

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

CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS
INOXIDÁVEIS Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA

Carlos Alberto Della Rovere

São Carlos
2011

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

CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS
INOXIDÁVEIS Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA

Carlos Alberto Della Rovere

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

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos
2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

D357cr

Della Rovere, Carlos Alberto.

Caracterização da resistência à corrosão de ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com efeito de memória de forma / Carlos Alberto Della Rovere. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

130 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Corrosão. 2. Efeito de memória de forma. 3. Aço inoxidável. 4. Eletroquímica - técnica. 5. Gráficos Mott-Schottky. I. Título.

CDD: 620.11223 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:

À minha mãe, Maria A. de O. Della Rovere, por sempre acreditar em mim.

À minha noiva, Mariana Balbino, pelo apoio e incentivo durante todo o tempo.

VITAE DO CANDIDATO

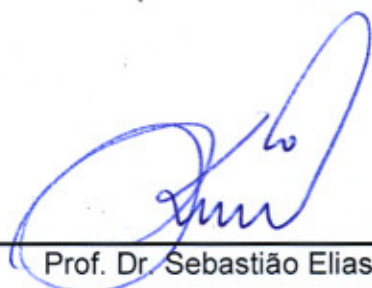
Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo PPGCEM – UFSCar (2007),
Bacharel em Química pela UFSCar (2004).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

CARLOS ALBERTO DELLA ROVERE

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 03 DE AGOSTO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri

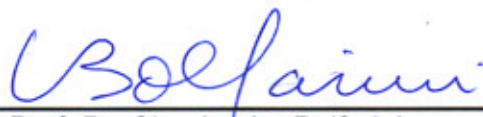
ORIENTADOR

PPG-CEM – UFSCar



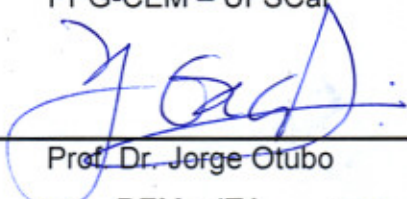
Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Júnior

PPG-CEM – UFSCar



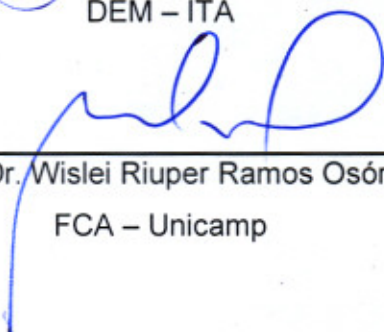
Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini

PPG-CEM – UFSCar



Prof. Dr. Jorge Otubo

DEM – ITA



Prof. Dr. Wislei Riuper Ramos Osório

FCA – Unicamp

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri pela valiosa orientação, amizade, apoio e confiança durante o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Jorge Otubo pelo fornecimento dos materiais estudados nesse trabalho.

Ao Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Júnior, ao Prof. Dr. Nelson Guedes de Alcântara e ao Prof. Dr. Oscar Balancin pelos valiosos comentários durante o exame de qualificação do projeto desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Pedro A. de Nascente, pela paciência e colaboração na realização dos ensaios e medições de XPS.

Aos amigos do laboratório de corrosão José Henrique Alano, Mariana Barce, Rodrigo da Silva, Silvia Midori Higa e Thaís de Paula Busquim, pela amizade, apoio e contribuições técnico-científicas na realização dos ensaios.

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), pela atenção e amizade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) e à Comissão de Pós-Graduação CPG-CEM da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo.

RESUMO

Neste trabalho, a resistência à corrosão de três ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com efeito de memória de forma (EMF) foi caracterizada em ambientes corrosivos. O comportamento eletroquímico em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,5 M foi obtido por polarização potenciodinâmica, polarização linear, curvas de decaimento de potencial, impedância eletroquímica e gráficos de Mott-Schottky. A resistência à corrosão localizada foi avaliada por testes potenciodinâmicos em solução de cloreto de sódio (NaCl) 3,5%. A resistência à corrosão em ambiente fortemente oxidante foi avaliada por ensaios de imersão em solução de ácido nítrico (HNO_3) em ebulição. A composição do filme passivo foi analisada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Os resultados foram comparados com o de um aço inoxidável AISI 304. As três ligas com EMF apresentaram passividade em solução de H_2SO_4 0,5 M, no entanto, o comportamento anódico das ligas na região de dissolução ativa foi notavelmente diferente. Os valores de densidade de corrente passiva das ligas foram próximos ao do aço inoxidável AISI 304, no entanto a densidade de corrente crítica necessária para o início da passivação foi maior. A taxa de corrosão da ligas com EMF foi muito maior do que a do aço inoxidável AISI 304 em solução de H_2SO_4 0,5 M. Os teores de Cr e Mn têm grande influência na resistência à corrosão dessas ligas. As análises por XPS revelaram um filme passivo rico em Si^{4+} (na forma química de silicato). Os gráficos de Mott-Schottky sugerem que a alta proteção dos filmes passivos formados anodicamente em solução de H_2SO_4 0,5M está associada à incorporação de Si^{4+} . O Si^{4+} age como um dopante nos filmes, tornando-os menos defeituosos e mais espessos do que os filmes formados no aço inoxidável AISI 304. Devido ao elevado teor de Mn (8-14 % em peso), as ligas inoxidáveis com EMF são muito propensas à corrosão por pites em ambientes com cloretos. As ligas inoxidáveis com EMF exibem melhor resistência à corrosão do que o aço inoxidável AISI 304 em ambientes fortemente oxidantes.

CHARACTERIZATION OF THE CORROSION RESISTANCE OF Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) SHAPE MEMORY STAINLESS STEELS

ABSTRACT

In this work, the corrosion behavior of three Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) shape memory stainless steels (SMSS) in aggressive environments was characterized. The electrochemical corrosion behavior in 0.5 M H₂SO₄ solution was obtained by potentiodynamic polarization, linear polarization, potential decay curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and Mott-Schottky analyses. Localized corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic polarization measurements in 3.5% NaCl solution. The corrosion performance in highly oxidizing environments was evaluated based on immersion tests in boiling HNO₃ solution. The passive film composition was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The test results were compared with that of a type 304 (SS 304) austenitic stainless steel. The three SMSSs exhibited a passive behavior in 0.5 M H₂SO₄ solution; however, their anodic behavior in the active dissolution region was markedly different. The passive current densities of the SMSSs were similar to that of SS 304, although the critical anodic current required for passivation was higher. The corrosion rate of the SMSSs in 0.5 M H₂SO₄ solution was much higher than that of SS 304. It was observed that the amount of Cr and Mn plays an important role in the corrosion behavior of SMSS. The XPS analyses indicated substantial Si content (in the chemical form of a silicate) in the anodic passive films formed on SMSS. Mott-Schottky analyses suggested that the Si acts as a dopant in the films, making them less defective and thicker than the films formed on SS 304. Due to their high manganese content, SMSSs are highly prone to pitting corrosion in chloride environments. SMSSs exhibit better corrosion resistance than SS 304 in highly oxidizing environments.

PUBLICAÇÕES

DELLA ROVERE, C. A.; ALANO, J. H.; OTUBO, J.; KURI, S. E. Corrosion behavior of shape memory stainless steel in acid media. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 5376–5380, 2011.

DELLA ROVERE, C. A.; ALANO, J. H.; SILVA, R.; NASCENTE, P. A. P.; OTUBO, J.; KURI, S. E. Influence of alloying elements on the corrosion properties of shape memory stainless steels. (Artigo aceito para publicação na revista **Materials Chemistry and Physics**)

DELLA ROVERE, C. A.; ALANO, J. H.; SILVA, R.; NASCENTE, P. A. P.; OTUBO, J.; KURI, S. E. Characterization of passive films on shape memory stainless steels. (Artigo aceito para publicação na revista **Corrosion Science**)

DELLA ROVERE, C. A.; ALANO, J. H.; OTUBO, J.; KURI. Estudo da resistência à corrosão de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma. In: INTERCORR 2010. **Anais**.....Fortaleza – CE. Maio, 2010

DELLA ROVERE, C. A.; ALANO, J. H.; BUSQUIM, T. P.; OTUBO, J.; KURI, S. E. The corrosion behavior of Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) shape memory stainless alloys in acid media. In: IX Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat). **Anais**.....Ouro Preto – MG. Outubro, 2010.

DELLA ROVERE, C. A.; ALANO, J. H.; SILVA, R.; NASCENTE, P. A. P.; OTUBO, J.; KURI, S. E. Characteristics of passive films growth on shape memory stainless steels (trabalho aceito para apresentação no X Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat). Gramado – RS. Setembro, 2011.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA:	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 O Efeito de Memória de Forma (EMF)	5
3.2 O mecanismo do EFM nas ligas à base de Fe-Mn-Si	6
3.3 Ligas ferrosas com EMF	10
3.4 As ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF	12
3.5 Propriedades e aplicações das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF	14
3.6 Corrosão de ligas Inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni(-Co) com EMF	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 Material	31
4.2 Corpos de prova	31
4.3 Caracterização térmica	32
4.4 Caracterização microestrutural	32
4.4.1 Microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) ..	33
4.4.2 Difração de raios X (DRX)	33
4.5 Testes de Microindentação	36
4.6 Ensaio eletroquímico	36
4.6.1 Polarização potenciodinâmica em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 M	39

4.6.2	Polarização linear em solução de H_2SO_4 0,5 M	40
4.6.3	Curvas de decaimento de potencial em solução de H_2SO_4 0,5 M após crescimento potencioestático do filme passivo	41
4.6.4	Ensaio de impedância eletroquímica em solução de H_2SO_4 0,5 M	41
4.6.5	Propriedades eletrônicas do filme passivo determinadas pelos gráficos de Mott-Schottky em solução de H_2SO_4 0,5 M	42
4.6.6	Polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%	42
4.7	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	42
4.8	Ensaio de perda de massa por imersão	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Caracterização térmica	45
5.2	Caracterização microestrutural	47
5.3	Testes de microindentação	54
5.4	Ensaio eletroquímico	56
5.4.1	Ensaio eletroquímico em solução de H_2SO_4 0,5 M em função da microestrutura das ligas inoxidáveis com EMF	56
5.4.2	Comparação das curvas polarização potenciodinâmica em solução de H_2SO_4 0,5 M	60
5.4.3	Polarização linear em solução de H_2SO_4 0,5 M	64
5.4.4	Curvas de decaimento de potencial em solução de H_2SO_4 0,5 M	65
5.4.5	Impedância eletroquímica em H_2SO_4 0,5 M	67
5.4.6	Propriedades eletrônicas do filme passivo determinadas pelos gráficos de Mott-Schottky em solução de H_2SO_4 0,5 M	81
5.4.7	Polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%	87
5.5	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	91
5.6	Ensaio de perda de massa por imersão	102
5.6.1	Ensaio de perda de massa por imersão em solução de H_2SO_4 0,5 M	102
5.6.2	Ensaio de perda de massa por imersão em solução de NaCl 3,5%	105
5.6.3	Ensaio de imersão em solução de HNO_3 5M + $K_2Cr_2O_7$ 0,028 M em ebulição	108
6	CONCLUSÕES	113
7	SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS	115

