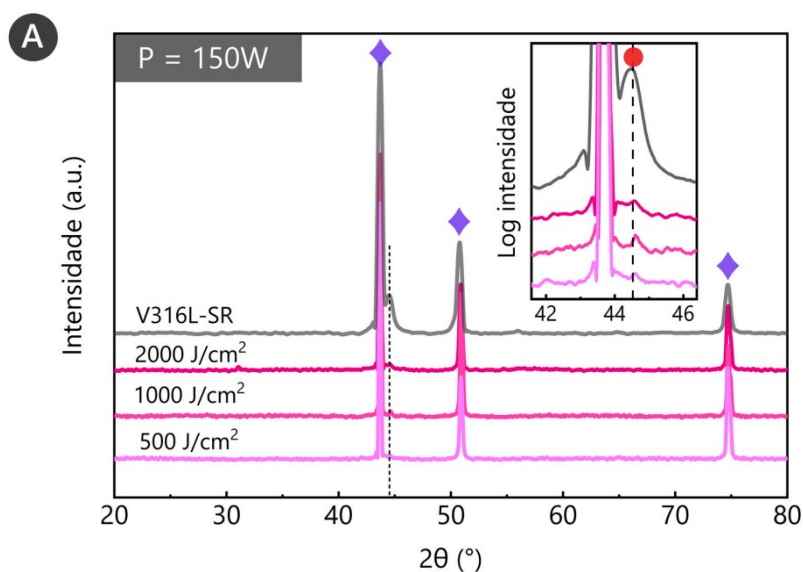
A linha de fusão delimita a interface entre as regiões refundidas (descritas como poça de fusão) e metal base, este pouco ou nada afetado nas regiões próximas à interface, característica especialmente associada à tecnologia LASER que gera limitada zona afetada pelo calor. Ampliações dentro da poça de fusão (Fig. 5.1.B e D) revelam estruturas celulares.

A razão gradiente de temperatura e taxa de solidificação (G/R), capaz de definir a morfologia da frente de solidificação, decresce da base da pista até o topo, assim, na base é possível o aparecimento de uma frente planar para altos valores de G/R [64], como de fato verificado na Fig. 5.1.B e D. Com a redução de G/R instabilidades são desenvolvidas, resultando no surgimento de estruturas celulares e dendríticas, respectivamente.

A profundidade média da poça de fusão para diferentes densidades de energia e potências é exibida na Figura 5.1.D, sendo calculadas a partir da base da pista até seu topo. Para maiores densidades de energia são observadas poças de fusão mais profundas, em concordância com o maior tempo de interação material-LASER, proporcionado por velocidades mais lentas aplicadas. Maiores tempos de interação resultam em um maior volume refundido e conseqüentemente em pistas mais profundas. Comparando as potências aplicadas, é verificada profundidades maiores para as condições refundidas com potência de 300 W. Maiores potências fornecem maiores aportes térmicos, o que corrobora para um maior volume de material modificado.

A Figura 5.2 apresenta os resultados de difração de raios-X obtidos para o material sem refusão e após a refusão a LASER para diferentes densidades de energia e potências aplicadas.

Os resultados de DRX indicam para o V316L uma estrutura austenítica antes e após refusão. Ampliações em log para 2θ entre 42° e 46° evidenciam um segundo pico próximo ao pico da austenita destacando a presença de ferrita δ para o material sem refusão. As condições refundidas apresentam considerável redução neste pico, sendo inclusive pouco evidente mesmo em escala log.



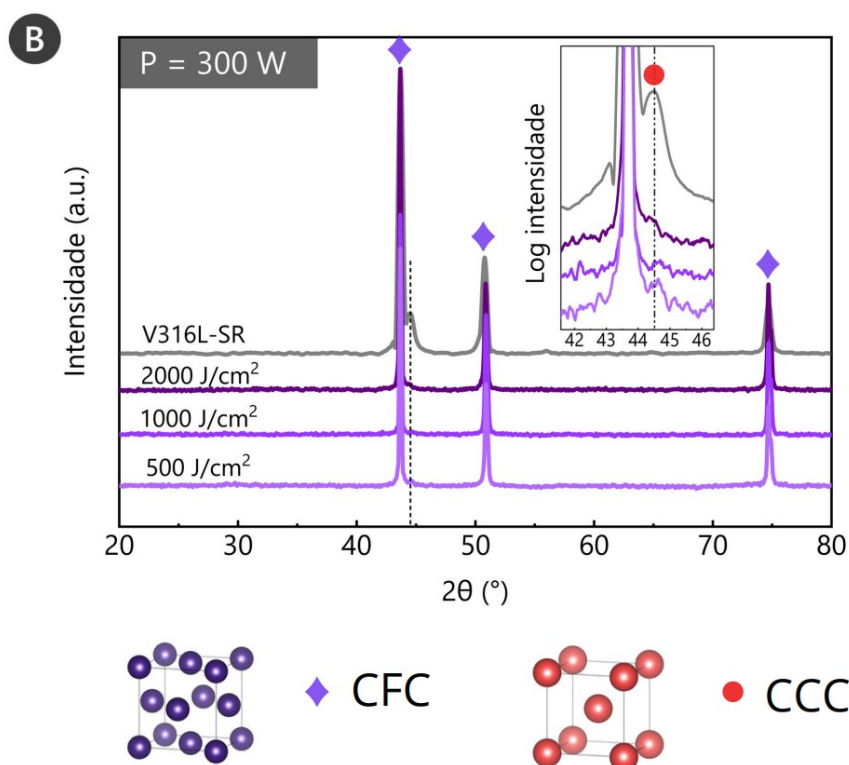


Figura 5.2: Difratoograma de raios-X do material V316L sem refusão e após refusão a LASER aplicando diferentes densidades de energia em potências de (A) 150 W e (B) 300 W. Destaca-se a presença de uma estrutura austenítica para todas as condições. Ampliações em log nos respectivos difratogramas revelam a presença da ferrita delta em maiores frações para o material sem refusão.

As amostras como recebida e após tratamento via LASER tiveram suas regiões de topo investigadas por meio de imagens de MEV e MET e mapeamento de EDS. Os resultados dessas investigações são apresentados em blocos de imagens nas Figuras 5.3 e 5.4. O material após refusão em condições de maior e menor densidade de energia (2000 J/cm² e 500 J/cm², respectivamente) para potências de 150 W e 300 W têm sua região de topo exibida na Figura 5.3.

As superfícies tratadas apresentam regiões com picos e vales alinhados paralelamente seguindo direção de varredura do LASER como indicado pelas setas. Os vales são as regiões centrais das trilhas de refusão, enquanto os picos são as regiões de sobreposição de trilha.

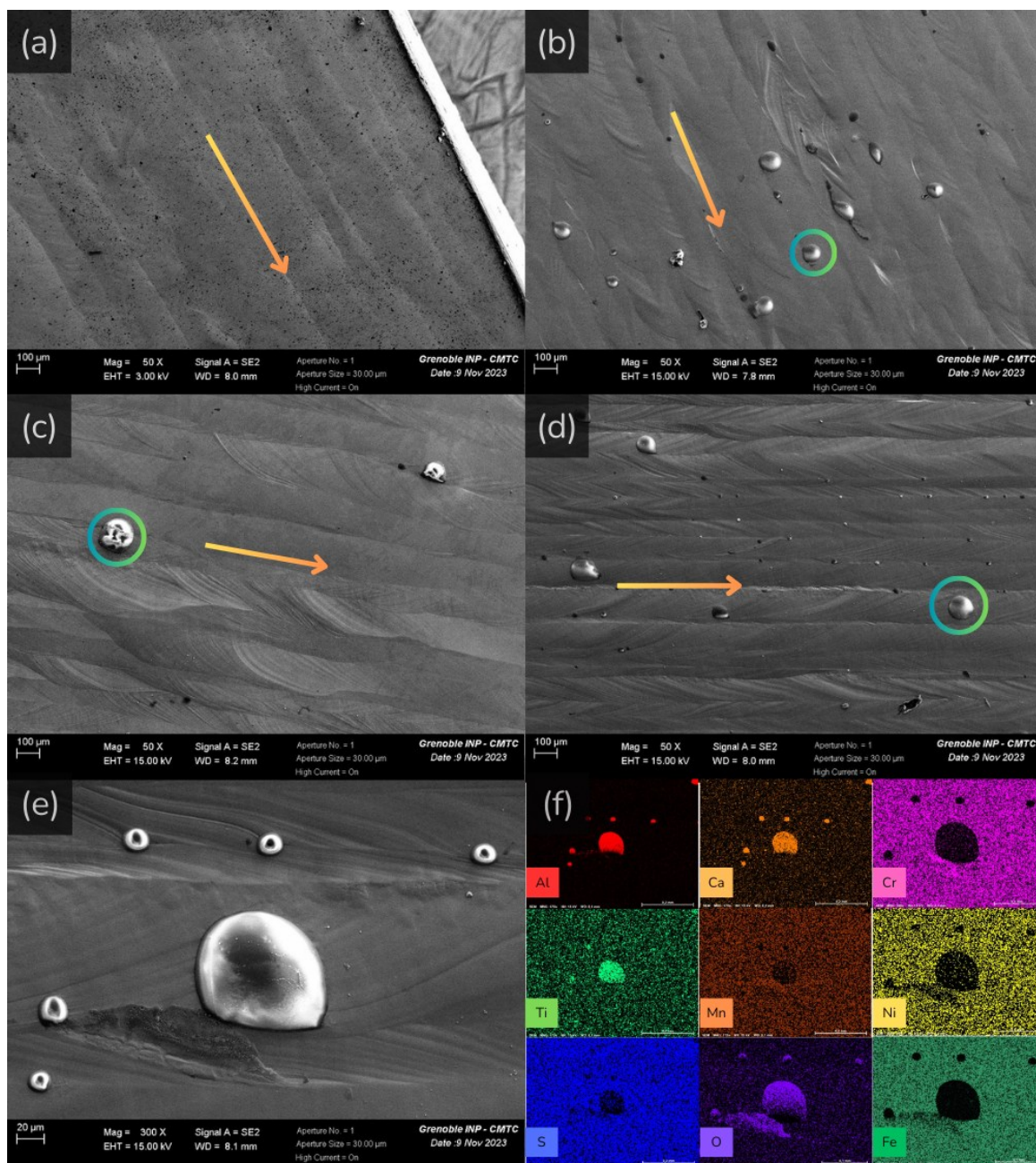


Figura 5.3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do topo das amostras após refusão a LASER empregando: 150 W com densidade de energia de (a) 2000 J/cm^2 e (b) 500 J/cm^2 , e 300 W também empregando densidade de energia de (c) 2000 J/cm^2 e (d) 500 J/cm^2 . (e) Ampliação das inclusões típicas verificadas nas imagens e seu (f) mapeamento de EDS.

Durante o processo de refusão parte do material fundido pode ser expelido para fora como resultado da pressão de vapor que se desenvolve dentro da poça de fusão, gerando o que podemos chamar de “*droplet spatter*” com tradução literal de gotas de respingo. O material fundido ao chegar próximo a superfície solidifica rapidamente em forma de gotas [67]. As amostras refundidas em todas suas condições exibem presença do que se poderia chamar de “*droplet spatter*”. O mapeamento de EDS no entanto levanta questionamentos sobre a origem do material solidificado, se proveniente da poça de fusão, ou se resultante de uma contaminação, dada sua composição rica em Al, Ti e Ca. Os resultados que seguem nos próximos tópicos sugerem que a presença desses materiais solidificados na superfície não afeta as características das amostras em termos de resistência à corrosão, tópico central do presente trabalho.

Para uma investigação mais profunda das modificações superficiais proporcionadas pelo tratamento a LASER foram utilizadas amostras como recebida e após refusão processadas à maiores potências e densidade de energia. Os resultados são apresentados na Figura 5.4.

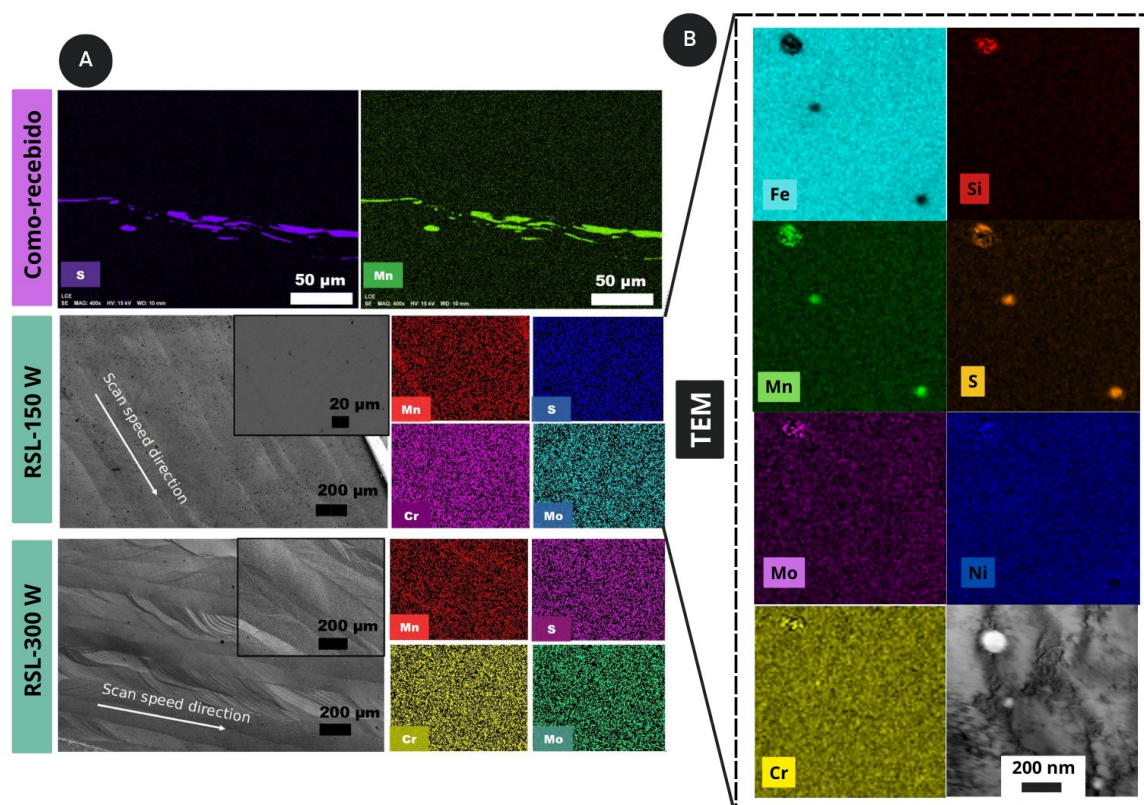


Figura 5.4: (a) *Imagens de MEV e mapeamento de EDS das amostras como recebida e após refusão a LASER à 150 W e 300 W (com densidade de energia de 2000 J/cm²).*(b) *Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e mapeamento de EDS para a condição refundida à 150 W.*

O mapeamento de EDS na amostra como recebida destaca a presença de MnS na sua estrutura, sendo este alongado como resultado de um processo termo-mecânico como laminação por exemplo. A presença de MnS, discutido anteriormente, apresenta vantagens nos aspectos de usinabilidade. Sendo termodinamicamente mais estável, a geração desta inclusão é uma alternativa comum para lidar com a ocorrência de FeS e impurezas de enxofre. Aços que necessitam de características como boa usinabilidade (do inglês, *free cutting steel*), caso do material estudado, a presença desse tipo de inclusão é induzida artificialmente, dado seu efeito lubrificante. As inclusões encontradas apresentam dimensões entre 150 e 200 μm .