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 117

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1	Ligas ferrosas que apresentam o fenômeno do EMF [1,13].	11
Tabela 3.2	Propriedades mecânicas e de EMF das ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni [14].	15
Tabela 3.3	Medidas de resistência de polarização (R_p) e perda de massa da liga Fe-32Mn-6Si com diferentes microestruturas em solução em solução de Na_2SO_4 0,5M com pH 4 [32].	23
Tabela 3.4	Taxa de corrosão ($\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) das ligas Fe-14Mn-5Si-9Cr-5Ni em solução 6% de FeCl_3 a 25 °C por 12 horas [39].	30
Tabela 4.1	Composição química das ligas (% em peso).	31
Tabela 4.2	Ângulo de Bragg, fator de estrutura ($ F ^2$) e fator de multiplicidade (p) para o sistema CFC e HC [43,44].	35
Tabela 4.3	Densidade e peso equivalente das ligas inoxidáveis com EMF calculado de acordo com a norma ASTM G 102 [45].	41
Tabela 4.4	Ensaio de perda de massa por imersão.	44
Tabela 5.1	Temperaturas de transformação obtidas através de curvas de DSC.	46
Tabela 5.2	Fração volumétrica de martensita- ϵ da liga A para as diferentes condições de tratamento térmico.	49
Tabela 5.3	Composição química das fases presentes na microestrutura da liga C como recebida, obtida por EDS.	53
Tabela 5.4	Fração volumétrica de martensita- ϵ da liga C para as diferentes condições de tratamento térmico.	54
Tabela 5.5	Dureza Vickers das ligas inoxidáveis com EMF para as diferentes condições de tratamento térmico.	55
Tabela 5.6	Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização em solução de H_2SO_4 0,5 M das ligas inoxidáveis com EMF para as diferentes condições de tratamento térmico.	59
Tabela 5.7	Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização em solução de H_2SO_4 0,5 M.	62

Tabela 5.8	Valores de resistência de polarização, de densidade de corrente de corrosão e da taxa de corrosão, obtidos pelo método da polarização linear em solução de H_2SO_4 0,5 M.	64
Tabela 5.9	Tempo de decaimento de potencial das ligas com EMF e aço inoxidável AISI 304.	66
Tabela 5.10	Parâmetros obtidos por ajuste dos diagramas de impedância em solução de H_2SO_4 0,5 M.	79
Tabela 5.11	Espessura da camada mais interna do filme passivo formado anodicamente sobre as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304 em solução H_2SO_4 0,5 M a 500 mVECS.	80
Tabela 5.12	Parâmetros de Mott-Schottky para os filmes passivos formados sobre as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304. .	84
Tabela 5.13	Potencial de corrosão obtido a partir das curvas de polarização em solução de NaCl 3,5%.	87
Tabela 5.14	Composição química (% em peso) das inclusões na microestrutura das ligas com EMF, obtida por EDS.	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1	Demonstração do efeito de memória de forma (EMF).....	6
Figura 3.2	Diagrama de fases para o sistema Fe-Mn [3].....	7
Figura 3.3	Representação esquemática (a) de um escorregamento em um plano (111) de um cristal CFC, (b) da dissociação de uma discordância perfeita em duas discordâncias parciais de Shockley e (c) da nucleação da martensita- ϵ [4,9,10].....	8
Figura 3.4	Vista esquemática mostrando a relação de orientação entre as γ (CFC) e ϵ (HC) [8].....	9
Figura 3.5	Efeito dos teores de Mn e Si na porcentagem de recuperação de forma da liga Fe-Mn-Si [17].....	13
Figura 3.6	Diagrama esquemático ilustrando o EMF e a tensão de recuperação de forma.	16
Figura 3.7	Vista esquemática do acoplamento de tubos sem solda [27].....	17
Figura 3.8	(a) Processo de acoplamento de tubos sem solda e (b) aspecto superficial da junta acoplada com uma liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF [14].....	18
Figura 3.9	(a) Vista esquemática do acoplamento de trilhos por meio de chapas com EMF e (b) aspecto final do trilho de guindaste emendado com uma liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF [28].	19
Figura 3.10	Efeito da fração volumétrica de martensita- ϵ sobre as curvas de polarização da liga Fe-30Mn-5Si em (a) solução de Na ₂ SO ₄ 1M e (b) solução de NaCl 3,5% [31].....	21
Figura 3.11	Efeito da fração volumétrica de martensita- ϵ sobre a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e E_{corr} da liga Fe-30Mn-5Si [31].....	22
Figura 3.12	Curvas de polarização anódica em solução de NaCl 3,5% das ligas à base de Fe-Mn-Si com EMF (material 1: 12,1%Cr, 17,6%Mn, 3,4%Ni e 0,17%N; material 2: 8,7%Cr, 20,7%Mn, 3,4%Ni e 0,22%N; material 3: 6,3%Cr, 20,7%Mn, e 0,13%N;	

	material 4: 11,4%Cr, 6,3%Mn, 12,5%Ni e 0,12%N; material 5: 8,9%Cr, 18,6%Mn, 3,4%Ni e 0,23%N): (a) solubilizadas a 880°C, (b) deformadas e (c) recuperadas [33].	25
Figura 3.13	Perda de massa contra tempo de imersão para as ligas com memória de forma à base de Fe-Mn-Si e aço inoxidável AISI 304 imersos em uma solução 3,5 % de NaCl por 480 horas [35].	26
Figura 3.14	Curvas de polarização anódica das amostras da liga Fe-15Mn-7Si-9Cr-Ni tratadas termicamente (amostra A: austenita γ + martensita- ϵ ; amostra B: austenita γ + martensita- ϵ + ferrita δ ; amostra C: austenita γ + martensita- ϵ + $\text{Fe}_5\text{Ni}_3\text{Si}_2$) e aço inoxidável 304 em solução de H_2SO_4 0,5M a 25 °C [36].	27
Figura 3.15	Curva de polarização anódica das amostras da liga Fe-15Mn-7Si-9Cr-Ni tratadas termicamente (amostra A: austenita γ + martensita- ϵ ; amostra B: austenita γ + martensita- ϵ + ferrita δ ; amostra C: austenita γ + martensita- ϵ + $\text{Fe}_5\text{Ni}_3\text{Si}_2$) e aço inoxidável 304 em solução de NaCl 3,5% a 25 °C [36].	29
Figura 4.1	Fator de espalhamento atômico f_n em função de $\sin\theta/\lambda$ [43].	35
Figura 4.2	(a) Vista esquemática da célula eletroquímica e (b) eletrodo de trabalho utilizado na realização dos ensaios.	38
Figura 4.3	Sistema utilizado na realização dos ensaios eletroquímicos.	39
Figura 4.4	Corpos de prova utilizados nos ensaios de perda de massa por imersão.	44
Figura 5.1	Curvas de DSC obtidas para as ligas inoxidáveis com EMF durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.	46
Figura 5.2	Microestrutura da liga A obtida por meio de MO e MEV: (a),(b) liga A como recebida; (c),(d) liga A solubilizada e temperada; (e),(f) liga A solubilizada, temperada e imersa em nitrogênio.	48
Figura 5.3	Difratogramas de raios X da liga A para as diferentes condições de tratamento térmico.	49
Figura 5.4	Microestrutura da liga B obtida por meio de MO e MEV: (a),(b) liga B como recebida; (c),(d) liga B solubilizada e temperada; (e),(f) liga B solubilizada, temperada e imersa em nitrogênio.	50

Figura 5.5	Difratogramas de raios X da liga B para as diferentes condições de tratamento térmico.....	51
Figura 5.6	Microestrutura da liga C obtida por meio de MO e MEV: (a),(b) liga C como recebida; (c),(d) liga C solubilizada e temperada; (e),(f) liga C solubilizada, temperada e imersa em nitrogênio.	52
Figura 5.7	Difratogramas de raios X da liga C para as diferentes condições de tratamento térmico.....	54
Figura 5.8	Variação microestrutural das ligas inoxidáveis com EMF para as diferentes condições de tratamento térmico.	55
Figura 5.9	Variação da dureza das ligas inoxidáveis com EMF para as diferentes condições de tratamento térmico.	56
Figura 5.10	Curvas de polarização potenciodinâmica em H ₂ SO ₄ 0,5 M para as ligas inoxidáveis com EMF para as diferentes condições de tratamento térmico. (a) Liga A; (b) liga B e (c) liga C.....	58
Figura 5.11	Curvas de polarização potenciodinâmica em H ₂ SO ₄ 0,5 M para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304.....	60
Figura 5.12	Densidades de corrente crítica e passiva em solução de H ₂ SO ₄ 0,5M para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304.	62
Figura 5.13	Imagens de MEV da microestrutura da ligas inoxidáveis com EMF após ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 M até 1600 mV _{ECS} : (a) liga A, (b) liga B e (c) liga C. ...	63
Figura 5.14	Taxa de corrosão em solução de H ₂ SO ₄ 0,5M para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304.	64
Figura 5.15	Curvas de decaimento de potencial das ligas com EMF e aço inoxidável AISI 304 em função do tempo, após crescimento potencioestático do filme passivo a 500mV _{ECS} em solução de H ₂ SO ₄ 0,5M.	66
Figura 5.16	Vista esquemática dos circuitos equivalentes utilizados no ajuste dos diagramas de impedância (a) para as ligas no estado ativo e (b) passivo [61-64].....	68

Figura 5.17(a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para a liga A no E_{corr} .	69
Figura 5.18 (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para a liga B no E_{corr} .	70
Figura 5.19 (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para a liga C no E_{corr} .	71
Figura 5.20 (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para o aço inoxidável AISI 304 no E_{corr} .	72
Figura 5.21 (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para a liga A após crescimento do filme passivo a 500 mV _{ECS} por 1 hora.	73
Figura 5.22 (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para a liga B após crescimento do filme passivo a 500 mV _{ECS} por 1 hora.	74
Figura 5.23 (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para a liga C após crescimento do filme passivo a 500 mV _{ECS} por 1 hora.	75
Figura 5.24 (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para o aço inoxidável AISI 304 após crescimento do filme passivo a 500 mV _{ECS} por 1 hora.	76
Figura 5.25 (a) Diagramas de Nyquist e (b, c) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304 no E_{corr} .	77
Figura 5.26 (a) Diagramas de Nyquist e (b,c) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304 a 500 mV _{ECS} após o crescimento do filme passivo por 1 hora.	78
Figura 5.27 Representação esquemática da região de carga espacial formada no filme passivo em contato com o eletrólito.	81
Figura 5.28 Gráficos de Mott-Schottky para os filmes passivos formados sobre as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304 em H_2SO_4 0,5 M a 500 mVECS.	83

- Figura 5.29 Representação esquemática da substituição de dois cátions de Fe^{3+} por dois cátions de Si^{4+} , eliminando uma vacância de oxigênio. 86
- Figura 5.30 Curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5% para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304. 87
- Figura 5.31 Imagens de MEV dos pites formados após o ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%: (a) liga A, (b) liga B, (c) liga C. 89
- Figura 5.32 Monitoramento da densidade de corrente para liga C em potenciais acima do E_{corr} 90
- Figura 5.33 (a) Imagem de MEV de uma inclusão de sulfeto de (Mn,Fe) agindo como um sítio de iniciação para a corrosão por pites; (b) espectro de EDS da inclusão. 90
- Figura 5.34 Espectro exploratório de XPS das ligas inoxidáveis com EMF após crescimento potencioestático do filme a $500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em H_2SO_4 0,5 M por 1 hora. 92
- Figura 5.35 Espectros de alta resolução das ligas inoxidáveis com EMF após crescimento potencioestático do filme a $500 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ em H_2SO_4 0,5 M por 1 hora. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Fe 2p; (d) Mn 2p; (e) Si 2p; (f) Cr 2p; (g) Ni 2p e (h) Co 2p. Liga inoxidável com EMF C, como exemplo. 92
- Figura 5.36 Composição das ligas inoxidáveis com EMF obtida por XPS após crescimento de filme passivo por 1 hora, considerando-se Fe, Mn, Si, Cr, Ni e Co: (a) liga A; (b) liga B e (c) liga C. 98
- Figura 5.37 Porcentagens catiônicas de Fe, Mn, Si, Cr e Co após crescimento potencioestático do filme passivo a $500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em H_2SO_4 0,5 M por 1 hora para as ligas inoxidáveis com EMF: (a) liga A; (b) liga B e (c) liga C. 100
- Figura 5.38 Espectros de alta resolução do Si 2p dos filmes passivos formados nas ligas inoxidáveis com EMF a $500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em H_2SO_4 0,5 M por 1 hora. 101