Após a refusão, é destacado a remoção das inclusões de MnS originais do material sem refusão. O mapeamento indica uma superfície homogênea quimicamente após o tratamento a LASER, com ressalvas para alguns pequenos rastros de Mn depositados na região de vale das trilhas produzidas pelo LASER. O mapeamento de S no entanto mostra-se homogêneo em toda sua extensão, indicando a eliminação de MnS nas escalas apresentadas. A presença de Mn em alguns vales pode ser resultado da oxidação preferencial desse elemento, já reportado por outros estudos, como os conduzidos por Eo et al. (2021) [68].

As dimensões das inclusões observadas na Figura 4.4 são menores que 150 nm, não sendo destacadas como possíveis sítios ativos para corrosão por pite. Estudos realizados por Ke & Alkire (1995) [38] apontam que inclusões de MnS com dimensões maiores que 700 nm apresentam comportamento ativo, enquanto àquelas menores são inativas, não atuando, portanto, como iniciadores para corrosão por pite [39, 40]. As discussões acerca da efetividade da refusão a LASER para melhoria da resistência à corrosão por pite serão apresentadas nos tópicos seguintes.

5.2 Susceptibilidade a Corrosão Intergranular

Para avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular, testes de reativação eletroquímica potenciocinética em duplo loop foram realizados nas amostras como recebida e após refusão a LASER. Para tal foi utilizada uma solução de 0.5 M H_2SO_4 + 0.05 M KSCN, como preconiza a norma ISO 12732. O teste foi empregado com objetivo de verificar a possibilidade de precipitação de carbonetos de cromo após o tratamento de refusão a LASER, uma vez que empregou-se elevadas densidades de energia podendo essas afetar nas taxas resfriamento e permitir portanto a precipitação de finos carbonetos de cromo. A baixa concentração de carbono, no entanto, já sugere a reduzida probabilidade de surgimento de precipitados dessa natureza. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.5.

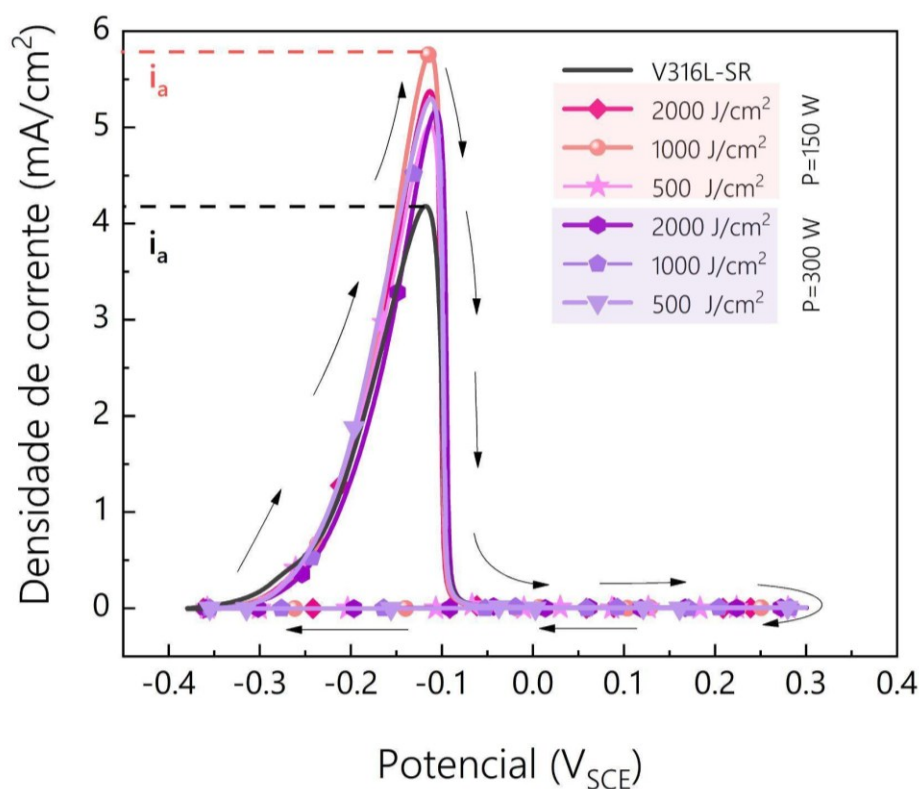


Figura 5.5: Curva de reativação potenciocinética de duplo loop para o material V316L sem refusão (SR) e refundido com potência de 150 W e 300 W em diferentes densidades de energia.

A partir da varredura anódica é possível verificar pico de ativação (I_a) para todas as condições na mesma ordem de grandeza, enquanto com a reversão da varredura (sentido catódico) nenhum pico de reativação é evidenciado. A reversão de potencial para valores mais negativos retira o filme das condições eletroquímicas que o torna estável, assim a presença de defeitos nesse filme, como regiões com depleção de Cr, resultantes de sensitização, poderiam ser indicados com elevação de densidade de corrente representada por I_r , consequência da dissolução preferencial das regiões empobrecidas de Cr [21, 71]. O grau de sensitização calculado como a razão entre os picos de reativação e ativação (I_r/I_a) para as condições estudadas são todos menores que 1%, indicando que as amostras não foram sensitizadas durante o processamento a LASER, assim como esperado. Os valores de pico de ativação e reativação bem como o grau de sensitização são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir do duplo loop

		I_a (mA/cm ²)	I_r (mA/cm ²)	I_r/I_a (%)
V316L -SR		4.2	0	0
150 W	2000 J/cm ²	5.4	0	0
	2500 J/cm ²	5.7	0	0
	500 J/cm ²	5.0	0	0
300 W	2000 J/cm ²	5.1	0	0
	2500 J/cm ²	5.3	0	0
	500 J/cm ²	5.3	0	0

5.3 Resistência à corrosão induzida por cloretos

5.3.1 Potencial de circuito aberto e Curvas de polarização

Medidas de polarização potenciodinâmica para V316L sem refusão e refundido foram realizadas em eletrólito de 0.6 M de NaCl (a 25 °C), precedidas por 3600s de OCP.

As curvas de OCP em função tempo bem como seus valores médios são apresentados nas Figuras 5.6 e 5.7, respectivamente. As curvas indicam um aumento nos valores iniciais de OCP, alcançando um patamar estável com valores mais positivos de potencial para todas as condições. Em termos de reações, o que ocorre é o crescimento do filme em função do tempo como consequência da exposição do material a solução de interesse. Valores mais positivos indicam uma superfície mais nobre. Os valores médios de OCP indicam um comportamento mais nobre para aqueles materiais processados a 300 W contra aqueles processados a menor potência. No entanto, os valores podem ser descritos similares levando em conta os erros associados.

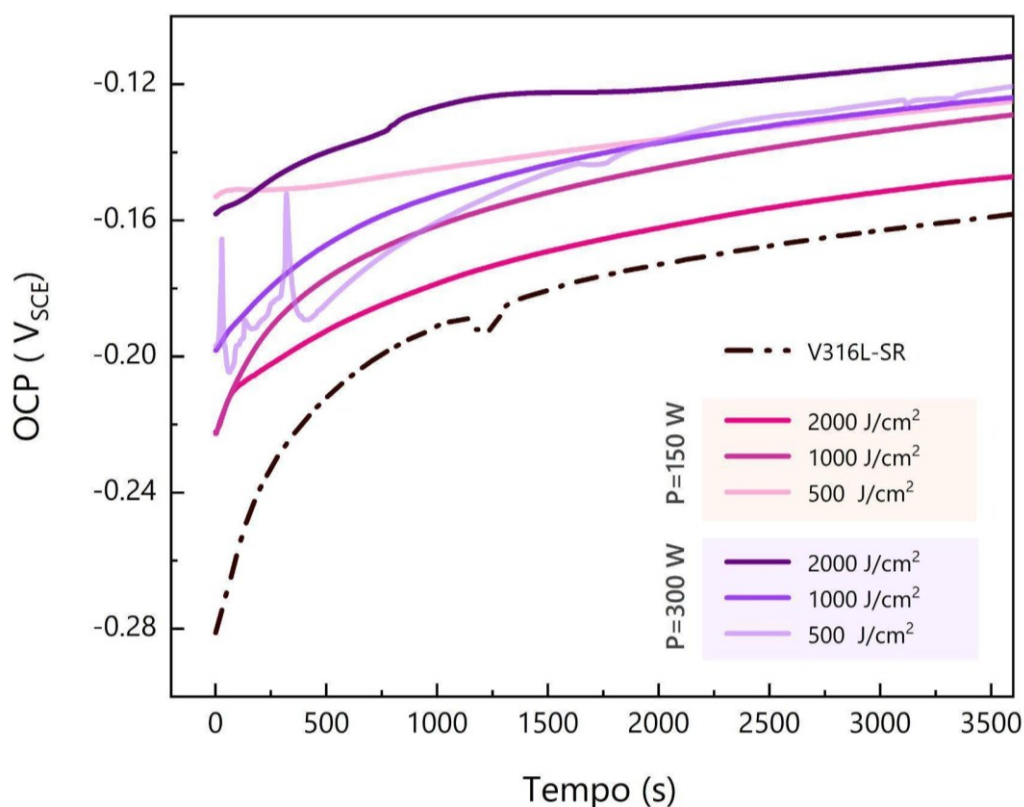


Figura 5.6: Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo (3600s) para o material V316L sem refusão e refundido a LASER com potência de 150 e 300 W e diferentes densidades de energia.

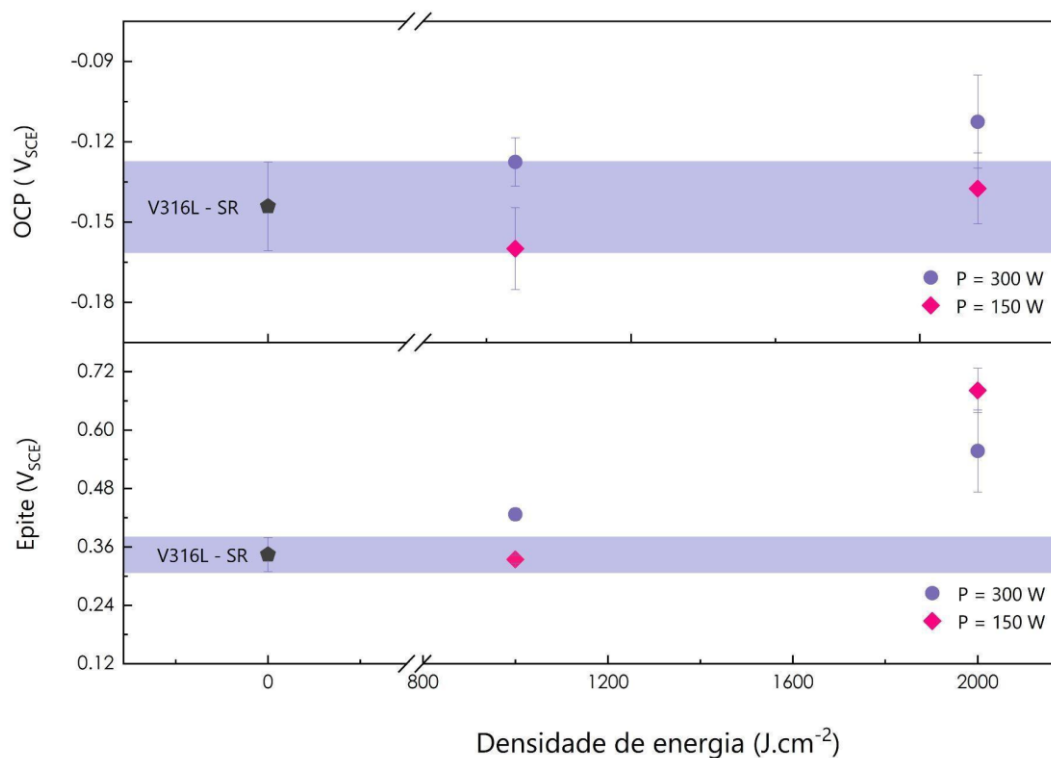


Figura 5.7: Valores médios de OCP e Epíte em função da densidade de energia aplicada.

As curvas de polarização para as condições como recebida e após refusão são apresentadas na Figura 5.8. As densidades de corrente de passivação (i_{pass}), revelada na janela de passivação, são relativamente próximas estando na mesma ordem de grandeza (10^{-6} A/cm²) para as condições antes e após RSL. Com potências de 150 W e 300 W durante o processo de refusão e variação de velocidade de varredura, amostras tratadas superficialmente com diferentes taxas de resfriamento e diferentes densidades de energia foram obtidas. A influência desse último parâmetro pode ser diretamente observada através das curvas de polarização especialmente pelo potencial de pite. Condições como recebida e após refusão apresentam janela de passivação, sendo esta limitada pelo potencial de pite, onde há um aumento abrupto na corrente devido ao desenvolvimento de pites estáveis.