- Figura 5.39 Perda de Massa em função do tempo de imersão em solução de H_2SO_4 0,5 M e (b) taxa de corrosão para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304. 103
- Figura 5.40 Imagens de MEV da superfície das ligas inoxidáveis com EMF após 96 horas de imersão em solução de H_2SO_4 0,5 M: (a) liga A, (b) liga B e (c) liga C. 104
- Figura 5.41 Perda de Massa em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5% e (b) taxa de corrosão para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304. 106
- Figura 5.42 Imagens de MEV dos pites formados nas ligas inoxidáveis com EMF após 1296 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%: (a) liga A, (b) liga B e (c) liga C. 107
- Figura 5.43 Taxa de corrosão das ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304 em solução de HNO_3 5 M + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,028 M em ebulição. 109
- Figura 5.44 Imagens de MEV da microestrutura das ligas após 6 h de imersão em solução de HNO_3 5 M + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,028 M em ebulição: (a) liga A, (b) liga B, (c) liga C e (d) aço inoxidável AISI 304. 110

SÍMBOLOS E ABREVIações

Letras latinas e abreviações

ABABAB...	sequência de empilhamento do planos atômicos na estrutura HC
ABCABCABC...	sequência de empilhamento do planos atômicos na estrutura CFC
AISI 304	aço inoxidável austenítico 304
A_I	temperatura de início da transformação da martensita em austenita no aquecimento
A_F	temperatura de fim da transformação da martensita em austenita no aquecimento
CCC	estrutura cúbica de corpo centrado
CFC	estrutura cúbica de face centrada
CPE	elemento de fase constante
C_H	capacitância da camada de Helmholtz
C_{SC}	capacitância da região de carga espacial
C_γ	fração volumétrica da fase γ
C_ε	fração volumétrica da fase ε
DSC	calorimetria diferencial de varredura
ECS	eletrodo de referência de calomelano saturado
EDS	espectroscopia por energia dispersiva
EFE	energia de falha de empilhamento
EMF	efeito de memória de forma
e	carga do elétron
E_{corr}	potencial de corrosão
E_F	potencial de Flade
E_{FB}	potencial de banda plana
E_{pp}	potencial de passivação primário
E_w	peso equivalente

e^{-2m}	fator de temperatura
$ F $	fator de estrutura
f_n	fator de espelhamento
G	energia livre
HC	estrutura hexagonal compacta
i_{corr}	densidade de corrente de corrosão
i_{crit}	densidade de corrente de crítica
i_{pass}	densidade de corrente de passiva
I_γ	intensidade do feixe difratado pela fase γ
I_ε	intensidade do feixe difratado pela fase ε
j	corrente
K_B	constante de Boltzmann
LRT	limite de resistência à tração
MEV	microscopia eletrônica de varredura
mpy	milésimo de polegada por ano
M_i	temperatura de início da transformação da austenita em martensita no resfriamento
n	parâmetro do elemento de fase constante
NTE	não termoelástica
N_q	densidade de portadores de carga
N_A	densidade de doadores de elétrons
N_D	densidade de receptores de elétrons
ρ	fator de multiplicidade
q	carga elementar
Q	parâmetro relacionado com a capacitância interfacial
Re	resistência do eletrólito
Rp	resistência de polarização
T	temperatura
TCC	estrutura tetragonal de corpo centrado
TC_{mpy}	taxa de corrosão em milésimo de polegada por ano
TE	termoelástica
T_d	tempo de decaimento de potencial

T_N	temperatura de Néel
V	volume da célula unitária
XPS	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
Z_{CPE}	impedância do elemento de fase constante

Letras gregas

α'	fase martensítica de estrutura CCC ou TCC
β_a	declive de Tafel anódico
β_c	declive de Tafel catódico
γ	fase austenítica de estrutura CFC
δ_{SC}	espessura da região de carga espacial
ε	fase martensítica de estrutura HC
ε_0	permissividade elétrica do vácuo
ε_r	constante dielétrica
$\sigma_{e0,2\%}$	limite de escoamento a 0,2% de deformação
ω	frequência

1 INTRODUÇÃO

Desde a descoberta por Sato e colaboradores em 1982 da ocorrência do efeito de memória de forma (EMF) em ligas Fe-Mn-Si, esses novos materiais têm atraído o interesse de pesquisadores do mundo inteiro devido à sua facilidade de fabricação e ao baixo custo de produção em relação às ligas com memória de forma à base de cobre (Cu) e à base de níquel-titânio (Ni-Ti). No desenvolvimento dessa nova classe de materiais, muito esforço tem sido realizado na tentativa de melhorar o EMF como também no desenvolvimento tecnológico de ligas com melhores propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Nesse sentido, novas ligas Fe-Mn-Si com adições de cromo (Cr), níquel (Ni), cobalto (Co) e outros elementos têm sido desenvolvidas. Esses materiais são chamados de ligas inoxidáveis com EMF e são candidatos em potencial para aplicação no acoplamento de tubulações sem solda em diversos segmentos da indústria, como na indústria química, petroquímica e de construção civil.

Por outro lado, as tubulações para transporte de água e fluidos são suscetíveis a diferentes tipos de corrosão por causa dos íons cloreto (Cl^-) e cátions hidrogênio (H^+). Assim, falhas por perda de espessura de parede, corrosão por pites e frestas são problemas freqüentes nessas tubulações. Além disso, na indústria petroquímica o transporte de fluidos com pH ácido, contendo Cl^- e gás carbônico dissolvido (CO_2), somado às tensões residuais introduzidas durante o tratamento térmico para encurtar o conector do tubo podem acarretar diversos tipos de corrosão e ocasionar a falha do componente, inviabilizando sua aplicação. Portanto, a resistência à corrosão das ligas inoxidáveis com EMF deve ser totalmente caracterizada para ampliar o campo de aplicação desses novos materiais.

Além dessas considerações, como o desenvolvimento desses materiais ainda é relativamente recente, muitas das suas propriedades ainda são motivos de investigação, em particular a resistência à corrosão em ambientes corrosivos. Existem muitas informações sobre o EMF e as propriedades

mecânicas dessas ligas, mas a literatura sobre a resistência à corrosão não é tão vasta e possui muitas contradições.

Dessa forma, os aspectos científicos relacionados aos mecanismos de corrosão e às características do filme passivo precisam ser investigados. Além disso, do ponto de vista tecnológico, isto é, do ponto de vista da utilização desses materiais em serviço, também é necessário se estabelecer as condições de agressividade limites em que esses materiais podem ser utilizados. Esses aspectos caracterizam a importância e as motivações científicas e tecnológicas que suportam a elaboração desse projeto de Tese de doutorado.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste projeto de tese é caracterizar a resistência à corrosão de três ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF através de técnicas eletroquímicas, ensaios de imersão e análise do filme passivo por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

A contribuição original do presente projeto reside na análise da resistência à corrosão e no entendimento dos mecanismos de corrosão das ligas inoxidáveis com EMF. A relação entre a taxa de corrosão, resistência à corrosão localizada, bem como a facilidade de formação e qualidade do filme passivo e sua relação com a composição e a microestrutura da liga foram objeto da análise.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Esse capítulo apresenta a revisão bibliográfica feita sobre o assunto proposto ao trabalho. Inicialmente, uma visão geral sobre o efeito de memória de forma (EMF) nas ligas à base de Fe-Mn-Si é apresentada. A seguir, detalhes sobre o desenvolvimento das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF e suas aplicações em potencial são apresentados. Ao final, particularidades sobre a resistência à corrosão das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) são abordadas.

3.1 O Efeito de Memória de Forma (EMF)

Diferente dos metais e das ligas convencionais, que quando deformados além do seu regime elástico apresentam deformação plástica permanente e não recuperável, as ligas com efeito de memória de forma (EMF), mesmo após serem deformadas plasticamente, possuem a capacidade de recuperar sua forma ou estado original através de um tratamento térmico adequado, isto é, o material consegue se lembrar da sua forma antes da deformação após o aquecimento. Essa propriedade de recuperação de forma está diretamente relacionada com a transformação martensítica durante a deformação e com a sua reversão durante o aquecimento [1].

A Figura 3.1 apresenta uma demonstração do EMF. Inicialmente, o material está em seu estado memorizado na temperatura ambiente. Em seguida, este é deformado plasticamente e a fase martensítica é induzida em sua estrutura. Na seqüência, o material é aquecido e a reversão da martensita para austenita começa a ocorrer. Simultaneamente à reversão de fase, o material começa a retornar ao formato memorizado, recuperando sua forma inicial no final.

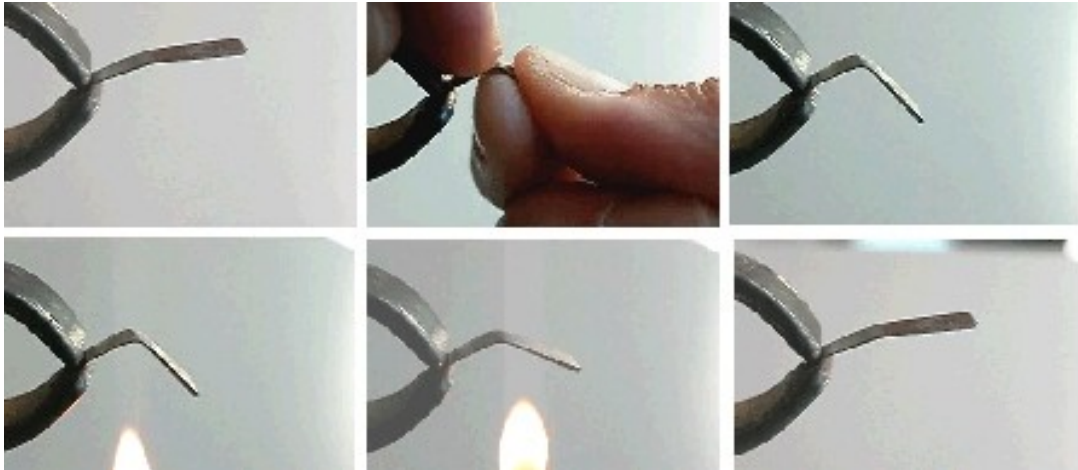


Figura 3.1 Demonstração do efeito de memória de forma (EMF).

Nas ligas à base de Fe-Mn-Si, o EMF está associado à transformação martensítica não termoelástica ($\gamma \rightarrow \varepsilon$), e ao fato de que próximo à temperatura M_I (temperatura de início da transformação da austenita em martensita no resfriamento) a martensita- ε também pode ser induzida por deformação. A transformação inversa ($\varepsilon \rightarrow \gamma$) durante o aquecimento promove a recuperação de forma [2].

3.2 O mecanismo do EFM nas ligas à base de Fe-Mn-Si

Nas ligas à base de Fe-Mn-Si, dependendo da composição química, a austenita γ (CFC) pode se transformar em martensita- ε (HC) ou martensita- α' (TCC ou CCC) pelo simples resfriamento ou por deformação. A Figura 3.2 mostra a influência do teor de manganês (Mn) na transformação martensítica nos aços baixo carbono contendo Mn. Nota-se que o teor de Mn influencia tanto a temperatura M_I como a estrutura da fase martensítica. Dessa forma, quando o teor de Mn (% atômica) é menor do que 10%, apenas martensita- α' ocorre, entre 10 a 15% de Mn tanto martensita- α' como ε podem ocorrer e, acima de 15% de Mn, a martensita- α' desaparece e a transformação ($\gamma \rightarrow \varepsilon$) domina. Em altos níveis de deformação, a martensita- α' também pode ser formada a partir da transformação ($\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$) no interior das placas de

martensita- ϵ [3,4]. Como nas ligas Fe-Mn-Si o EMF está diretamente associado à transformação martensítica cristalograficamente reversível γ (CFC) \leftrightarrow ϵ (HC), a formação de martensita- α' é indesejável, uma vez que este tipo de martensita atrapalha a reversão ($\epsilon \rightarrow \gamma$) no aquecimento e, além disso, reverte diretamente para austenita ($\alpha' \rightarrow \gamma$) [5].