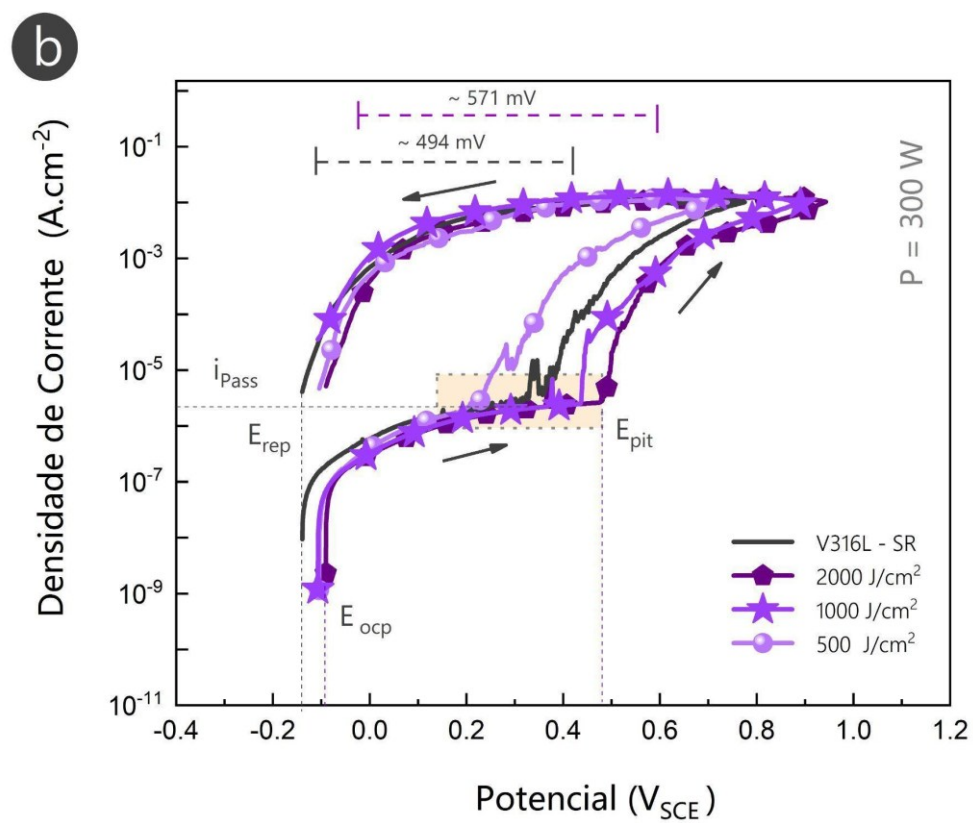
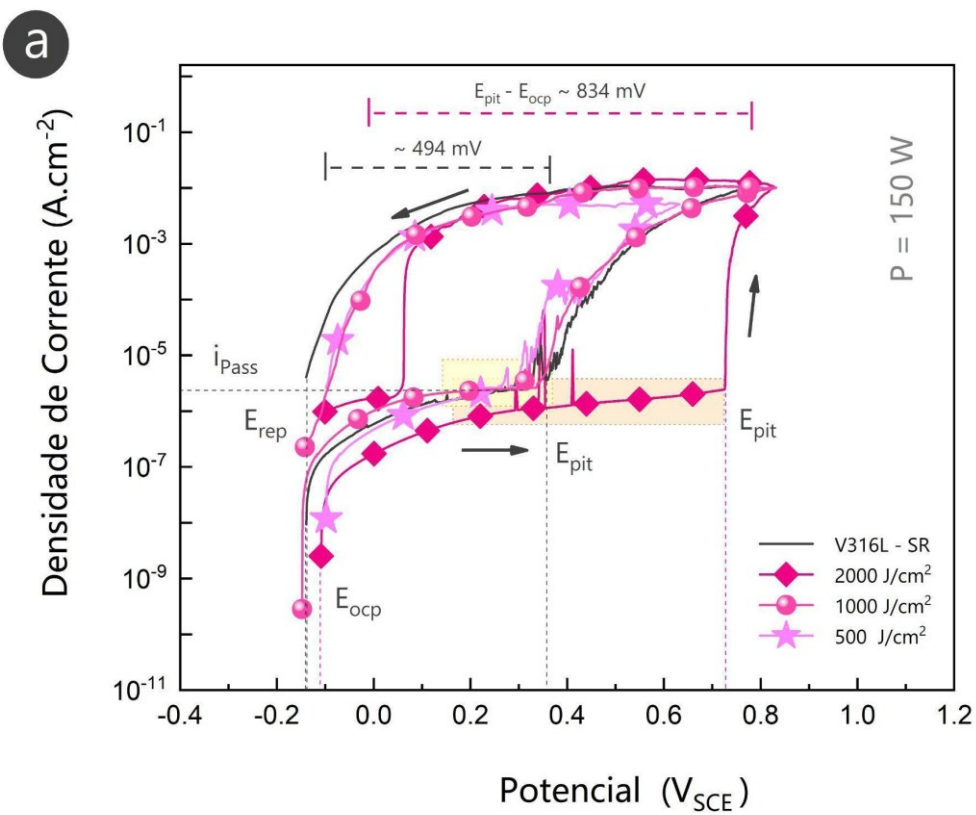


Figura 5.8: Curvas de polarização para o material V316L sem refusão e após refusão a LASER com potência de (a) 150 W e (b) 300 W, com diferentes densidades de energia aplicada.

O V316L sem refusão exibe uma janela passiva com $\Delta E \sim 494$ mV, e um E_{pite} médio de $0.344 \pm 0.035 V_{SCE}$. O V316L tratado a 2000 J/cm^2 (150 W, Figura 5.8.a) apresenta potencial de pite mais alto, a saber, E_{pite} de $0.681 \pm 0.045 V_{SCE}$, e uma janela passiva mais ampla ($\Delta E \sim 834$ mV), aproximadamente 2 vezes maior que o V316L sem refusão.

A remoção do MnS na superfície refundida, como apresentado pelas imagens de MEV, pode ser o principal fator na melhoria da resistência à corrosão do V316L tratado a maiores densidades de energia. As inclusões de MnS são frequentemente descritas como locais preferenciais para a corrosão do tipo pite. A aplicação do LASER nas densidades de energia descritas foi capaz de eliminar os MnS em suas dimensões iniciais, apresentando baixa taxa de reprecipitação destas fases dada as altas taxas de resfriamento inerentes ao processo. As reduzidas dimensões dos MnS identificados após a refusão não são suficientes para que estes atuem como iniciadores de corrosão por pite.

Os resultados mencionados são comparáveis a um aço inoxidável 316L obtido por manufatura aditiva, como o reportado por Choudhary et al. (2021) [72], indicando a possibilidade de obter uma superfície com melhores características de resistência à corrosão (semelhante ao componente obtido por MA), mas sem alteração de suas propriedades no *bulk*.

Para as menores densidades de energia, o comportamento do V316L refundido a 150 W é comparável ao material sem refusão, o que indica a ineficácia de velocidades de varredura de LASER superiores a 100 mm/s para esse valor de potência. É destacado desta maneira que as melhores características conseguem ser obtidas em uma janela específica de processamento, onde a combinação de velocidade de varredura e potência permitam maior homogeneidade química do material associada a uma microestrutura refinada e baixa rugosidade.

Então, se por um lado os parâmetros utilizados são capazes de refundir o material e eliminar os sulfetos originais, como apresentado pelo mapeamento de EDS (Figura 5.4), por outro, supõe-se que a velocidade aplicada não é suficiente para garantir uma superfície de fato homogênea e com baixa rugosidade, o que não garante ganhos em termos de resistência à corrosão.

Chao et al. (2017) [26], em seu trabalho com AISI 316L, sugerem que as amostras obtidas por L-PBF têm maior resistência à corrosão por pite, o que, segundo os autores, pode estar relacionado à microestrutura livre de inclusões do tipo MnS obtida por essa técnica. Por outro lado, estudos realizados por Trelewicz et al. (2017) [58] e Nie et al. (2021) [73] mostraram uma redução na resistência à corrosão por pite em amostras de 316L obtidas por L-PBF em comparação com peças forjadas. Tal comportamento é atribuído a uma distribuição não homogênea de solutos e à influência da porosidade nos componentes produzidos. As características divergentes podem estar associadas a parâmetros operacionais, como a densidade de energia do LASER superficialmente aplicada e a taxa de resfriamento, também observados no trabalho atual, para refusão superficial a LASER.

O V316L tratado a 300 W (Figura 5.8.b) apresenta comportamento semelhante, no qual potenciais de pite mais elevados são observados em amostras tratadas a maiores densidades de energia. O V316L processado a 500 J/cm² exibe um E_{pite} de $0.225 \pm 0.008 V_{SCE}$, apresentando um comportamento menos nobre do que a condição sem refusão.

Flutuações de corrente são observadas na janela de passivação para as condições como recebidas e após refusão, indicando a presença de pites metaestáveis. Esse comportamento é menos evidente para amostras tratadas a maiores densidades de energia. Para melhor avaliar a capacidade de reprotensão, foi aplicada uma varredura reversa para definir o potencial de repassivação (E_{rep}).

Os valores E_{rep} obtidos para todas as condições são muito próximos ao OCP, sugerindo uma baixa capacidade de recuperação do filme uma vez que as dissoluções iniciam. Tal comportamento para o caso do material sem refusão pode ser associado à presença do MnS, como já evidenciado. Para as amostras

refundidas mesmo a altas densidades de energia, valores similares de Erep são ainda observados.

AISI V316L nas condições sem refusão e refundido a 2000 J/cm^2 (potência de 150 W e 300 W) foram investigados por MEV após medidas de polarização potenciodinâmica. As superfícies investigadas são apresentadas na Figura 5.9.

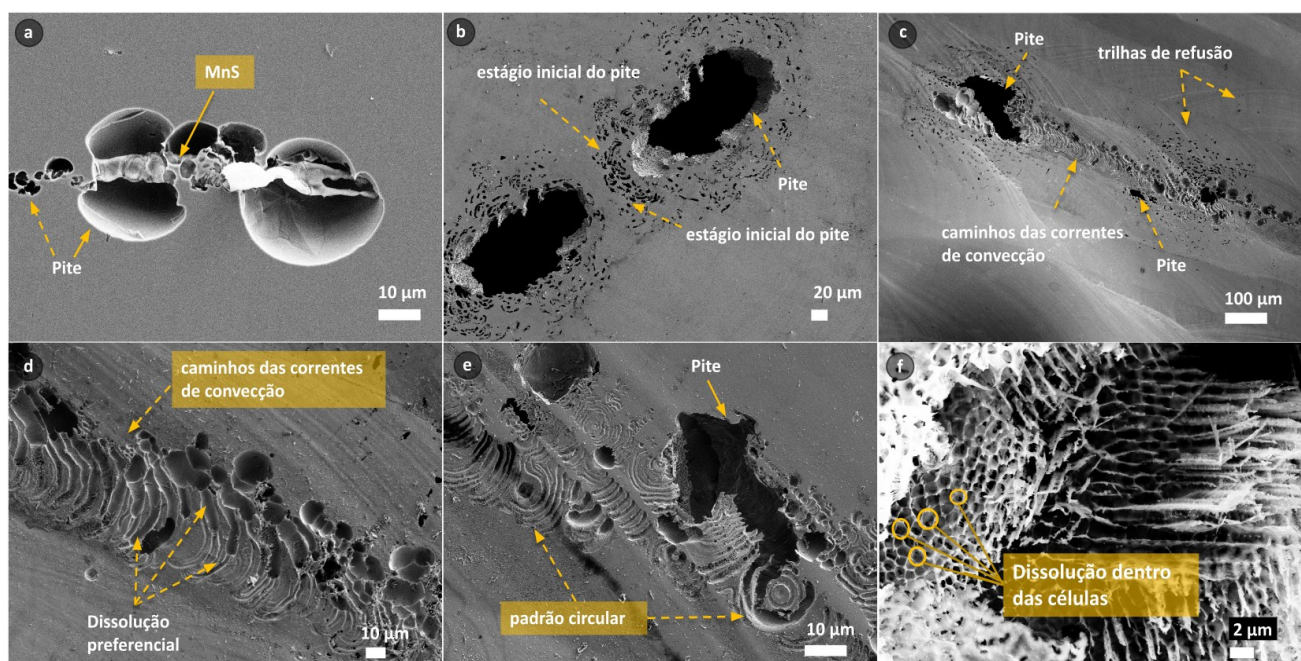


Figura 5.9: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após teste de polarização potenciodinâmica em 0.6 M de NaCl para as condições: (a) V316L como recebido e V316L refundido com densidade de energia de 2000 J/cm^2 sob potência de (b) 150 W e (c) 300 W. (d, e) Maiores ampliações do ataque ao material refundido a 300W mostram dissolução preferencial em torno das trilhas de refusão e marcas de corrente de convecção. (f) Imagens obtidas no interior do pite para a condição citada anteriormente destacam a presença de células com paredes ricas em elementos resistentes à corrosão, gerando redes tridimensionais após a corrosão.

Todas as amostras apresentam pites em suas superfícies, sendo estes ataques caracterizados como orifícios de diâmetro pequeno e profundidade apreciável. V316L sem refusão exhibe ataque preferencial próximo as inclusões

de sulfeto, confirmando, portanto, o papel crítico dessas inclusões para corrosão por pite.

A Figura 5.9(a) destaca uma dissolução preferencial ao longo da interface matriz/MnS, tal que esta é consumida enquanto o sulfeto apresenta-se intacto. Esse resultado está em concordância com uma das hipóteses mais difundidas acerca da iniciação da corrosão por pite. Como discorre Zhang (2018) [32], em seu trabalho de revisão sobre o assunto, duas hipóteses destacam-se especialmente: A primeira propõe que o pite se inicia a partir de uma zona de depleção de Cr formada adjacientemente ao MnS [33], sendo esta região incapaz de formar um filme protetor eficiente, e sendo preferencialmente consumido como mostrado anteriormente. A segunda hipótese, no entanto, sendo a mais aceita, sugere que o pite tem sua origem associada a dissolução local da própria inclusão de sulfeto, esta que por sua vez seria desprovida de um filme passivo [34-36].

Pelas imagens obtidas é possível supor que a continuidade da corrosão acabaria resultando no desprendimento do sulfeto como resultado da dissolução ao longo da interface, eliminando, portanto, a superfície de contato Matriz/MnS.

V316L refundido a 150 W apresenta pites em forma de elipse circundados por um padrão de clusters de pites. Esses pites menores podem ser descritos como estágios iniciais do pite, sendo resultado de um efeito micro-galvânico associado à segregação de solutos para os contornos de subgrão [73]. O pite maior, central ao cluster, pode ser resultado do crescimento de pites menores, como aqueles visto ao seu entorno, e consequente coalescimento destes. Os pites identificados apresentam dimensões de 160 μm para o maior diâmetro, o que representa aproximadamente 5 vezes o diâmetro dos pites encontrados na condição como recebida.

O V316L refundido com potência de 300 W revela um ataque preferencial ao redor das trilhas de refusão resultante das correntes de convecção associadas ao processo. Uma maior ampliação no interior do pite apresentada na Figura 5.9.d indica a presença de estruturas celulares com dimensões de aproximadamente 1 μm de diâmetro. Estruturas celulares são comumente observadas em materiais processados por LASER, dadas as altas taxas de

resfriamento e solidificação inerentes ao processo, como verificadas no tópico anterior. A estrutura identificada exibe paredes intercelulares intactas enquanto o interior das células se revela totalmente consumido, gerando uma rede tridimensional, semelhante a “colmeias”.

Esta evidência nos permite supor micro-segregação de elementos como Cr e Mo em torno dessas células, resultando em paredes intercelulares resistentes à corrosão, como já relatado anteriormente por outros pesquisadores em componentes produzidos por L-PBF [74, 75, 76, 77].

As altas taxas de resfriamento associados ao processo resultam na segregação de Mo e Cr para as paredes das células e subgrão, enquanto o interior dessas estruturas torna-se mais pobre nesses elementos. A presente configuração resulta em um sistema anodo-catodo, atuando o interior das células e subgrãos como ânodo, com dissolução preferencial, e seus contornos como catodo. Cr com sua característica passivadora e o Mo atuando para a maior estabilidade do filme passivo, resulta em contornos resistentes a ataques de íons Cl⁻ [78], gerando redes tridimensionais resistentes ao ataque destes íons.

Mesmo com a segregação de elementos formadores de filme passivo, os materiais refundidos a 2000 J/cm² ainda assim apresentam resistência à corrosão superior que a condição V316L convencional. Esse resultado é um efeito sinérgico entre refino microestrutural e par micro-galvânico. Segundo Revilla (2020) pares micro-galvânicos resultantes da segregação de Mo e Cr permitiriam uma rápida dissolução do Fe dentro das células e sub-grãos corroborando para o enriquecimento em Cr e Mo na superfície mais externa [76].

Estruturas mais refinadas, por sua vez, implicam em uma alta densidade de contornos e por consequência em uma maior quantidade de regiões energeticamente ativas favorecendo os processos de difusão. Uma vez que esses pontos são sítios preferenciais para nucleação do filme passivo, mais rápido seria o crescimento deste, bem como sua recuperação [79].

5.3.2 Plasma por acoplamento indutivo

Para melhor caracterizar os materiais analisados, soluções foram coletadas ao final do teste de corrosão, logo após o ensaio atingir o potencial de pite, sendo analisadas por ICP-MS. Fe, Cr, Mo, Ni e Mn foram os elementos de interesse a serem quantificados.

A concentração de elementos dissolvidos normalizada por Fe é apresentada na Figura 5.10. Tais resultados sugerem a homogeneidade das amostras após a refusão, com redução considerável de teores de Mn e Ni na solução após polarização. O presente resultado corrobora com a hipótese da eliminação de MnS pela refusão a LASER. Enquanto a amostra como recebida apresenta corrosão por pite associada à presença dessas inclusões, o que é evidenciado pelas imagens de MEV após polarização e confirmado pela maior dissolução de Mn, as amostras refundidas em diferentes potências, não exibem precipitados de MnS descritos ativos, bem como as concentrações desse elemento são consideravelmente reduzidas para essas amostras.

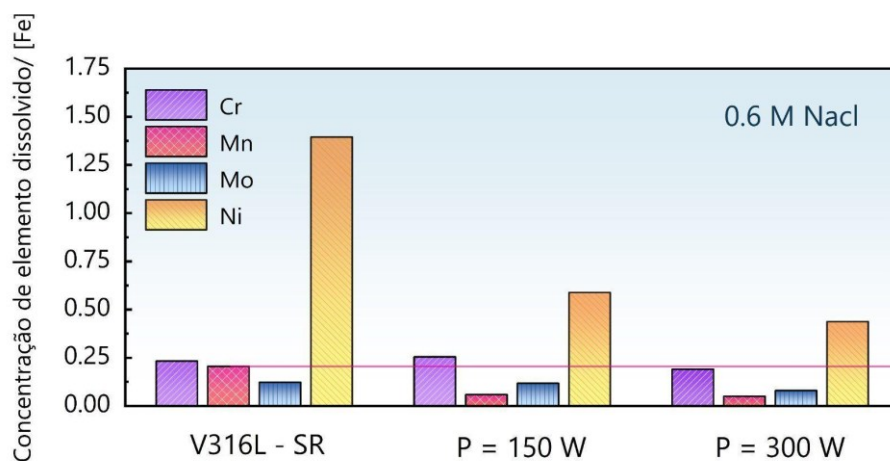


Figura 5.10: Concentração dos elementos dissolvidos normalizada por Fe nas condições do V316L: sem refusão e após refusão a 2000 J/cm^2 , com potência de 150 W e 300 W. Solução coletada logo após o teste atingir o potencial de pite para cada condição.

Visando compreender melhor as dissoluções preferenciais durante todo o ensaio, desde OCP até a etapa final de polarização, foram coletadas soluções em 3 momentos distintos das medidas eletroquímicas, a saber: (I) ao final do OCP, (II) durante a passivação e (III) ao final dos testes, após alcançar E_{pite} . O perfil de concentração de elementos dissolvidos durante as etapas de polarização em 0.6 M NaCl para a condição sem refusão e após refusão a 300 W são apresentados na Figura 5.11.

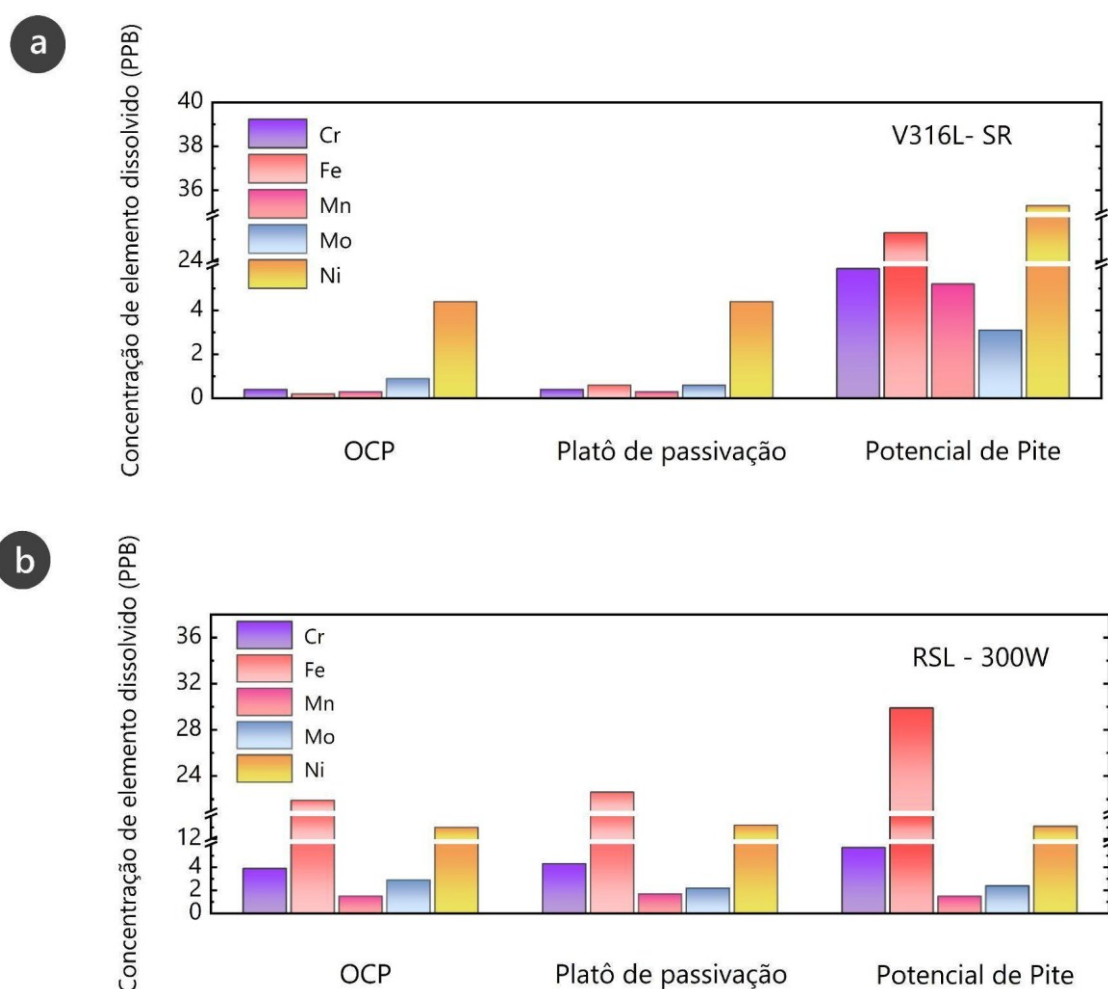


Figura 5.11: Concentração de elemento dissolvido durante as etapas de OCP passivação e desenvolvimento do potencial para Epite nas as amostras (a) sem refusão, V316L - SR e (b) após refusão à 300 W.

Na exposição inicial, após 3600 s de OCP, a amostra como recebida apresenta altos níveis de dissolução de Ni e Mo, indicando a instabilidade ou menor resistência dos óxidos e hidróxidos desses elementos no meio investigado. A 300 W, são detectados níveis de dissolução semelhantes à condição do V316L como recebido. Observa-se, no entanto, uma maior dissolução de Fe, indicando o desenvolvimento de óxidos ou hidróxidos instáveis para este elemento após a refusão. Supõe-se que a presença de estruturas celulares com paredes enriquecidas em elementos resistentes à corrosão e interior rico em Fe e Ni, como reportado por outros trabalhos, favorece a maior dissolução desses elementos durante todo o processo, atuando o interior das células como anodo e sendo preferencialmente consumido [76,77].

A solução coletada durante a janela de passivação para esta amostra apresenta apenas um leve aumento na dissolução de Fe. O controle da dissolução de Fe e outros elementos da liga pode estar associado ao desenvolvimento de uma camada passiva mais resistente e rica em óxidos de Cr, como o Cr_2O_3 , espécie verificada por análise de XPS nos tópicos seguintes.

Ao atingir o potencial de pite, os níveis de dissolução aumentam para todos os elementos, especialmente Ni e Fe, elementos em maior concentração na liga, assim como o Cr. O menor valor de dissolução para este elemento está associado à sua alta resistência à corrosão no meio estudado.

5.4 Caracterização do filme passivo

5.4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica e análise gráfica

Para melhor caracterizar e descrever o filme passivo gerado, análises de EIS foram conduzidas em meio de 0.6 M de NaCl nas condições de interesse. Os diagramas de Nyquist e Bode são mostrados na Figura 5.12.

Pelo diagrama de Nyquist, Figura 5.12(a), todas as condições exibem um loop capacitivo, de modo que uma tendência a diâmetros maiores é evidenciada para a amostra tratada com potência = 300 W, sugerindo uma maior resistência à polarização.

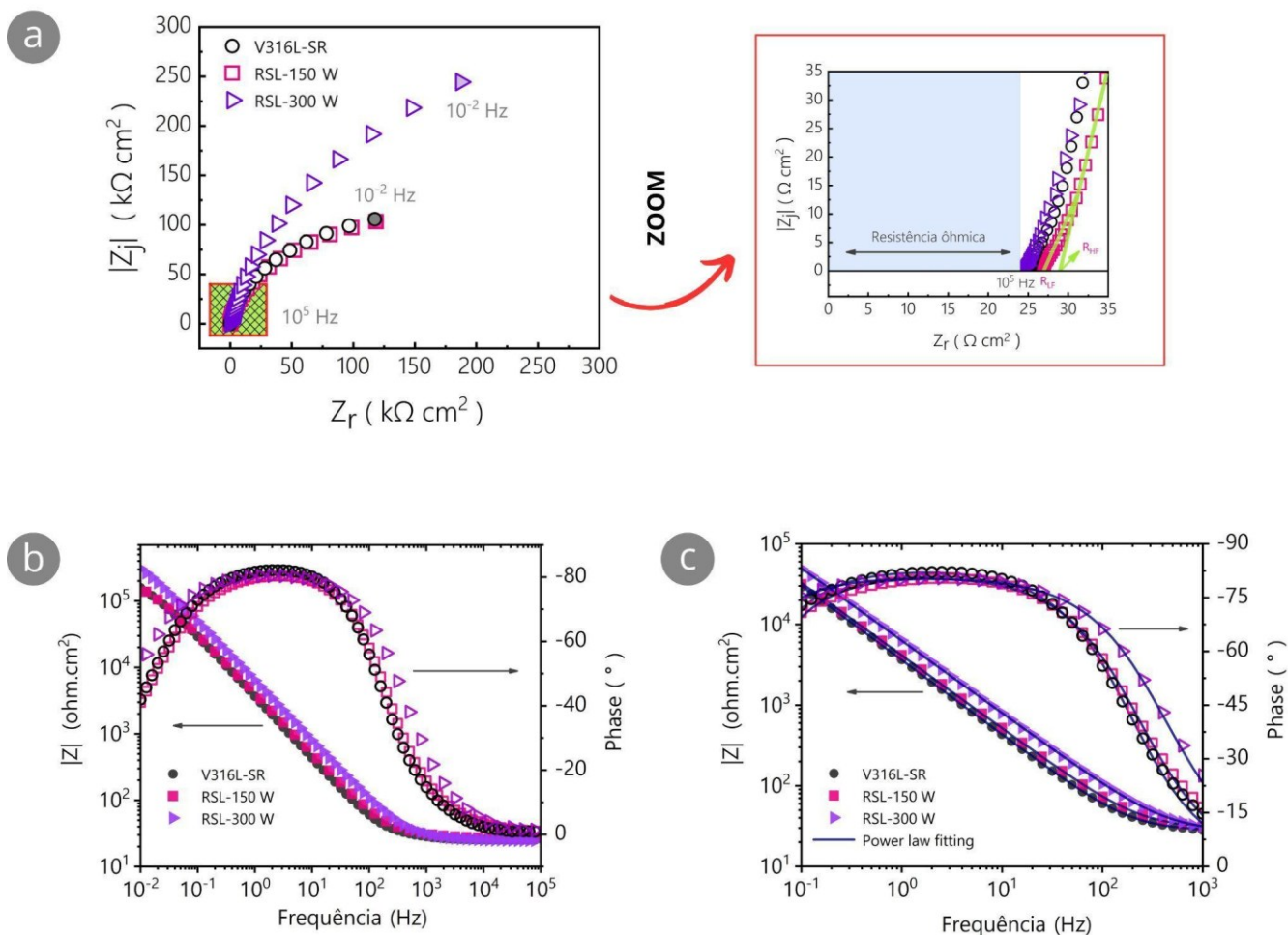


Figura 5.12: (a) Diagrama de Nyquist para o material V316L nas condições sem refusão (V316L-SR), e após refusão a LASER a 2000 J/cm^2 com potências de 150 W (RSL-150 W) e 300 W (RSL-300 W). Ampliação na região de altas frequências no diagrama de Nyquist, destacando a resistência ôhmica associada. Representação de Bode em (b) todo o espaço de frequência e (c) nas frequências onde o comportamento de CPE é evidente.