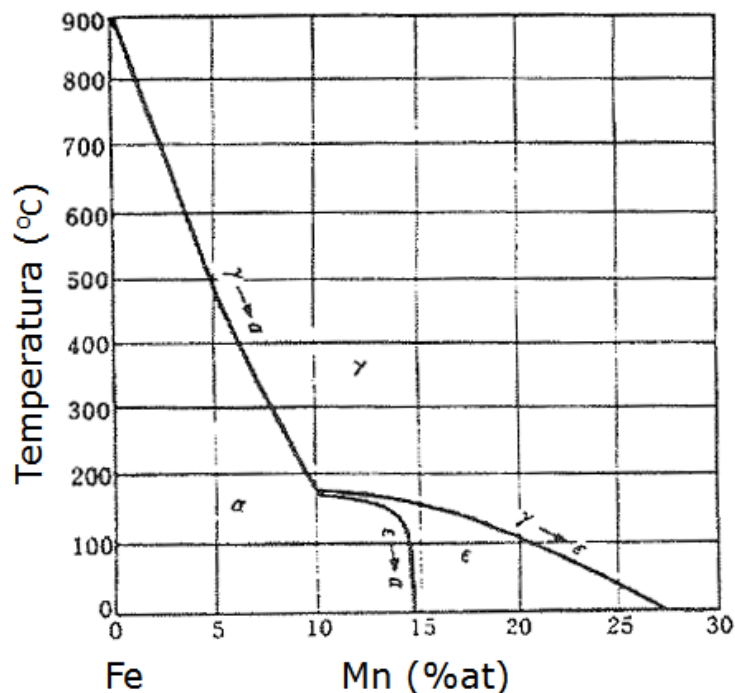


Figura 3.2 Diagrama de fases para o sistema Fe-Mn [3].

O mecanismo da transformação martensítica γ (CFC) \leftrightarrow ϵ (HC) tem sido estudada por vários autores [6-8]. A formação da martensita- ϵ induzida por deformação é geralmente explicada através do mecanismo de falha de empilhamento ilustrado na Figura 3.3 [4,9,10].

Em metais com estrutura CFC e em ligas com baixa energia de falha de empilhamento (EFE), como é o caso da ligas Fe-Mn-Si em temperaturas próximas à M_1 , as discordâncias perfeitas sobre os planos compactos $\{111\}$, com um vetor de Burgers do tipo $\frac{a}{2}\langle 10\bar{1} \rangle$, podem facilmente se dissociar em duas discordâncias parciais de Shockley do tipo $\frac{a}{6}\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ durante a deformação. Um exemplo de uma reação de discordância possível é dada por [4,9,10]:

$$\frac{a}{2} [10\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6} [2\bar{1}\bar{1}] + \frac{a}{6} [11\bar{2}] \quad (3.1)$$

Quando a primeira discordância parcial de Shockley se movimentava através do metal, uma falha de empilhamento intrínseca se origina e a seqüência de empilhamento dos planos compactos na estrutura CFC muda, formando localmente uma camada de estrutura HC. Isto pode ser explicado da seguinte forma: considere a seqüência de empilhamento ABCABCABC dos planos compactos em um metal com estrutura CFC e o empilhamento ABABABAB em um metal com estrutura HC. Quando uma discordância parcial de Shockley $\frac{a}{6} [2\bar{1}\bar{1}]$ escorrega ao longo do plano B e C do metal CFC, faz com que todo o cristal abaixo do plano de escorregamento seja deslocado de tal modo que os átomos na posição C se deslocam para a posição A, os da posição A para B e os de B para C. Essa falha de empilhamento é considerada como um embrião para a nucleação da martensita- ϵ e a passagem de uma discordância parcial de Shockley a cada dois planos compactos formaria um volume de estrutura HC, como indicado na Figura 3.3 (c) [4,9,10].

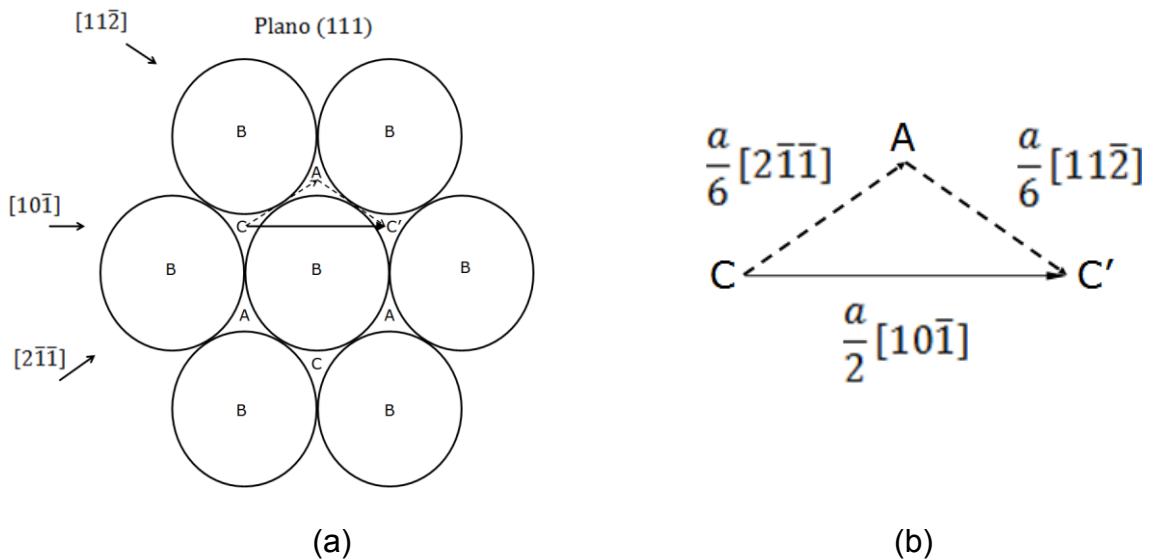
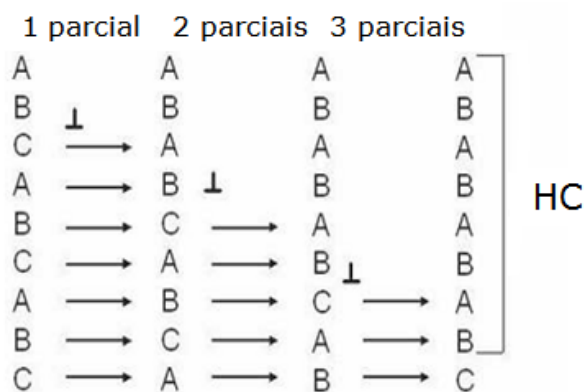


Figura 3.3 Representação esquemática (a) de um escorregamento em um plano (111) de um cristal CFC, (b) da dissociação de uma discordância perfeita em duas discordâncias parciais de Shockley e (c) da nucleação da martensita- ϵ [4,9,10].



(c)

Figura 3.3 (continuação) Representação esquemática (a) de um escorregamento em um plano (111) de um cristal CFC, (b) da dissociação de uma discordância perfeita em duas discordâncias parciais de Shockley e (c) da nucleação da martensita- ε [4,9,10].

Portanto, existe uma relação de orientação entre a fase CFC e a HC nos planos $\{111\}_{\text{CFC}}//\{0001\}_{\text{HC}}$ e nas direções $\langle 110 \rangle_{\text{CFC}}//\langle 1120 \rangle_{\text{HC}}$, como ilustrado na Figura 3.4 [8]. Dessa forma, a reversão ε (HC) \rightarrow γ (CFC) ocorre durante o aquecimento através do movimento contrário das discordâncias parciais de Shockley que participaram da transformação γ (CFC) \rightarrow ε (HC), gerando novamente uma estrutura CFC com a mesma orientação e possibilitando a recuperação de forma.

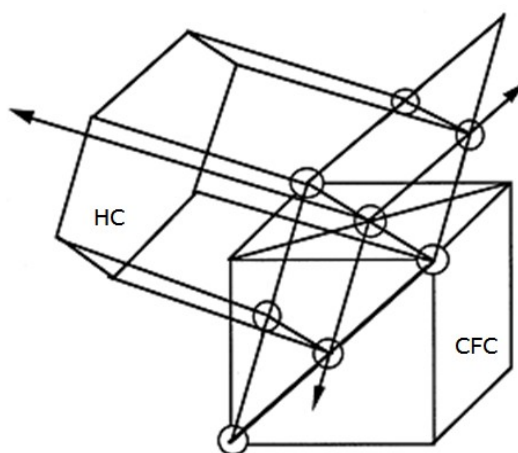


Figura 3.4 Vista esquemática mostrando a relação de orientação entre as γ (CFC) e ε (HC) [8].

Maiores informações a respeito da transformação martensítica não termoelástica ($\gamma \leftrightarrow \varepsilon$) e dos seus mecanismos podem ser encontradas nos trabalhos de Kajiwara [6] e de Wan e Chen [7] e na tese de Otubo [11].

3.3 Ligas ferrosas com EMF

As primeiras observações do EMF foram relatadas em ligas Au-Cd e In-Tl no início da década de 50, entretanto, o avanço maior no entendimento e na aplicação tecnológica do EMF se deu em meados da década seguinte, com as descobertas da liga de Ni-Ti em 1963 e das ligas à base de Cu, como por exemplo, a liga Cu-Al-Ni em 1964. Os primeiros trabalhos com ligas ferrosas com EMF começaram a ser publicados a partir de 1973, nos sistemas Fe-Pt e Fe-Pd, e tinham caráter apenas acadêmico, uma vez que a platina (Pt) e o paládio (Pd) possuem um custo bastante elevado. Desde então, o fenômeno do EMF tem sido relatado em outras ligas ferrosas, como Fe-Ni-C, Fe-Ni-Ti-Co e Fe-Mn-Si, que possuem grande potencial para aplicações práticas. A Tabela 3.1 apresenta as principais ligas ferrosas com EMF, classificando-as quanto à composição química e às características da transformação martensítica. Nota-se que a composição química exerce uma influência significativa sobre as propriedades das ligas ferrosas com EMF. Além disso, deve ser mencionado que o EMF nas ligas ferrosas está relacionado à morfologia da martensita de placa fina, independentemente da estrutura da martensita e da natureza da transformação [1,12,13].

Dentre as ligas não ferrosas que apresentam o fenômeno do EMF, a mais conhecida é a liga Ni-Ti (também conhecida como NITINOL). Desenvolvida inicialmente pela agência espacial americana NASA para acoplamentos de tubos hidráulicos, possui um dos melhores desempenhos tanto em termos de recuperação de forma (da ordem de 7 a 8%) como em termos de resistência à corrosão e à fadiga. Apresenta ainda a propriedade de ser biocompatível, podendo ser utilizada em aplicações médicas. No entanto, seu custo é muito elevado devido ao alto preço dos seus elementos de liga e

às dificuldades encontradas tanto na sua elaboração como no seu processamento [11].

Tabela 3.1 Ligas ferrosas que apresentam o fenômeno do EMF [1,13].

Liga	Composição (*)	Estrutura cristalina da martensita	Natureza da Transformação (**)	M _i (°C)	A _i (°C)	A _F (°C)
Fe-Pt	≈ 25at%Pt	TCC ou CCC (α')	TE	-142	-	-125
Fe-Pd	≈ 30at%Pd	TFC	TE	-94	-	-90
Fe-Ni-Co-Ti	23Ni-10Co-10Ti		-	-100	-30	≈170
	33Ni-10Co-4Ti	TCC ou CCC (α')	TE	-127	-	-54
	31Ni-10Co-3Ti		NTE	-80	-70	235
Fe-Ni-C	31Ni-0,4C	TCC ou CCC (α')	NTE	<196	-	≈127
Fe-Mn-Si	30Mn-1Si		NTE	≈27	≈137	-
	28-33Mn/4-6Si		NTE	≈47	≈117	≈177
	26-30Mn/6Si/5-7Cr	HC (ε)	NTE	20 – 28	69 – 150	-
	11-22Mn/5-6Si/8-12Cr/5-7Ni		NTE	-30 – -6	81 – 127	-

(*) porcentagem em peso, exceto Fe-Pt e Fe-Pd; (**) TE = termoelástica e NTE = não termoelástica

Já as ligas policristalinas à base de cobre apresentam custo menor. No entanto, apesar da facilidade de elaboração, são geralmente frágeis e, portanto, difíceis de serem processadas mecanicamente. Apresentam também uma recuperação de forma menor (~ 4%) e as resistências, tanto à corrosão como à fadiga, não são boas. Como são ligas à base de cobre, apresentam boa condutividade tanto térmica quanto elétrica [1,12].

Essas considerações mostram porque o descobrimento do EMF em ligas ferrosas tem atraído o interesse de pesquisadores do mundo inteiro, uma vez que essas ligas aliam EMF e baixo custo de produção, pois são à base de ferro. Dentre as ligas ferrosas com EMF, as ligas Fe-Mn-Si são as que possuem as maiores vantagens na produção comercial devido ao baixo custo dos seus elementos constitutivos e à facilidade de fabricação. Essas ligas não necessitam de procedimentos especiais e podem ser facilmente elaboradas em instalações de produção em massa utilizadas na produção de aços convencionais [14].

3.4 As ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF

O trabalho de Sato *et al.* [15] com ligas à base de Fe-Mn-Si foi fundamental para o desenvolvimento das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF. Nesse estudo, os autores utilizaram um monocristal de Fe-30Mn-1Si (% atômica) e verificaram que a adição de 1% de Si à composição da liga Fe-30Mn proporcionava somente a transformação martensítica ($\gamma \rightarrow \varepsilon$), suprimindo o aparecimento da fase α' e que a aplicação de uma tensão de tração ao longo da direção $\langle 414 \rangle$ induzia somente uma variante da martensita- ε . Os autores também verificaram que o EMF era praticamente completo (~ 97% de recuperação de forma) até uma deformação de 9%. Acima desse valor, a recuperação era incompleta e permanecia em torno de 9% indicando que a deformação era causada por escorregamento de discordâncias perfeitas na matriz austenítica ou na martensita. O EMF foi atribuído à multiplicação preferencial de um tipo de discordância parcial de Shockley durante a transformação ($\gamma \rightarrow \varepsilon$) e a consequente reversão destas durante o aquecimento.

Dando continuidade ao estudo das ligas Fe-Mn-Si com EMF, Sato *et al.* [16] relataram o efeito da temperatura de Néel (T_N) sobre a transformação martensítica ($\gamma \rightarrow \varepsilon$) em ligas Fe-Mn-Si com teores (% em peso) de 21-32% de Mn e 1-6,5% de Si. Os autores verificaram que a transição antiferromagnética na fase γ provocava a estabilização da austenita e suprimia a transformação martensítica ($\gamma \rightarrow \varepsilon$). Dessa forma, quando a T_N da liga era maior do que a sua M_I , a transformação martensítica ($\gamma \rightarrow \varepsilon$) induzida termicamente não ocorria mesmo em temperaturas muito baixas. De acordo com Sato *et al.* [16], a energia de livre Gibbs (G) da fase γ é diminuída pela transição antiferromagnética e, conseqüentemente, a força de reação disponível para a transformação martensítica também diminui, suprimindo a transformação martensítica. Os autores também observaram que o aumento do teor de Mn estabilizava a fase γ , diminuindo a temperatura M_I e aumentando T_N , e que o aumento do teor de Si diminuía a temperatura T_N sem interferir na temperatura M_I .

Murakami *et al.* [17] produziram diversas ligas policristalinas Fe-Mn-Si variando as concentrações (% em peso) de Si e Mn e verificaram que os melhores resultados, em termos de EMF, foram obtidos nas ligas com 4-6% de Si e 28-33%Mn, como ilustrado na Figura 3.5.

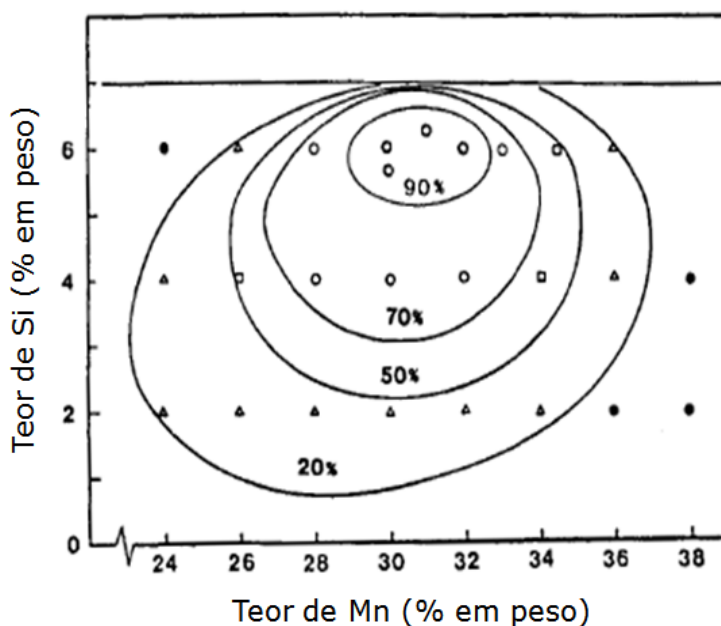


Figura 3.5 Efeito dos teores de Mn e Si na porcentagem de recuperação de forma da liga Fe-Mn-Si [17].

Apesar das ligas Fe-Mn-Si possuírem baixo custo de produção, a recuperação de forma nestas ligas é apenas razoável, ficando em torno de 2%. Além disso, essas ligas possuem uma baixa resistência à corrosão, fato que inviabiliza o seu uso para muitas aplicações práticas. Dessa forma, novas ligas Fe-Mn-Si com adições de cromo (Cr), níquel (Ni), cobalto (Co) e outros elementos foram desenvolvidas [11,13,18-20]. Essas ligas são chamadas de ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF.

A idéia inicial foi aumentar a resistência à corrosão das ligas Fe-Mn-Si pela adição de Cr, Ni e Co mantendo ou melhorando o EMF das ligas. No entanto, o Cr interfere nas temperaturas M_1 e T_N . Otsuka *et al.* [13] mostraram que para manter a M_1 constante, ou próximo da temperatura ambiente, o teor de Mn deveria ser decrescido para compensar a adição de Cr. Como T_N decresce com o aumento no teor de Cr, este não interfere em termos de

estabilização da austenita. Os autores também verificaram que as ligas sem adição de Ni e com teor de Cr acima de 7% apresentavam formação de fase σ em sua estrutura e, por isso, apresentavam baixa tenacidade à fratura. Assim, o Ni é adicionado para evitar a formação da fase σ .

Além de todas as considerações descritas acima, a adição de Si e Cr às ligas Fe-Mn-Si tem outras duas implicações que são favoráveis ao EMF: o aumento da resistência da fase matriz por solução sólida que dificulta a deformação por escorregamento de discordâncias perfeitas; e a diminuição da EFE da matriz que facilita a formação de discordâncias parciais de Shockley [21]. Segundo Hamers e Wayman [22], a adição de Co também diminui a EFE e a temperatura T_N , facilitando a transformação martensítica ($\gamma \rightarrow \epsilon$).

Trabalhos pioneiros no desenvolvimento das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF foram realizados por Otsuka *et al.* [13], Moriya *et al.* [18], Rong *et al.* [19] e Yang, Chen e Wayman [23]. No Brasil, as primeiras pesquisas com ligas inoxidáveis com EMF foram realizadas por Otubo [5,11] e por Nascimento [24].

Atualmente, as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF, através de diferentes rotas de processamento, podem alcançar uma recuperação de forma de aproximadamente 4% [11,25].

3.5 Propriedades e aplicações das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF

Do ponto de vista prático, as propriedades mecânicas e a porcentagem de recuperação de forma são importantes e devem ser consideradas. A Tabela 3.2 apresenta as principais propriedades mecânicas e de memória de forma das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) solubilizadas após trabalho a quente. Deve ser ressaltado que a resistência mecânica, o limite de escoamento, a forma da curva tensão-deformação e outras propriedades são similares às do aço inoxidável AISI 304.

Tabela 3.2 Propriedades mecânicas e de EMF das ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni [14].

Propriedades	Unidades	Valor
Limite de escoamento a 0,2% de deformação ($\sigma_{e0,2\%}$)	MPa	200~300
Limite de resistência à tração (LRT)	MPa	680~1000
Ductilidade	%	16~30
Dureza	(HV)	190~220
Módulo de elasticidade	GPa	170,0
Módulo de cisalhamento	GPa	65,0
Coefficiente de Poisson		0,359
Recuperação de forma	%	2,5~4,0
Tensão de recuperação vinculada	MPa	150~200

A tensão de recuperação vinculada surge quando o material com EMF é impedido de recuperar sua forma durante o aquecimento, como ilustrado pela Figura 3.6. Inicialmente, a liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF é deformada ao longo de $0 \rightarrow a$. Após o descarregamento, parte da deformação é recuperada elasticamente no trecho $a \rightarrow b$. Em seguida, a recuperação de forma de 2,5~4,0%, que corresponde ao trecho $b \rightarrow e$ da curva, é obtida durante o aquecimento. Entretanto, se houver um obstáculo na direção da recuperação de forma em b , uma tensão de recuperação de forma (150~200MPa) correspondendo ao trecho $b \rightarrow b'$ pode ser alcançada durante o aquecimento. Se a distância entre a liga com EMF e o obstáculo é aumentada, a tensão de recuperação de forma disponível diminui. Isto ocorre porque quando o obstáculo está posicionado em c ou d , a recuperação de forma ocorre ao longo dos trechos $b \rightarrow c \rightarrow c'$ ou $b \rightarrow d \rightarrow d'$.

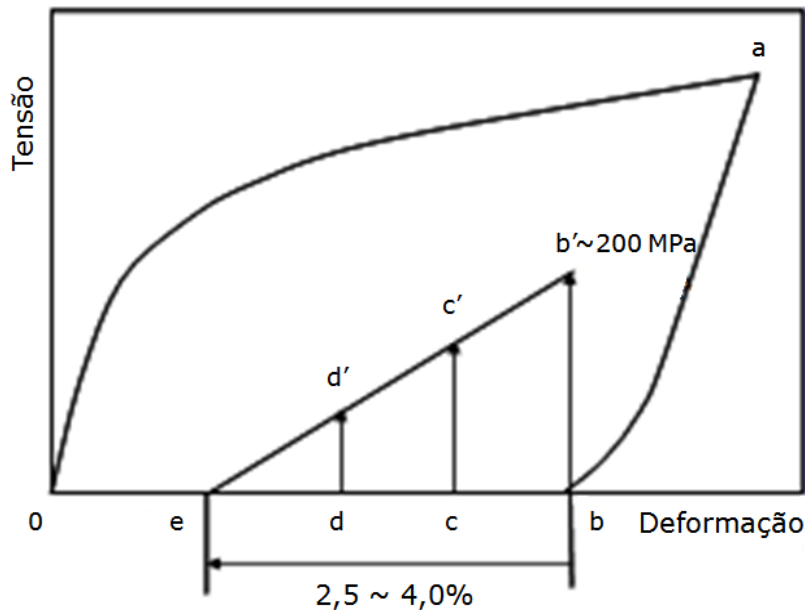


Figura 3.6 Diagrama esquemático ilustrando o EMF e a tensão de recuperação de forma.

Os valores de tensão de recuperação vinculada desenvolvidos quando as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF são impedidas de recuperar a sua forma, somados à recuperação de forma da ordem de 2,5~4,0%, indicam que esses materiais possuem aplicação em potencial no acoplamento de tubos sem solda nas indústrias química, petroquímica e de construção civil, uma vez que nesse tipo de aplicação necessita-se de uma recuperação de forma de aproximadamente 2~3 % e de uma tensão de recuperação vinculada da ordem de 150-200 MPa para garantir o selamento da junção [26,27].