Pelo diagrama de Bode apresentado na Figura 5.12(a), nota-se a partir das baixas às médias frequências uma queda do ângulo de fase para valores mais negativos em todas as amostras, indicando uma resposta capacitiva, a qual pode estar associada desde a presença de uma dupla camada até um filme de óxido passivo. O comportamento capacitivo é indicado pelo patamar na faixa de frequência entre 10^{-2} e 10^2 , no qual o ângulo de fase se aproxima de -90 , sugerindo o desenvolvimento de uma camada passiva eficiente. Com um valor

de fase maior que -90 , é possível concluir a presença de uma capacitância não pura, descrita como elemento de fase constante (CPE). A altas frequências, os valores do ângulo de fase aproximam-se de zero, apontando uma resistência associada ao sistema. Para essa ordem de frequência, a resistência mencionada pode estar relacionada à resistência do eletrólito, também descrita como resistência ôhmica.

O módulo de impedância ($|Z|$), igualmente graficado do diagrama de Bode, encontra-se na mesma ordem de grandeza para as amostras avaliadas. A partir do zoom a menores frequências, é observado maiores valores de $|Z|$ para as amostras refundidas, especialmente àquela com potência de 300 W. Esse comportamento é resultado de um refino microestrutural bem como da maior homogeneização química das amostras após refusão, resultado já descrito pelas curvas de polarização.

A faixa de frequência onde é observado o comportamento do CPE é utilizado para o ajuste no SIMAD, aplicando o modelo de power-law. Os dados na faixa de interesse e seu ajuste são apresentados na Figura 5.12.c. Os parâmetros obtidos pelo ajuste são apresentados e discutidos no próximo tópico, bem como o modelo empregado.

Uma ampliação do diagrama de Nyquist em frequências mais altas nos permite identificar dispersões até 500 Hz, como apresentado no zoom da Figura 5.12.a. Tais dispersões não são claramente identificadas no diagrama de Bode. Introduzido por Newman em 1970, o conceito de dispersão de frequência está associado à variação da capacitância em frequências mais altas, que decorre de uma distribuição de corrente primária não uniforme na periferia do eletrodo, resultante da geometria deste [80, 81, 82]. A dispersão de frequência resulta em uma impedância ôhmica, tal que, a altas frequências, esta pode ser decomposta em componentes real e imaginária diferentes de zero. Para este caso, o qual é observado no presente estudo, dois valores de resistência do eletrólito podem ser extraídos. RHF é a resistência do eletrólito obtida no domínio de alta frequência, também descrita como a resistência primária do eletrólito, enquanto RLF é a resistência definida em baixas frequências [81.].

Para evitar interpretações incorretas acerca da Re, comportamento do CPE e outros fenômenos, é necessária a correção da impedância global pela impedância ôhmica. Essa correção será apresentada no tópico seguinte com auxílio do modelo *Power Law* aplicado para ajuste dos dados experimentais.

5.4.2 Modelo *Power-Law* e Perfil de resistividade

O modelo *Power Law* proposto por Hirschorn e Orazem [83] considera uma distribuição de resistividade ao longo da espessura do filme, podendo ser descrita por um CPE. O modelo adequa-se a filmes que variam propriedades e características ao longo da sua espessura, decorrendo de uma heterogeneidade normal à superfície do eletrodo. O modelo o qual será utilizado é apresentado em maiores detalhes nas referências [84] e [85].

A impedância do filme segundo o modelo de power-law é dada pela expressão:

$$Z_{filme} = \frac{g(\alpha)\delta\rho_{\delta}^{1-\alpha}}{(\rho_0^{-1} + j\omega\varepsilon\varepsilon_0)^{\alpha}} \quad (1)$$

Onde ε_0 é permissividade do vácuo, definida como $8.8542 \times 10^{-14} F/cm$, e α , δ e ε são respectivamente, coeficiente de CPE, espessura do filme e constante dielétrica relativa. Os valores de ε variam de sistema para sistema. Para o caso de aços inoxidáveis, usualmente emprega-se valor $\varepsilon = 12$ os quais são associados às espécies Fe_2O_3 e Cr_2O_3 [86], óxidos os quais são confirmados pelos resultados de XPS.

Os parâmetros j e ω são provenientes dos dados experimentais de impedância, enquanto ρ_0 e ρ_{δ} são valores limites de resistividade na interface metal/filme passivo e filme passivo/eletrólito, respectivamente. Por sua vez, g pode ser descrita como:

$$g = 1 + 2.88 (1 - \alpha)^{2.375} \quad (2)$$

Por simplificação, o produto $\delta\rho_{\delta}^{1-\alpha}$ da expressão (1) é substituído por um parâmetro y , o qual será retornado pelo ajuste. O conhecimento de outras

expressões analíticas permitirá a obtenção de cada elemento do produto, enquanto as outras variáveis serão respostas do ajuste empregando a simulação pelo SIMAD. A relação entre espessura δ , resistividade ρ_δ e parâmetros de CPE, Q e α , é expressa a seguir.

$$Q = \frac{(\varepsilon\varepsilon_0)^\alpha}{g(\alpha)\delta\rho_\delta^{1-\alpha}}$$

(3)

A capacitância por sua vez pode ser definida a partir da expressão (4), bem como pode ser obtida pelo gráfico de Cole-Cole.

$$C_{eff} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\delta}$$

(4)

Para extrapolação da capacitância por Cole-Cole é necessário a correção da impedância global pela impedância ôhmica já que a extrapolação por tal abordagem ocorre a altas frequências, e nestas foram verificadas dispersões dos dados, como discutido no tópico anterior.

A impedância ôhmica é dada por

$$Z_e = R_{HF} + \frac{R_{LF} - R_{HF}}{(1 + (j\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad (5)$$

Os parâmetros τ e β correspondem a distribuição de constante de tempo [80]. Os dados corrigidos pela impedância ôhmica são apresentados da Figura 5.13. (tópico anterior) descrito como diagrama de Bode corrigido.

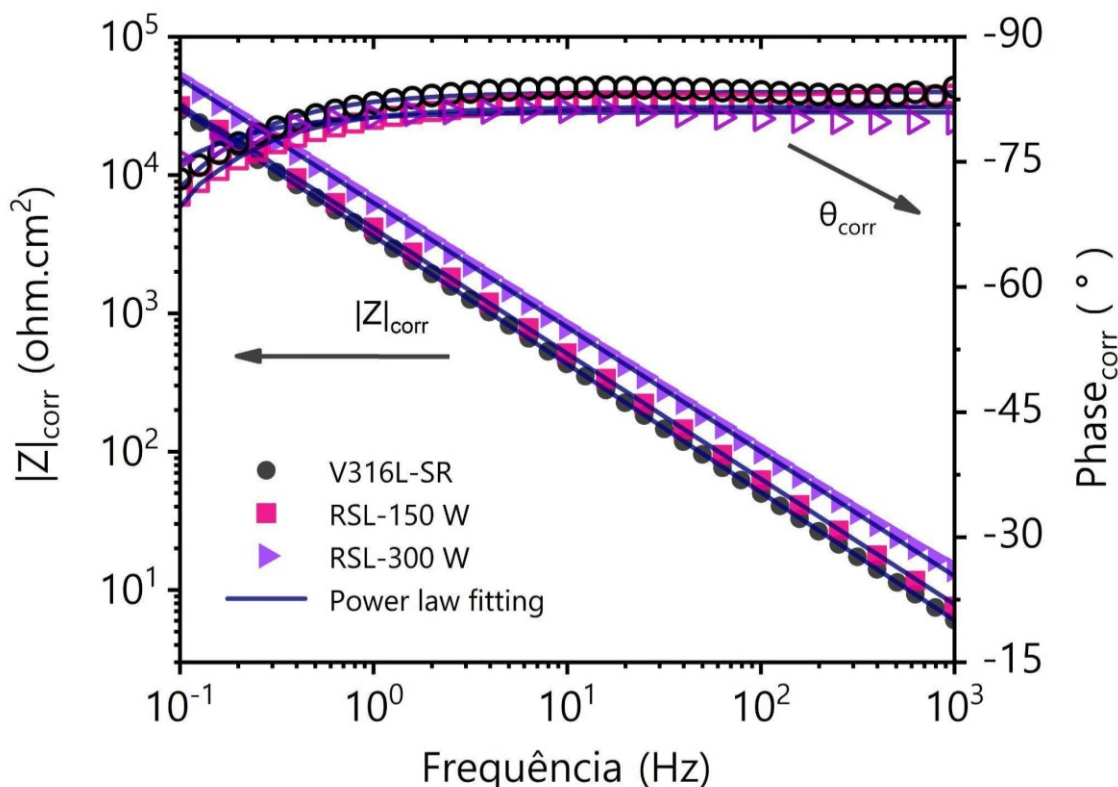


Figura 5.13: Representação de Bode das amostras V316L-SR, RSL-150 W, e RSL-300 W corrigida pela impedância ôhmica.

O CPE é um caso especial de dispersão de constante de tempo, onde as constantes de tempo seguem uma distribuição particular, sendo associada à heterogeneidade da superfície [63]. Os valores do ângulo de fase do CPE são independentes da frequência, de modo que, para esse sistema, o comportamento do CPE é identificado como um patamar no intervalo de 0,1 Hz a 100 Hz. O comportamento do CPE é descrito através dos parâmetros α e Q , os quais podem ser obtidos graficamente como uma função da frequência.

Segundo os métodos gráficos propostos por Orazem et al. [63], o coeficiente efetivo do CPE pode ser obtido a partir da expressão:

$$Q_{eff} = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \frac{-1}{Z''(2\pi f)^\alpha} \quad (6),$$

onde Z'' é a parte imaginária da impedância, f é a frequência, e α é outro parâmetro do CPE, que por sua vez pode ser determinado como:

$$\alpha_{eff} = \left| \frac{d \log Z_i(f)}{d \log f} \right|$$

(7).

O gráfico do alfa efetivo, apresentado na Figura 5.14, indica a presença de apenas um elemento de fase constante (CPE) representado por um único patamar bem definido para todas as condições com $\alpha < 1$.

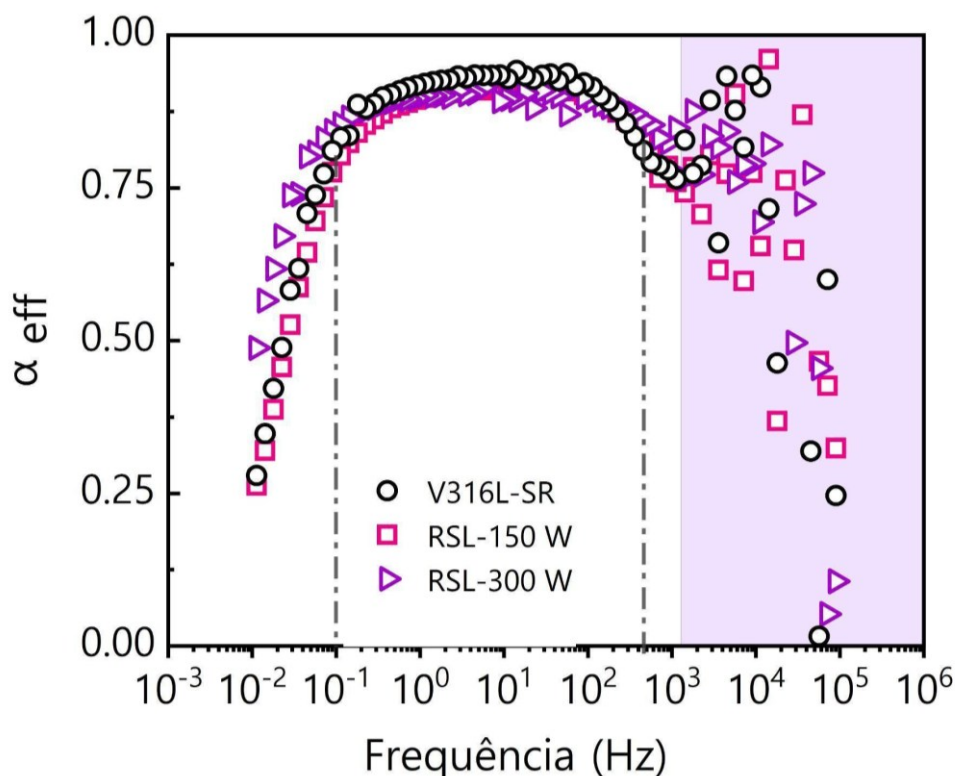


Figura 5.14: Alfa efetivo das amostras V316L-SR, RSL-150 W, e RSL-300 W corrigida pela impedância ôhmica .

Os valores α_{eff} e Q_{eff} são extrapolados por uma assíntota horizontal na região de patamar de seus gráficos. Os valores encontrados para cada condição são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Resultados das análises gráficas e ajuste de EIS aplicando o modelo de power-law para V316L na condição como recebida (sem refusão) e após refusão, empregando potência de LASER de 150 W e 300 W.

Parâmetros	Sem Refusão	Potência = 150 W	Potência = 300 W
R_{HF} ($\Omega \text{ cm}^2$)	25.09	26.33	25
R_{LF} ($\Omega \text{ cm}^2$)	28.04	30.32	26.11
τ (s)	2.07×10^{-4}	1.50×10^{-4}	1.07×10^{-4}
β	7.40×10^{-1}	6.98×10^{-1}	7.05×10^{-1}
Q_{eff} / Q	5.10×10^{-5} / 5.02×10^{-5}	4.48×10^{-5} / 4.58×10^{-5}	3.18×10^{-5} / 3.04×10^{-5}
α_{eff} / α	0.92 / 0.93	0.91 / 0.91	0.89 / 0.90
ρ_0 ($\Omega \text{ cm}$)	6.85×10^{12}	6.41×10^{12}	1.30×10^{13}
ρ_δ ($\Omega \text{ cm}$)	6.02×10^{-2}	1.78×10^{-1}	4.95×10^5
C_{film} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	5.39	2.98	7.19
δ_{film} (nm)	1.97	3.57	1.48
χ (%)	0.91	0.92	0.56

Usando a abordagem de Cole-Cole (exemplificada na Figura 5.15), é possível obter a capacitância associada ao CPE presente no sistema. Os valores de capacitância, apresentados na Tabela 5.2, são menores que $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, sugerindo uma capacitância típica de óxido. Com esses valores, é possível obter a espessura do filme passivo δ , empregando a equação 4. As espessuras obtidas estão na ordem de nanômetros ($< 10 \text{ nm}$) e são apresentadas na Tabela 5.2.

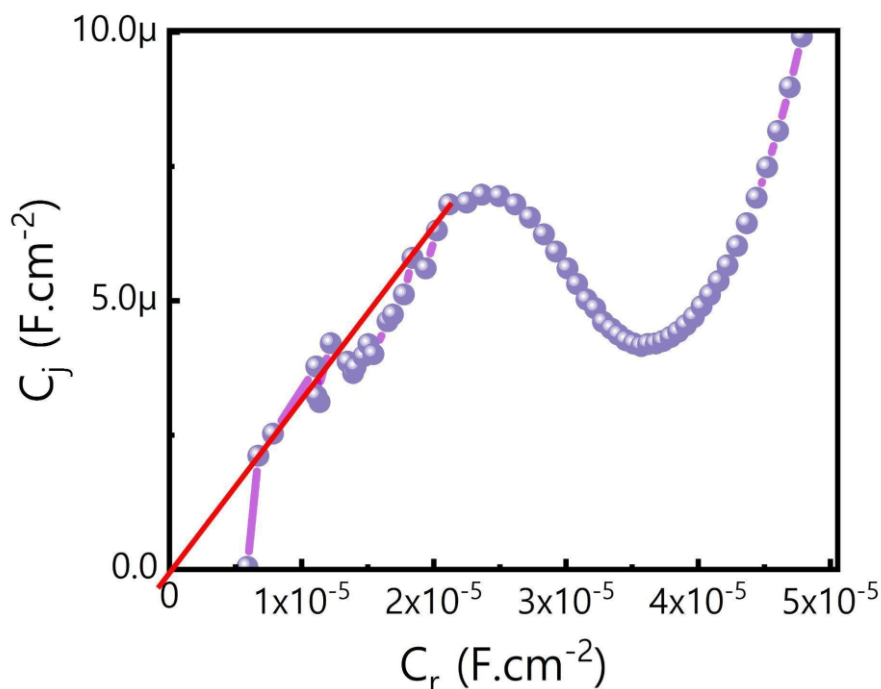


Figura 5.15: Gráfico da capacitância complexa, abordagem de Cole-Cole. O valor que se assume como capacitância é o ponto que toca o eixo-X, sendo capacitância obtida no eixo real. Maiores informações podem ser consultadas em [87].

Maiores valores de capacitância são identificados para a amostra como recebida e após refusão a LASER utilizando 300 W, em consequência menores espessuras de filme são observadas para essas. V316L refundido a menor potência apresenta capacitância igual $2.98 \mu F/cm^2$, aproximadamente metade do valor observado para o material sem refusão, comportamento similar também reportado por Revilla e Barroux em estudo sobre aços inoxidáveis processados por LASER [88].

Os valores de resistividade encontrados na interface metal/filme para as amostras indicam um comportamento típico de um isolante na ordem de 10^{12} . Os parâmetros Q e α foram utilizados para estimar o valor ρ_δ seguindo a equação 3.

Para a construção do perfil de resistividade em função da espessura foi utilizado a relação de power-law entre ρ_δ e ρ_0 [87] descrita por:

$$\frac{\rho}{\rho_\delta} = \left(\frac{\rho_\delta}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_\delta}{\rho_0} \right) \xi^{\left(\frac{1}{1-\alpha} \right)} \right)^{-1}$$

(8).

Onde ρ_δ e ρ_0 são as resistividades nas interfaces, ξ é a distância adimensional ou posição relativa na espessura (x/δ) e ρ é a resistividade na posição x do filme. O perfil para as amostras é apresentado na Figura 5.16.

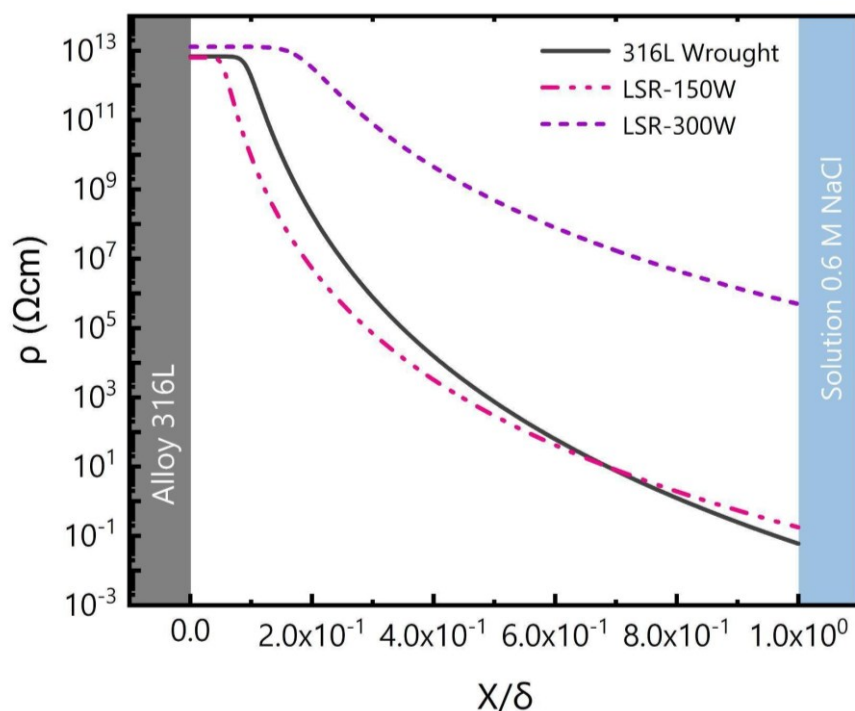


Figura 5.16: Perfil de resistividade segundo o modelo de power-law para o material V316L sem refusão e após refusão a LASER à 150 W e 300 W.

Os perfis de resistividade exibem dois domínios principais seguindo o modelo de Marcelin et al. [89]. O primeiro domínio parte da ρ_0 mantendo-se constante até os primeiros nanômetros de espessura. Os valores de resistividade decaem identificando-se, portanto, o segundo domínio que segue até a interface filme passivo / eletrólito, definido por ρ_δ . A presença dos dois domínios é associada a estrutura dupla do filme passivo, constituído de uma região de óxido densa, mais próxima ao metal, geralmente composta por óxidos de cromo como Cr_2O_3 , e uma camada mais externa, que pode ser identificada como o segundo

domínio. Classifica-se como uma camada mais porosa e hidratada, constituída especialmente de hidróxidos [90].

Os valores de resistividade próximos a interface filme passivo/eletrólito são maiores para as amostras processadas a LASER, como reportado por estudos realizados Barroux et al. [88]. O perfil de resistividade para a condição como recebida e RSL-150 W são similares, com queda significativa de ρ para posições mais próximas de δ . O perfil do RSL-300 W apresenta uma reduzida queda de resistividade, alcançando ρ_δ na ordem de $10^5 \Omega \cdot cm$.

A diferença de resistividade entre a condição como recebida e após refusão a LASER pode ser associada às modificações de microestrutura como anteriormente citado nas discussões de polarização. Caracterizada por um refino microestrutural, sem presença de inclusões micrométricas, e com estruturas celulares ricas em Mo e Cr, processamentos por LASER como reportado no presente estudo e em trabalhos anteriores mostram-se eficazes para melhoria da resistência à corrosão em aços inoxidáveis.

5.4.3 XPS: Composição do filme passivo

Foram realizados testes de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) nas amostras de V316L antes e depois refusão a LASER a 2000 J/cm² com potência de 300 W. As amostras foram imersas em solução de NaCl (0,6M) durante 1 hora, objetivando o crescimento do filme passivo na superfície dos materiais. Para o tratamento dos dados foi empregando o software *Avantage Surface Chemical Analysis*, versão 6.7.0. Os resultados obtidos são apresentados abaixo, na Figura 5.17.

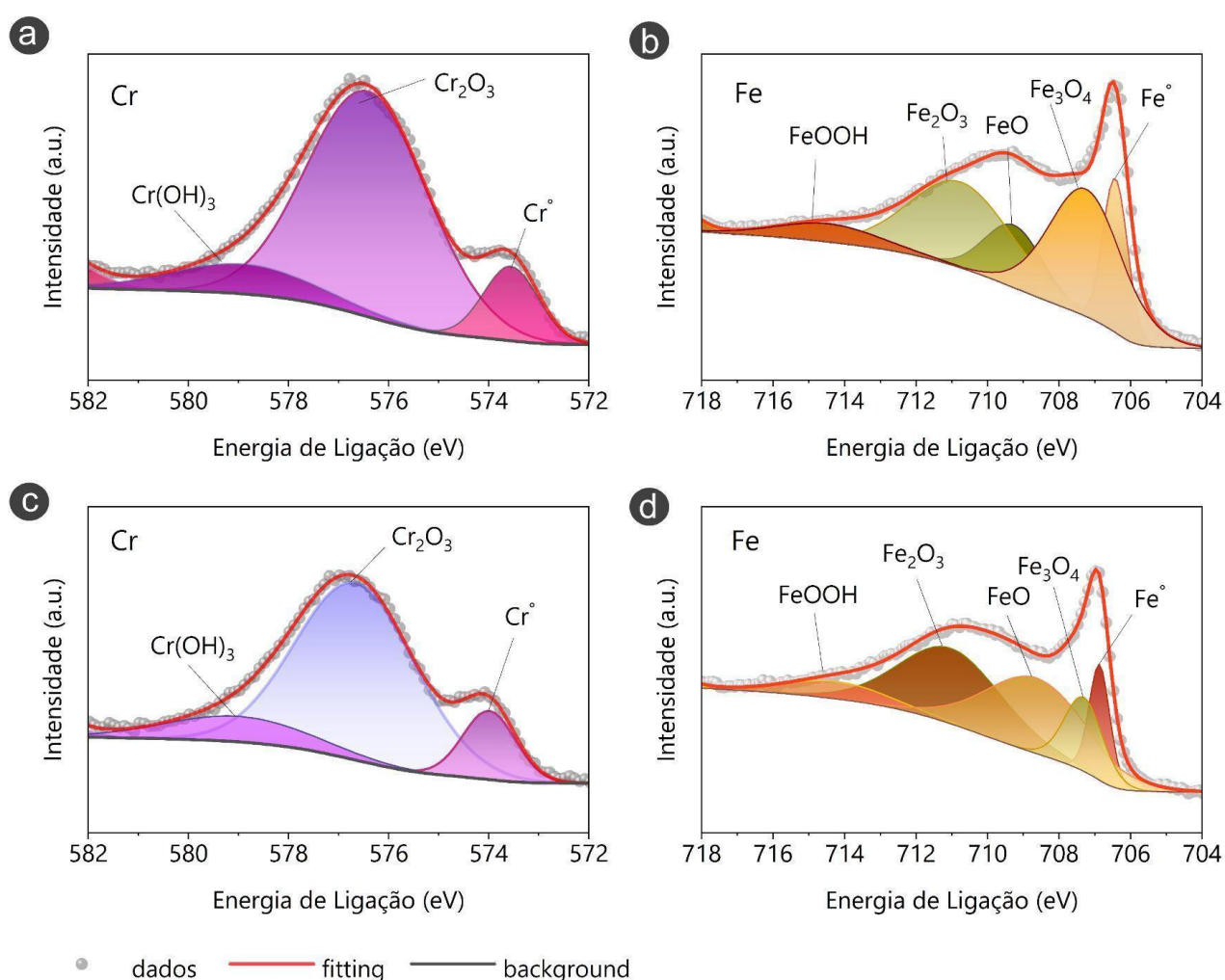
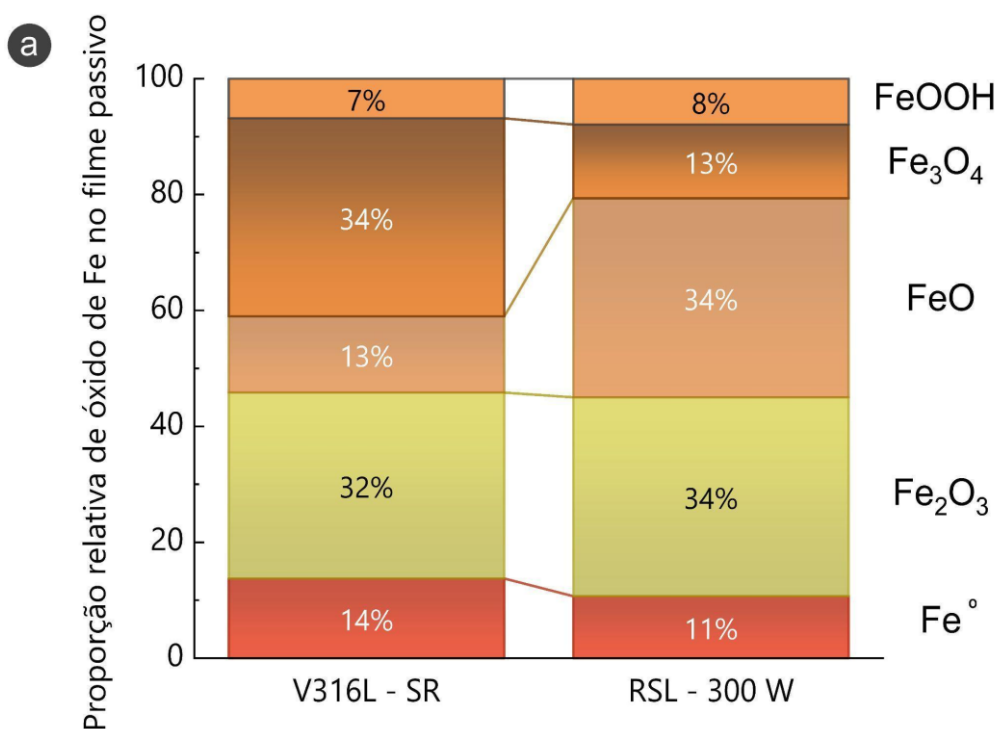