A Figura 3.7 apresenta uma vista esquemática do processo de acoplamento de tubos sem solda [27]. Inicialmente, usina-se uma junta com EMF com diâmetro interno menor do que o diâmetro externo dos tubos que serão acoplados. Em seguida, a junta é expandida mecanicamente para um diâmetro interno, que é maior do que diâmetro externo dos tubos a serem acoplados. Na seqüência, os tubos são alinhados e ajustados de topo dentro da junta expandida como mostra a Figura 3.7 (c). O passo final é o aquecimento da junta com EMF em temperaturas próximas de 300°C, valor que está acima da temperatura A_F (temperatura de fim da transformação da

martensita em austenita no aquecimento), para que a mesma contraia e sele a junção.

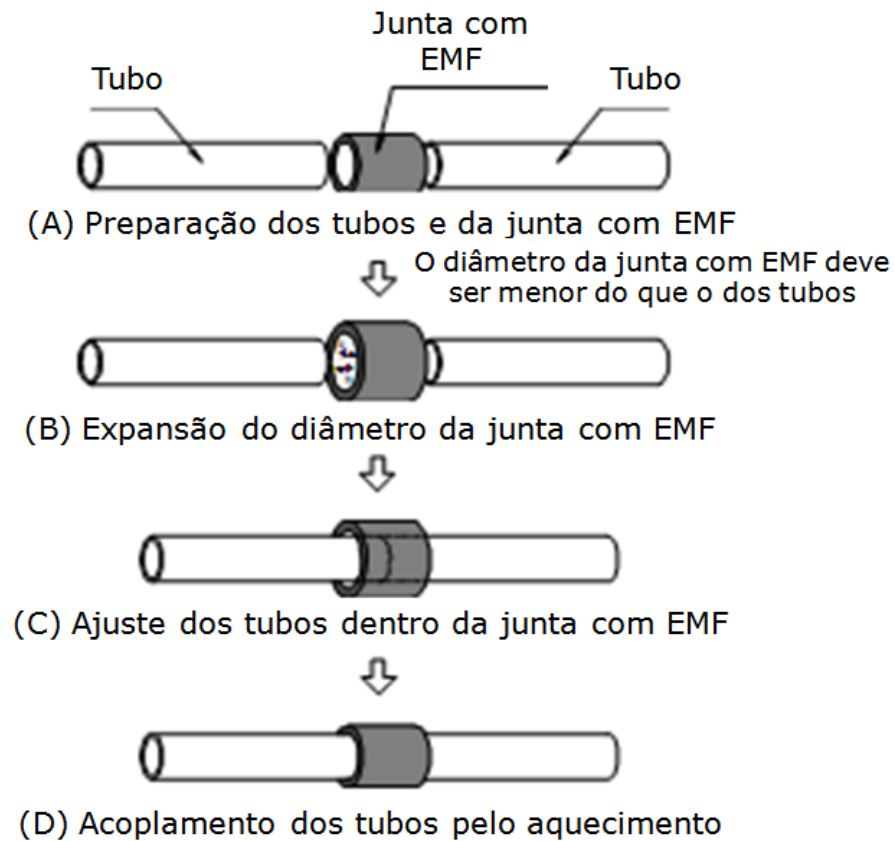


Figura 3.7 Vista esquemática do acoplamento de tubos sem solda [27].

Durante o processo de acoplamento, um equipamento de aquecimento indutivo por alta frequência produz calor suficiente para que ocorra a contração e o selamento da junta com EMF. O acoplamento dos tubos pode ser realizado por um número menor de trabalhadores e de horas de trabalho quando comparado aos procedimentos de soldagem convencionais. A Figura 3.8 (a) apresenta o processo de acoplamento de tubos com diâmetro externo de 267,3 mm por meio de uma junta inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF e (b) o aspecto final do tubo acoplado sem solda [14].



(a)



(b)

Figura 3.8 (a) Processo de acoplamento de tubos sem solda e (b) aspecto superficial da junta acoplada com uma liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF [14].

Maruyama *et al.* [28] relataram que as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF também podem ser aplicadas no acoplamento de trilhos de guindastes. Os trilhos de guindastes são geralmente emendados por meio de chapas de aços convencionais que são aparafusadas às extremidades de dois trilhos. Nessas junções acabam surgindo lacunas devido às vibrações causadas pela operação dos guindastes, que resultam na formação de dentes e trincas, atrapalhando a movimentação dos guindastes. O acoplamento por meio de chapas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF foi adotado como uma alternativa para resolver este problema, uma vez que a recuperação de forma das chapas durante o aquecimento remove a lacuna entre os trilhos e a tensão de recuperação de forma funciona como uma pré-tensão para manter juntas as extremidades dos trilhos, como ilustrado na Figura 3.9 (a). A Figura 3.9 (b) apresenta o aspecto final de um trilho de guindaste emendado por meio de um chapa de liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni.

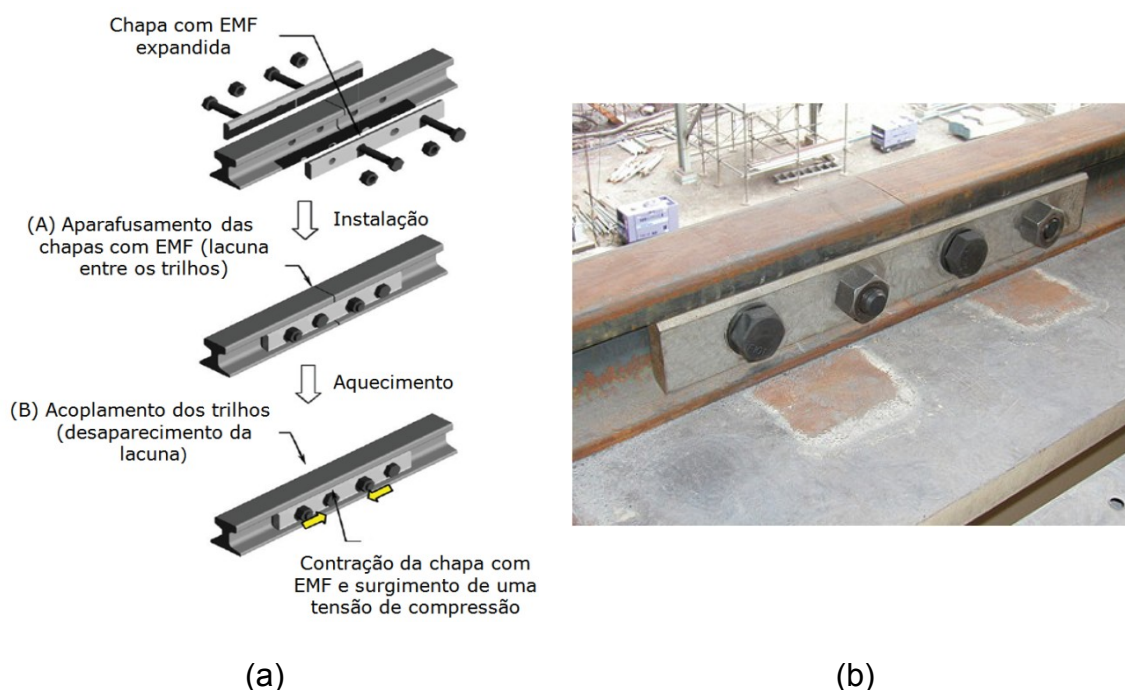


Figura 3.9 (a) Vista esquemática do acoplamento de trilhos por meio de chapas com EMF e (b) aspecto final do trilho de guindaste emendado com uma liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF [28].

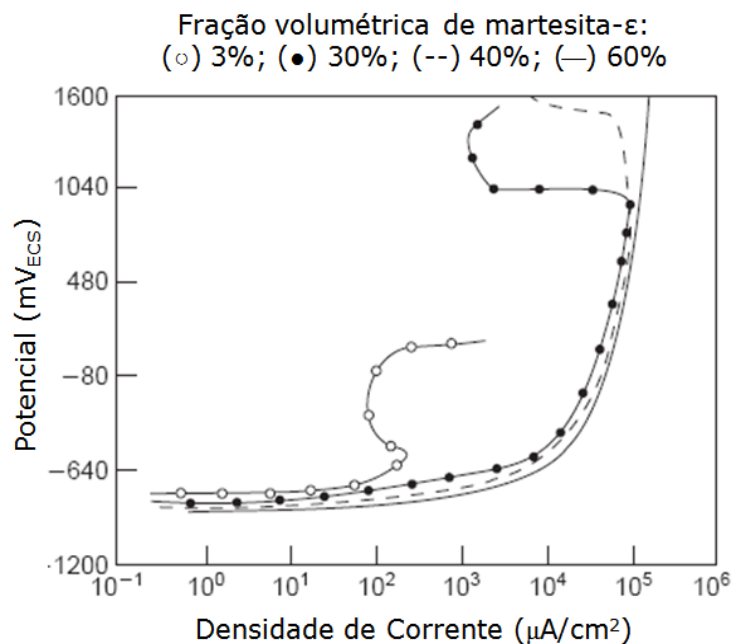
Recentemente, Sawaguchi *et al.* [29] observaram uma variação reversível da microestrutura de deformação nas ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF. Os autores atribuíram esse comportamento à transformação martensítica ($\gamma \rightarrow \varepsilon$) e à sua reversão ($\varepsilon \rightarrow \gamma$) durante o carregamento cíclico de tração-compressão, revelando que a transformação reversa ($\varepsilon \rightarrow \gamma$) também pode ocorrer por compressão, sem a necessidade de aquecimento. Estes resultados indicam a possibilidade de aplicações dessas ligas na construção de dispositivo de amortecimento contra terremotos. De acordo com os autores, o uso dessas ligas possibilitaria um maior tempo de uso do dispositivo, uma vez que a interface γ/ε se move de forma reversível sob uma deformação de tração e subsequente compressão, absorvendo as vibrações, sem deteriorar a capacidade de amortecimento. Nesse tipo de aplicação, devido ao tamanho das estruturas de engenharia civil e à atuação de forças relativamente altas, uma grande quantidade de material é necessário em comparação com outras aplicações, como por exemplo, em aplicações médicas. Por essa razão, as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF, que são de baixo custo, revelam-se materiais extremamente promissores para este tipo de aplicação [30].

3.6 Corrosão de ligas Inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni(-Co) com EMF

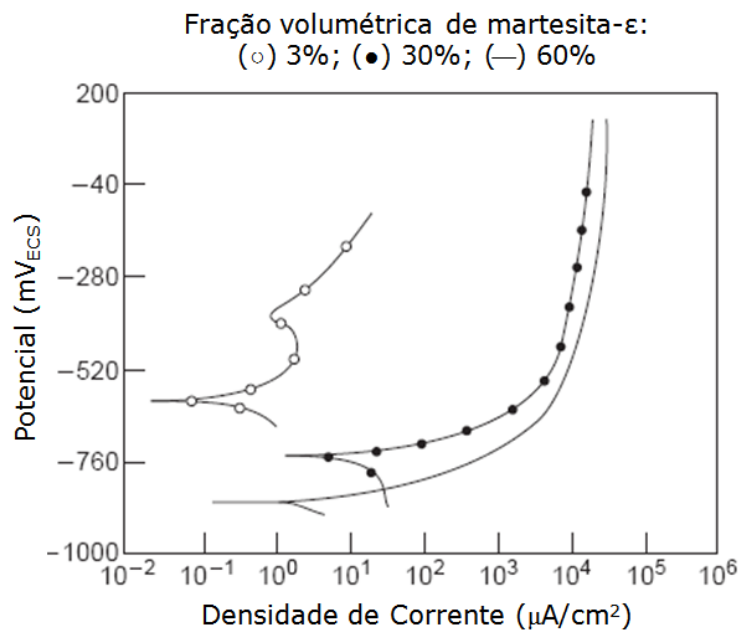
Considerando as aplicações práticas descritas acima, a resistência à corrosão do material com EMF é um parâmetro importante e deve ser considerada. No entanto, a literatura apresenta poucos estudos sobre a resistência à corrosão da ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) e existem muitos aspectos que precisam ser melhor esclarecidos. A seguir, é feita uma revisão da literatura de corrosão das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co).

Xuemei e Yansheng [31] verificaram o efeito da fração volumétrica de martensita- ε sobre a resistência à corrosão das ligas à base de Fe-Mn-Si com EMF por meio de polarização anódica em soluções de sulfato de sódio (Na_2SO_4) 1M e de NaCl 3,5%. Os autores observaram que a transformação

martensítica ($\gamma \rightarrow \epsilon$) diminui a resistência à corrosão das ligas Fe-Mn-Si, como indicado pelas Figuras 3.10 e 3.11.



(a)



(b)

Figura 3.10 Efeito da fração volumétrica de martensita- ϵ sobre as curvas de polarização da liga Fe-30Mn-5Si em (a) solução de Na_2SO_4 1M e (b) solução de NaCl 3,5% [31].

Pela Figura 3.10 (a), observa-se que o comportamento passivo da liga Fe-30Mn-5Si apresenta uma leve melhora com a redução da fração volumétrica de martensita- ϵ de 60% para 30%. No entanto, quando a fração volumétrica de martensita- ϵ é 3% existe uma ampla região passiva com uma densidade de corrente passiva em torno de $100 \mu\text{Acm}^{-2}$. Por outro lado, na solução de NaCl 3,5% [Figura 3.10 (b)], somente a liga com 3% de martensita- ϵ apresenta comportamento passivo, sendo este muito limitado. Em solução de NaCl 3,5%, também observa-se que o aumento da fração volumétrica de martensita- ϵ torna o potencial de corrosão (E_{corr}) mais ativo, com o E_{corr} sofrendo uma variação de aproximadamente -260 mV para a liga com 60% de martensita- ϵ em relação à liga com 3%, como ilustrado pela Figura 3.11.

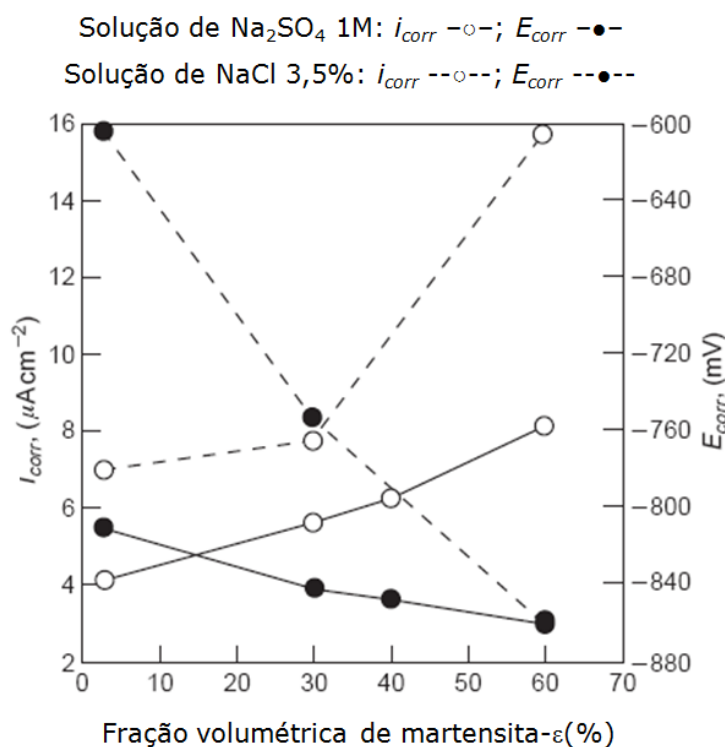


Figura 3.11 Efeito da fração volumétrica de martensita- ϵ sobre a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e E_{corr} da liga Fe-30Mn-5Si [31].

A Figura 3.11 mostra que o aumento da fração volumétrica de martensita- ϵ torna a liga Fe-30Mn-5Si menos resistente à corrosão em ambas as soluções, pois aumenta os valores de densidade de corrente de corrosão

(i_{corr}) e desloca o E_{corr} para regiões mais ativas. Xuemei e Yansheng [31] sugeriram que essa queda de resistência à corrosão pode estar associada à dissolução preferencial da martensita- ϵ devido à sua elevada densidade de falhas de empilhamento e ao par galvânico formado pela ripas de martensita- ϵ e a austenita, no entanto, não comprovaram experimentalmente por meio de análises de MEV após os ensaios de polarização anódica.

Os resultados encontrados por Xuemei e Yansheng [31] divergem dos resultados publicados recentemente por Charfi *et al.* [32], que concluíram que as propriedades eletroquímicas da martensita melhoram a resistência à corrosão generalizada. A Tabela 3.3 apresenta os resultados obtidos por Charfi *et al.* [32].

Tabela 3.3 Medidas de resistência de polarização (R_p) e perda de massa da liga Fe-32Mn-6Si com diferentes microestruturas em solução em solução de Na_2SO_4 0,5M com pH 4 [32].

Microestrutura da liga Fe-32Mn-6Si	R_p (Ωcm^2)	Perda de massa (*) (g/m^2)
γ	440 ± 10	17
$\gamma + \epsilon_{\text{térmica}}$	450 ± 10	17
$\gamma + \epsilon_{\text{induzida por deformação (**)}$	540 ± 20	11,87

(*) 200 horas de imersão a temperatura ambiente; (**) deformação de 5%

Pela Tabela 3.3, observa-se que a presença de martensita- ϵ térmica parece não afetar a resistência de polarização (R_p) nem a taxa de corrosão da liga Fe-32Mn-6Si em solução de Na_2SO_4 0,5M com pH 4. Já a martensita- ϵ induzida por deformação aumenta a R_p e diminui a taxa de corrosão da liga, mostrando que a martensita- ϵ possui um efeito benéfico sobre a resistência à corrosão generalizada. No entanto, esses resultados são questionáveis, pois os autores não apresentaram a fração volumétrica de martensita- ϵ presente nas amostras e também não analisaram as superfícies das amostras após os ensaios, fatos que poderiam esclarecer melhor o efeito da martensita sobre a resistência à corrosão.

Ambos os resultados apresentados acima ressaltam a necessidade de mais estudos para melhor entender a influência da microestrutura na resistência à corrosão das ligas Fe-Mn-Si com EMF, que é o tema do presente trabalho.

Soderberg *et al.* [33] estudaram a resistência à corrosão de 5 ligas à base de Fe-Mn-Si com EMF contendo teores (% em peso) de 8,9-12,1% de Cr, 6,3-20,7% de Mn, 0-12,5% de Ni e 0,1-0,2% de N por meio de polarização anódica em solução de NaCl 3,5%. Esse estudo foi realizado em 3 condições diferentes: amostras solubilizadas, amostras solubilizadas e deformadas ($\approx 5,5$ % de redução de área), amostras solubilizadas, deformadas ($\approx 5,5$ % de redução de área) e recuperadas. Os autores verificaram que o tratamento termomecânico tem pouca influência sobre a resistência à corrosão das ligas, como indicado pela Figura 3.12.

Pela as curvas de polarização apresentadas na Figura 3.12, nota-se que, independente da condição, as ligas sofreram corrosão generalizada, não apresentando passivação durante a varredura anódica de potenciais em solução de NaCl 3,5%. Os autores confirmaram esse fato por meio de análise visual das superfícies dos corpos de prova ensaiados, que não apresentavam evidência de corrosão localizada. A baixa resistência à corrosão da liga 1 (com 12,1% Cr) foi atribuída à formação de fase σ devido ao elevado teor de Cr combinado com baixo teor de Ni. Os autores também ressaltaram que o elevado teor de Mn tem um efeito negativo na resistência à corrosão das ligas Fe-Mn-Si com EMF. Esses resultados são semelhantes aos encontrados por Lecis, Lenardi e Sabatini [34], que verificaram que a presença de Cr não promove a passivação devido ao elevado teor de Mn presente nas ligas Fe-Mn-Si-Cr.

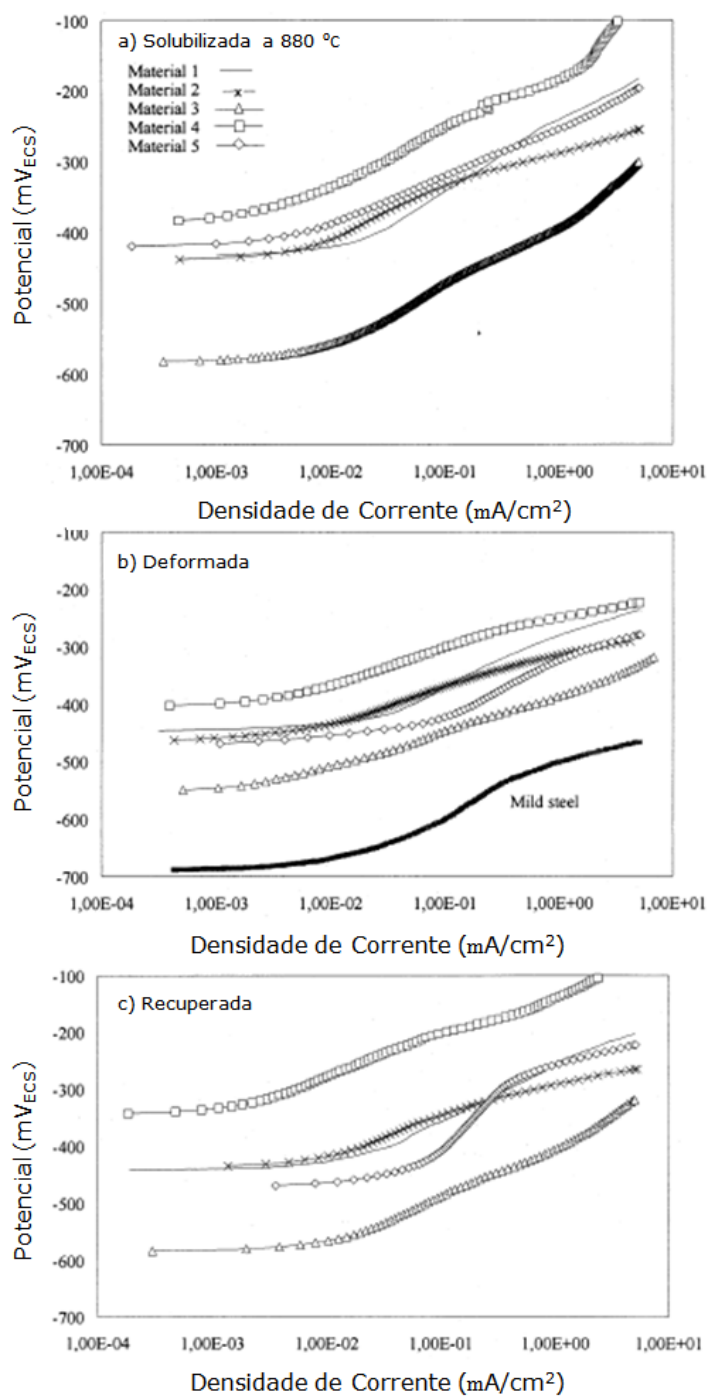


Figura 3.12 Curvas de polarização anódica em solução de NaCl 3,5% das ligas à base de Fe-Mn-Si com EMF (material 1: 12,1%Cr, 17,6%Mn, 3,4%Ni e 0,17%N; material 2: 8,7%Cr, 20,7%Mn, 3,4%Ni e 0,22%N; material 3: 6,3%Cr, 20,7%Mn, e 0,13%N; material 4: 11,4%Cr, 6,3%Mn, 12,5%Ni e 0,12%N; material 5: 8,9%Cr, 18,6%Mn, 3,4%Ni e 0,23%N): (a) solubilizadas a 880°C, (b) deformadas e (c) recuperadas [33].