Figura 5.17: Espectro de XPS dos elementos Cr e Fe para as condições (a,b) V316L sem refusão e (c,d) refundido a 2000 J/cm² aplicando potência de 300 W.

Para todas as condições, observa-se o pico característico referente ao estado metálico dos elementos Fe e Cr. Sabendo que a profundidade de penetração que o XPS alcança é em torno de 10 nm, os resultados sugerem a existência de um filme passivo com espessura inferior a esse valor sendo capaz da técnica obter o sinal dos elementos em seu estado metálico, abaixo do filme passivo. Tal resultado corrobora com os valores de espessura do filme obtido no tópico anterior. Óxidos com alta compactação podem estar associados a uma maior proteção do filme passivo resultando em materiais com maior resistência à corrosão. Destaca-se, no entanto, que a homogeneidade desses óxidos bem como sua natureza e contribuições são características importantes a serem ponderadas [91].

Óxidos e hidróxidos de Fe e Cr são observados tanto na amostra sem refusão quanto na amostra refundida, a saber: $FeOOH$, Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 e $Cr(OH)_3$. A grande diferença nos espectros de XPS está associada às frações desses óxidos e hidróxidos sob diferentes condições de tratamento. As proporções relativas de óxidos de Fe e Cr presentes no filme passivo do material sem refusão e após refusão são apresentados na Figura 5.18.



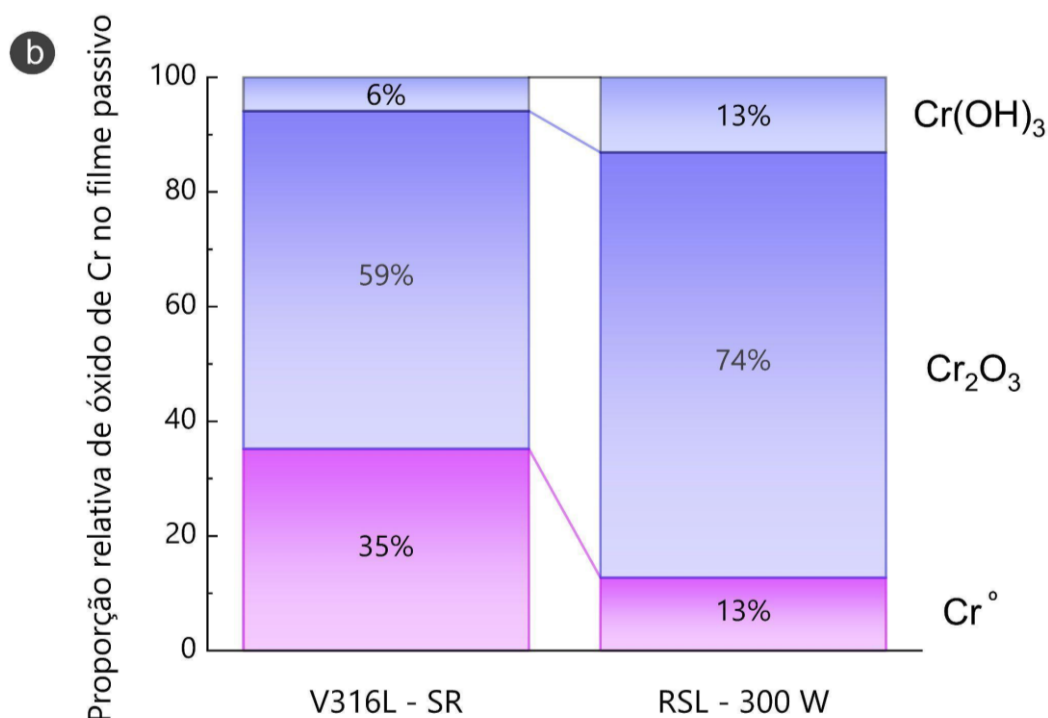


Figura 5.18: Proporção relativa de óxidos (a) Fe e (b) Cr presentes no filme passivo do material V16L sem refusão (V316L-SR) e após refusão superficial a LASER a 300 W (RSL-300 W).

Os filmes resultantes nas condições estudadas em meio neutro apresentam camadas multi-óxidos sendo especialmente enriquecidas com Fe_2O_3 e Cr_2O_3 , como bem estabelecido na literatura para aços inoxidáveis [72, 92]. O enriquecimento de Cr_2O_3 se dá pela dissolução de Fe e outros elementos de liga, sendo esta dissolução controlada ao passo que maiores frações de Cr_2O_3 são desenvolvidas.

Os aspectos microestruturais, como contornos de grãos e estruturas refinadas são pontos centrais no comportamento de passivação e corrosão dos metais e ligas [93]. Dada a maior energia de ativação associada a regiões de contornos, esses são usualmente caracterizados por atividades anódicas. Assim, estruturas mais refinadas com alta densidades de contornos tendem a apresentar uma maior cinética de passivação [94].

Os filmes analisados apresentam uma discrepante fração de Cr_2O_3 para as distintas condições de tratamento. O material V316L sem refusão apresenta proporção de 59% contra 74% de Cr_2O_3 para o material refundido. As maiores frações observadas estão em concordância com os resultados obtidos nos tópicos anteriores, os quais indicam uma maior capacidade protetiva a condição refundida a 300 W. Estudos conduzidos por Choudhary et al. (2021) [72] apresentam resultados semelhantes para o material 316L processado por L-PBF, indicando uma maior capacidade protetiva para este dada as maiores frações de Cr_2O_3 .

Os perfis de resistividade são ótimos indicativos da capacidade protetiva do filme passivo. Sendo compostos de dois domínios principais (Figura 5.16), os quais refletem a estrutura dupla do filme passivo, é possível observar as diferentes contribuições de Cr_2O_3 para cada amostra. O primeiro domínio, descrito como uma região densa de óxidos, mais próxima ao metal, geralmente composta por óxidos de cromo, exibe para o material refundido a 300 W uma maior extensão, sendo resultado direto da maior fração de Cr_2O_3 observado. Os perfis de resistividade em paralelo as frações dos elementos analisados destacam o papel fundamental de Cr_2O_3 para garantia de uma excelente resistência à corrosão.

O refinamento microestrutural em aços inoxidáveis é capaz de promover o enriquecimento de Cr_2O_3 o que por consequência implica no aumento da capacidade protetiva do filme desenvolvido, assim como reporta Jinlong et al. (2015) [46]. O comportamento observado no presente estudo para as amostras refundidas a LASER é consequência direta da habilidade desta tecnologia em refinar a microestrutura, capacidade está associada às altas taxas de resfriamento e solidificação que o processo oferece.

6 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados destacam a capacidade da tecnologia a LASER em recuperar a resistência à corrosão do aço 316L comprometido por sulfetos do tipo MnS. Destaca-se, no entanto, que esta capacidade se limita a uma janela de processamento em termos de potência e densidade aplicada, tal que maiores potências e maiores densidades de energia são capazes de oferecer maiores melhorias neste aspecto, a saber: potências de 150 W e 300 W a 2000 J/cm².

Após a refusão é destacado a remoção das inclusões micrométricas de MnS do material sem refusão. No entanto verifica-se inclusões de sulfeto de manganês na ordem de 150 nm mesmo após refusão à maiores densidades de energia, o que sugere possibilidade de reprecipitação desta inclusão durante o processo a LASER. No entanto as dimensões apresentadas a classificam como inclusões inativas, não afetando a resistência a corrosão para essas potências.

Estruturas celulares com segregação de elementos resistentes ao ataque de íons cloretos são observados nas amostras refundidas, uma consequência direta das altas taxas de resfriamento e solidificação resultantes da tecnologia a LASER.

A remoção de sulfetos em tamanhos micrométricos associados ao refino microestrutural, resultaram em materiais com elevados ganhos em termos de resistência à corrosão e com maior capacidade de passivação, o que é fortemente indicado pelos parâmetros eletroquímicos obtidos e pelas altas frações de Cr_2O_3 observados para a amostra refundida. Os resultados indicam a indissociabilidade dos aspectos microestruturais e comportamento de corrosão, bem como evidenciam a capacidade da tecnologia a LASER de redefinir os aspectos microestruturais e por consequência os aspectos de resistência à corrosão.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Investigar as condições que apresentaram queda na resistência à corrosão por pite após o processo de refusão.
- Calcular a tensão residual presente em cada amostra e relacionar os diferentes comportamentos a capacidade de passivação.
- Realizar refusão superficial a LASER no material V316L aplicando maiores potências e velocidades de varredura no intuito de evitar por completo a reprecipitação de MnS.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IFFS, **Stainless Steel in Figures 2022**, Brussels, 2022. Disponível em: <https://www.worldstainless.org/files/issf/non-image-files/PDF/Stainless_Steel_in_Figures_2022_public_English.pdf>. Acesso em: 21 jun. 2022.
- [2] NACE INTERNATIONAL. **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study**, 2016. Disponível em: <<http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>>. Acesso em: 21 jun. 2022.
- [3] KOCH, Gerhardus H. **Historic congressional study: corrosion costs and preventive strategies in the united states**, 2002. p. 3.
- [4] HOU, B. et al. The cost of corrosion in China. **npj Materials Degradation**, v. 1, n. 1, p. 1–10, 25 jul. 2017.
- [5] ICZ - **Instituto de Metais Não Ferrosos**. Disponível em: www.icz.org.br/upfiles/arquivos/apresentacoes/Bridges-Brazil-2013.pdf. Acesso em: 21 de mar. de 2023.
- [6] CHAN, W. K.; KWOK, C. T.; LO, K. H. Effect of laser surface melting and subsequent re-aging on microstructure and corrosion behavior of aged S32950 duplex stainless steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 207, p. 451–464, mar. 2018.
- [7] GUO, Y. et al. Single track and single layer formation in selective laser melting of niobium solid solution alloy. **Chinese Journal of Aeronautics**, v. 31, n. 4, p. 860–866, abr. 2018.
- [8] KRAUSS, **G. Steels: processing, structure, and performance**. Second edition ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 2015.
- [9] KOGA, G. Y. et al. On the intrinsic passivating ability of Belite-Ye’elimité-Ferrite towards carbon steel: A straightforward comparison with ordinary Portland cement. **Corrosion Science**, v. 147, p. 141–151, fev. 2019.
- [10] ASTM A240/A240M-20a, Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels

and for General Applications, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020. Disponível em: www.astm.org. Acesso em: 21 Fev. 2022.

[11] SILVA; PAULO ROBERTO MEI. **Aços e ligas especiais**. [s.l.] Editora Blucher, 2010.

[12] COLPAERT. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. São Paulo: E. Blücher, 2008.

[13] ION, J. C. **Laser processing of engineering materials : principles, procedure and industrial application**. Amsterdam Etc.: Elsevier, 2011.

[14] CARBÓ, H. M. **Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações**. São Paulo: ArcelorMittal Inox Brasil, 2008. 55 p.

[15] ROBERGE, P. R. **Corrosion engineering : principles and practice**. New York: Mcgraw-Hill, 2008.

[16] HERBERT HENRY UHLIG; ROBERT WINSTON REVIE. **Corrosion and corrosion control : an introd. to corrosion science and engineering**, 4ª Ed. New York: Wiley, 2008.

[17] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Vol. 49. [s.l.] EdUSP, 2003.

[18] FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**, 3ª Ed. Singapura: Mcgraw-Hill, 1988.

[19] PRADHAN, S. K.; BHUYAN, P.; MANDAL, S. Individual and synergistic influences of microstructural features on intergranular corrosion behavior in extra-low carbon type 304L austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 139, p. 319–332, jul. 2018.

[20] GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2011.

[21] SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steels**, 2ª Ed. New York: John Wiley & Sons, 1979.

[22] MAZIASZ, P. J., & BUSBY, J. T. (2012). Properties of Austenitic Steels for Nuclear Reactor Applications. **Comprehensive Nuclear Materials**, 267–283.

[23] ZATKALÍKOVÁ, V. et al. Susceptibility to the intergranular attack in austenitic stainless steels. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v.

726, n. 1, p. 012017, 1 jan. 2020.

[24] KIM, J. K. et al. New findings on intergranular corrosion mechanism of stabilized stainless steels. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 4, p. 1701–1710, jan. 2011.

[25] Evaluation of sensitization in stainless steel 304 and 304L using nonlinear Rayleigh waves. **NDT & E International**, v. 88, p. 17–23, 1 jun. 2017.

[26] CHAO, Q. et al. On the enhanced corrosion resistance of a selective laser melted austenitic stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 141, p. 94–98, dez. 2017.

[27] LALEH, M. et al. Unanticipated drastic decline in pitting corrosion resistance of additively manufactured 316L stainless steel after high-temperature post-processing. **Corrosion Science**, v. 165, p. 108412, 2020.

[28] GUO, J. et al. Effect of Sulfur Content on the Properties and MnS Morphologies of DH36 Structural Steel. **Metals**, v. 8, n. 11, p. 945, 14 nov. 2018.

[29] PARDO, A. et al. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions. **Corrosion Science**, v. 50, n. 6, p. 1796–1806, jun. 2008.

[30] MA, M. et al., Effect of cerium on the initiation of pitting corrosion of 444-type heat-resistant ferritic stainless steel. **High Temperature Materials and Processes**, v. 39, n. 1, p. 576–587, 9 nov. 2020.

[31] ABD RASHID, M. W. et al. Formation of Cr₂₃C₆ during the Sensitization of AISI 304 Stainless Steel and its Effect to Pitting Corrosion. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 9465-9477, 2012.

[32] ZHANG, B.; MA, X. L. A review—Pitting corrosion initiation investigated by TEM. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 35, n. 7, p. 1455–1465, jul. 2019.

[33] RYAN, M. P. et al. Why stainless steel corrodes. **Nature**, v. 415, n. 6873, p. 770–774, fev. 2002.

[34] WILLIAMS, D. E. et al. Composition changes around sulphide inclusions in stainless steels, and implications for the initiation of pitting corrosion. **Corrosion Science**, v. 52, n. 11, p. 3702–3716, nov. 2010.

- [35] BAKER, M. A.; CASTLE, J. E. The initiation of pitting corrosion at MnS inclusions. **Corrosion Science**, v. 34, n. 4, p. 667–682, abr. 1993.
- [36] WIJESINGHE, T. L. S. L.; BLACKWOOD, D. J. Real time pit initiation studies on stainless steels: The effect of sulphide inclusions. **Corrosion Science**, v. 49, n. 4, p. 1755–1764, abr. 2007.
- [37] CHIBA, A. et al. Pit Initiation Mechanism at MnS Inclusions in Stainless Steel: Synergistic Effect of Elemental Sulfur and Chloride Ions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, n. 10, p. C511–C520, 2013.
- [38] KE, R.; ALKIRE, R. Initiation of Corrosion Pits at Inclusions on 304 Stainless Steel. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 12, p. 4056–4062, 1 dez. 1995.
- [39] STEWART, J.; WILLIAMS, D. E. The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel: on the role and importance of sulphide inclusions. **Corrosion Science**, v. 33, n. 3, p. 457–474, mar. 1992.
- [40] SUTER, T.; BÖHNI, H. A new microelectrochemical method to study pit initiation on stainless steels. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 20-22, p. 3275–3280, jan. 1997.
- [41] STEEN, W. M.; JYOTIROMOY MAZUMDER. **Laser material processing**. London ; Dordrecht ; Heidelberg: Springer, Cop, 2010.
- [42] ION, J. C. **Laser processing of engineering materials** : principles, procedure and industrial application. Amsterdam Etc.: Elsevier, 2011.
- [43] SANDVEN, O.A. **Laser Surface Hardening In: Metals Handbook Heat Treating**, 8 ed., Ohio, American Society of Metals, v.4, 1992
- [44] BERGSTROM, David. **The absorption of laser light by rough metal surfaces**. 2008. 209 f. Tese (Doutorado) - Curso de Manufacturing Systems Engineering, Applied Physics And Mechanical Engineering, Lulea University Of Technology, Ostersund, 2008.
- [45] LIU, J.; WEN, P. Metal vaporization and its influence during laser powder bed fusion process. **Materials & Design**, v. 215, p. 110505, mar. 2022.
- [46] KING, W. E. et al. Observation of keyhole-mode laser melting in laser

powder-bed fusion additive manufacturing. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 214, n. 12, p. 2915–2925, dez. 2014.

[47] ZHANG, G. et al. Element Vaporization of Ti-6Al-4V Alloy during Selective Laser Melting. **Metals**, v. 10, n. 4, p. 435, 27 mar. 2020.

[48] ZHUO, L. et al. Effect of element evaporation on the microstructure and properties of CuZnAl shape memory alloys prepared by selective laser melting. **Optics & Laser Technology**, v. 127, p. 106164, jul. 2020.

[49] JUECHTER, V. et al. Processing window and evaporation phenomena for Ti-6Al-4V produced by selective electron beam melting. **Acta Materialia**, v. 76, p. 252–258, set. 2014.

[50] XU, Q. et al. Microstructural evolution and hardness of as-cast Be-Al-Sc-Zr alloy processed by laser surface remelting. **Chinese Journal of Aeronautics**, v. 34, n. 8, p. 131–142, ago. 2021.

[51] SHAO, W. et al. Effect of hatch spacing and laser remelting on the formation of unique crystallographic texture of IN718 superalloy fabricated via laser powder bed fusion. **Optics & Laser Technology**, v. 156, p. 108609, dez. 2022.

[52] DUTTA, J. et al., I. Laser material processing. **International Materials Reviews**, v. 56, n. 5–6, p. 341–388, nov. 2011.

[53] LI, M. et al. Microstructure and properties of high chrome steel roller after laser surface melting. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 17, p. 7574–7579, jun. 2009.

[54] CABEZA, M. et al. Laser surface melting: A suitable technique to repair damaged surfaces made in 14 Ni (200 grade) maraging steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 212, p. 159–168, nov. 2012.

[55] BURAKOWSKI, T. et al. **SURFACE ENGINEERING OF METALS: principles, equipment, technologies**. S.I.: CRC PRESS, 2020.

[56] STOUDET, M. R. et al. Influence of Postbuild Microstructure on the Electrochemical Behavior of Additively Manufactured 17-4 PH Stainless Steel. **JOM**, v. 69, n. 3, p. 506–515, mar. 2017.

[57] SANDER, G. et al. On The Corrosion and Metastable Pitting Characteristics

of 316L Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 6, p. C250–C257, 2017.

[58] J. R. Trelewicz, G. P. Halada, O. K. Davidson, and G. Manogharan, Microstructure and corrosion resistance of laser additively manufactured 316L stainless steel, **Journal of Materials**, 68, 850 (2016).

[59] LIU, Z. et al. Fundamental understanding of the corrosion performance of laser-melted metallic alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 18–19, p. 5514–5525, maio 2006.

[60] **ISO 12732:2006** Corrosion of metals and alloys — Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal's method), 2006. Disponível em: www.iso.org . Acesso em: 01 Fev. 2023.

[63] ORAZEM, M. E.; PÉBÈRE, N. ; TRIBOLLET, B. , Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data, **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 4, p. B129, 2006.

[64] FLEMINGS, M. C.; **Solidification Processing**. 1974, New York, N.Y.: McGraw-Hill Publishing Co.

[65] JEONG, J. *et al*, Metastable δ -ferrite and twinning-induced plasticity on the strain hardening behavior of directed energy deposition-processed 304L austenitic stainless steel, **Additive manufacturing**, v. 47, p. 102363–102363, 2021.

[66] TARASOV, S.Yu *et al*, Microstructural evolution and chemical corrosion of electron beam wire-feed additively manufactured AISI 304 stainless steel, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 803, p. 364–370, 2019.

[67] WANG, Di *et al*, Characteristics of droplet spatter behavior and process-correlated mapping model in laser powder bed fusion, **Journal of materials research and technology/Journal of Materials Research and Technology**, v. 12, p. 1051–1064, 2021.

[68] EO, D.; CHUNG, S. G.; JEON, J. M.; *et al*. Melt pool oxidation and reduction in powder bed fusion. **Additive Manufacturing**, v. 41, p. 101982, 2021.

[69] LALEH, M.; HUGHES, A. E.; XU, Wei; *et al*. Unanticipated drastic decline in

pitting corrosion resistance of additively manufactured 316L stainless steel after high-temperature post-processing. **Corrosion Science**, v. 165, p. 108412, 2020.

[70] REVILLA, R. I.; LI, G.; PION, R.; *et al.* Effect of heat treatment on the microstructure and pitting corrosion behavior of 316L stainless steel fabricated by different additive manufacturing methods (L-PBF versus L-DED): Comparative investigation exploring the role of microstructural features on passivity. **Corrosion science**, v. 228, p. 111814–111814, 2024.

[71] GONG, J.; JIANG, Y.M.; DENG, B.; *et al.* Evaluation of intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with an optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 18, p. 5077–5083, 2010.

[72] CHOUDHARY, S; VÍCTOR E. R. C.; PANDEY, A.; *et al.* Element-resolved electrochemical analysis of the passivity of additively manufactured stainless steel 316L. **Corrosion Science**, v. 189, p. 109576–109576, 2021.

[73] NIE, J.; WEI, L.; JIANG, Y.; *et al.* Corrosion mechanism of additively manufactured 316 L stainless steel in 3.5 wt.% NaCl solution. **Materials Today Communications**, v. 26, p. 101648, 2021.

[74] SAEIDI, K.; GAO, X.; LOFAJ, F.; *et al.* Transformation of austenite to duplex austenite-ferrite assembly in annealed stainless steel 316L consolidated by laser melting. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 633, p. 463–469, 2015.

[75] SAEIDI, K.; GAO, X.; ZHONG, Y.; *et al.* Hardened austenite steel with columnar sub-grain structure formed by laser melting. **Materials Science and Engineering: A**, v. 625, p. 221–229, 2015.

[76] REVILLA, Reynier I.; WOUTERS, Benny; ANDREATTA, Francesco; *et al.* EIS comparative study and critical Equivalent Electrical Circuit (EEC) analysis of the native oxide layer of additive manufactured and wrought 316L stainless steel. **Corrosion Science**, v. 167, p. 108480, 2020.

[77] REVILLA, R. I.; VAN CALSTER, M.; RAES, M.; *et al.* Microstructure and corrosion behavior of 316L stainless steel prepared using different additive manufacturing methods: A comparative study bringing insights into the impact of microstructure on their passivity. **Corrosion Science**, v. 176, p. 108914, 2020.

- [78] PARDO, A.; MERINO, M.C.; COY, A.E.; *et al.* Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions. **Corrosion Science**, v. 50, n. 6, p. 1796–1806, 2008.
- [79] MAN, C.; DONG, C.; LIU, T.; *et al.* The enhancement of microstructure on the passive and pitting behaviors of selective laser melting 316L SS in simulated body fluid. **Applied Surface Science**, v. 467-468, p. 193–205, 2019.
- [80] GHARBI, O.; DIZON, A.; ORAZEM, M. E.; *et al.* From frequency dispersion to ohmic impedance: A new insight on the high-frequency impedance analysis of electrochemical systems. **Electrochimica Acta**, v. 320, p. 134609, 2019.
- [81] BLANC, Christine; ORAZEM, Mark E; PÉBÈRE, Nadine; *et al.* The origin of the complex character of the Ohmic impedance. **Electrochimica acta**, v. 55, n. 21, p. 6313–6321, 2010.
- [82] DIAZ-RAMOS, Margarita; ROCHE, Virginie; SONG, Ran; *et al.* Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of parylene coated magnesium stents in organic solvent to study early corrosion control. **Corrosion Science**, v. 213, p. 110932, 2023.
- [83] HIRSCHORN, Bryan; ORAZEM, Mark E; TRIBOLLET, Bernard; *et al.* Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 12, p. C452–C452, 2010.
- [84] ORAZEM, Mark E.; FRATEUR, Isabelle; TRIBOLLET, Bernard; *et al.* Dielectric Properties of Materials Showing Constant-Phase-Element (CPE) Impedance Response. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, n. 6, p. C215–C225, 2013.
- [85] HUANG, Vicky Mei-Wen; VIVIER, Vincent; FRATEUR, Isabelle; *et al.* The Global and Local Impedance Response of a Blocking Disk Electrode with Local Constant-Phase-Element Behavior. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 2, p. C89, 2007.
- [86] HIRSCHORN, Bryan; ORAZEM, Mark E; TRIBOLLET, Bernard; *et al.* Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films: II. Applications. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 12, p. C458–C458, 2010.

- [87] TRIBOLLET, Bernard; VIVIER, Vincent ; ORAZEM, Mark E. **EIS Technique in Passivity Studies: Determination of the Dielectric Properties of Passive Films**. HAL Archives Ouvertes. Disponível em: <<https://hal.science/hal-04021060/>>. Acesso em: 22 jul. 2024.
- [88] BARROUX, A.; DELGADO, J.; ORAZEM, M.E.; *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive film for laser-beam-melted 17-4PH stainless steel. **Corrosion Science**, v. 191, p. 109750, 2021.
- [89] WANG, Y.B; LI, H.F; ZHENG, Y.F; *et al.* Corrosion performances in simulated body fluids and cytotoxicity evaluation of Fe-based bulk metallic glasses. **Materials science & engineering. C, Biomimetic materials, sensors and systems**, v. 32, n. 3, p. 599–606, 2012.
- [90] BATALHA, W.; ALBERTO, J. J.; MANTEL, M.; *et al.* The study of passive film's resistivity distribution to crystalline Fe-based pseudo high entropy alloys: The use of measurement model and Cole-Cole regression. **Corrosion science**, v. 230, p. 111905–111905, 2024.
- [91] WASEDA, Y. ; AUST, K. T. Corrosion behaviour of metallic glasses. **Journal of Materials Science**, v. 16, n. 9, p. 2337–2359, 1981.
- [92] OLSSON, C.-O.A ; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 9, p. 1093–1104, 2003.
- [93] CRUZ, V.; CHAO, Q.; BIRBILIS, N.; *et al.* Electrochemical studies on the effect of residual stress on the corrosion of 316L manufactured by selective laser melting. **Corrosion Science**, v. 164, p. 108314, 2020.
- [94] RALSTON, K.D.; BIRBILIS, N. ; DAVIES, C.H.J. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals. **Scripta Materialia**, v. 63, n. 12, p. 1201–1204, 2010.