Por outro lado, Lin *et al.* [35] estudaram a resistência à corrosão de ligas Fe-30Mn-6Si, Fe-30Mn-6Si-5Cr e Fe-13Mn-5Si-12Cr-5Ni por meio de ensaios de imersão e curvas de polarização em solução de NaCl 3,5%. Os autores verificaram que a liga Fe-13Mn-5Si-12Cr-5Ni apresentava perda de massa semelhante à de um aço inoxidável AISI 304. Já a liga Fe-30Mn-6Si-5Cr apresentava uma perda de massa que aumentava progressivamente com o tempo de imersão devido a formação de pites. A Figura 3.13 mostra os resultado do ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5%.

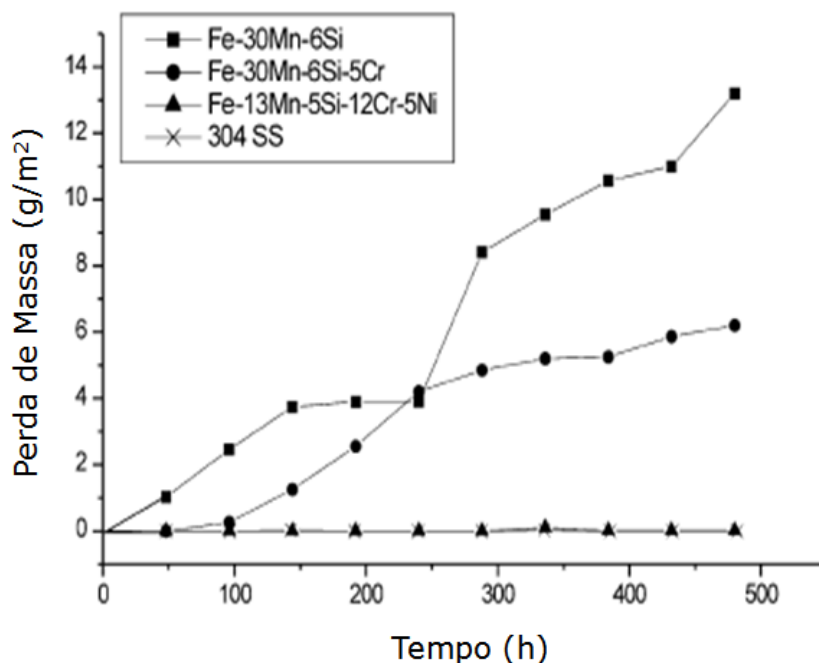


Figura 3.13 Perda de massa contra tempo de imersão para as ligas com memória de forma à base de Fe-Mn-Si e aço inoxidável AISI 304 imersos em uma solução 3,5 % de NaCl por 480 horas [35].

Pela Figura 3.13, observa-se que a perda de massa das ligas Fe-30Mn-6Si, Fe-30Mn-6Si-5Cr foi pronunciada e aumentou progressivamente com o tempo de imersão. Já a liga Fe-13Mn-5Si-12Cr-5Ni e o aço inoxidável AISI 304 não sofreram perda de massa significativa. Esses resultados mostram que a adição de Cr e Ni aumenta a resistência à corrosão das ligas à base Fe-Mn-Si e que a liga Fe-13Mn-5Si-12Cr-5Ni exibe excelente resistência à corrosão. Nos ensaios de polarização em solução de NaCl 3,5 %, os autores verificaram

passividade e corrosão localizada por pites para as ligas Fe-30Mn-6Si-5Cr e Fe-13Mn-5Si-12Cr-5Ni.

Maji *et al.* [36] investigaram o efeito da variação microestrutural sobre a resistência à corrosão da liga Fe-15Mn-7Si-9Cr-Ni com EMF por meio de polarização anódica em soluções de H_2SO_4 0,5M e de NaCl 3,5%. Através de tratamentos térmicos em diferentes campos de equilíbrio de fases, produziram ligas com três microestruturas diferentes: austenita γ + martensita- ϵ , austenita γ + martensita- ϵ + ferrita δ e austenita γ + martensita- ϵ + $\text{Fe}_5\text{Ni}_3\text{Si}_2$. Apesar da vasta diferença microestrutural, os autores verificaram que o comportamento anódico em solução de H_2SO_4 0,5M para as três microestruturas é semelhante, com uma leve diferença apenas no patamar de passivação, como pode ser observado pela Figura 3.14. Esse comportamento foi atribuído à pequena diferença composicional existente entre as fases presentes.

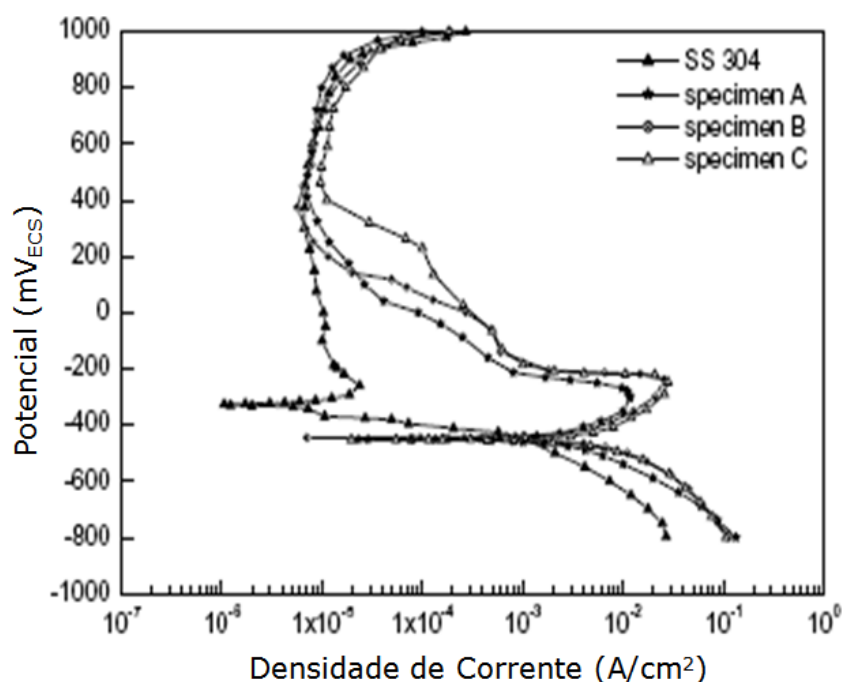


Figura 3.14 Curvas de polarização anódica das amostras da liga Fe-15Mn-7Si-9Cr-Ni tratadas termicamente (amostra A: austenita γ + martensita- ϵ ; amostra B: austenita γ + martensita- ϵ + ferrita δ ; amostra C: austenita γ + martensita- ϵ + $\text{Fe}_5\text{Ni}_3\text{Si}_2$) e aço inoxidável 304 em solução de H_2SO_4 0,5M a 25 °C [36].

Pela Figura 3.14, observa-se que, embora a densidade de corrente crítica (i_{crit}) seja quase três ordens de grandeza maior do que a i_{crit} do aço inoxidável AISI 304 e o patamar de passivação muito mais curto, a densidade de corrente de passivação (i_{pass}) da liga com EMF é da mesma ordem da i_{pass} do aço inoxidável AISI 304. Os autores atribuíram o elevado valor de i_{crit} ao menor teor de Cr em relação ao aço inoxidável 304. Já o baixo valor de i_{pass} foi relacionado à adição de Si. Entretanto, essa hipótese não foi comprovada, pois os autores não caracterizaram o filme passivo.

Os autores [36] também verificaram que as três microestruturas da liga não se passivam em solução de NaCl 3,5% e por isso não sofrem corrosão localizada, como indicado na Figura 3.15. Esse comportamento foi atribuído à composição química da liga Fe-15Mn-7Si-9Cr-Ni, que continha um teor de Cr menor do que 12%. Além disso, a queda no E_{corr} da amostra C de aproximadamente 200 mV em relação às amostras A e B foi relacionada ao maior teor de martensita- ϵ presente nessa amostra. Entretanto, os autores não apresentaram a fração volumétrica das fases presentes, o que torna esse resultado questionável. Ao final do estudo os autores concluíram que a liga Fe-15Mn-7Si-9Cr-Ni contendo uma microestrutura composta por austenita γ e martensita- ϵ apresentava a melhor resistência à corrosão.

Esses resultados mostram que a literatura de corrosão de ligas à base de Fe-Mn-Si com EMF em solução de NaCl 3,5% apresenta resultados contraditórios. Enquanto Soderberg *et al.* [34] e Maji *et al.* [36] não observaram passividade ou evidência de corrosão localizada em ligas contendo teores de Cr entre 9 – 12%, Lin *et al.* [35], observaram passividade e evidência de corrosão localizada em ligas contendo mais do que 5% de Cr. Por outro lado, Zhang *et al.* [37,38] relataram que os aços Fe-Mn apresentam passividade em soluções de ácidos oxidantes (50% HNO_3), neutras (Na_2SO_4 1M) e básicas (10-50% de NaOH), mas não apresentam em soluções de ácidos redutores (10% HCl) ou soluções contendo cloretos (NaCl 3,5%). Além disso, estes autores também observaram que a adição de Al ou Cr, ou uma combinação de Al e Cr correspondente a mais de 5% em peso, não altera significativamente o comportamento em solução de NaCl. Esses resultados ressaltam que mais

estudos são necessários para melhor entender a resistência à corrosão das ligas com EMF, que é o tema do presente trabalho.

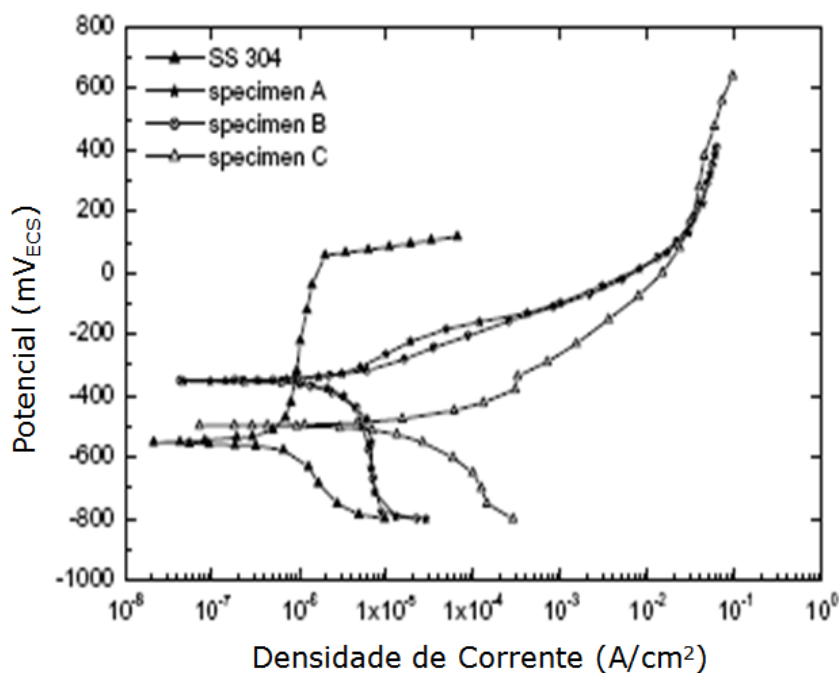


Figura 3.15 Curva de polarização anódica das amostras da liga Fe-15Mn-7Si-9Cr-Ni tratadas termicamente (amostra A: austenita γ + martensita- ϵ ; amostra B: austenita γ + martensita- ϵ + ferrita δ ; amostra C: austenita γ + martensita- ϵ + $\text{Fe}_5\text{Ni}_3\text{Si}_2$) e aço inoxidável 304 em solução de NaCl 3,5% a 25 °C [36].

Recentemente, Hu *et al.* [39] investigaram o efeito da adição de cobre (Cu) sobre a resistência à corrosão de ligas Fe-14Mn-5Si-9Cr-5Ni com EMF por meio de ensaios de imersão em solução 6% de FeCl_3 e curvas de polarização em solução de NaCl 3,5%. Os autores verificaram que a adição de Cu melhora a resistência à corrosão em solução contendo cloreto, como pode ser visto na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Taxa de corrosão ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) das ligas Fe-14Mn-5Si-9Cr-5Ni em solução 6% de FeCl_3 a 25 °C por 12 horas [39].

FeMnSiCrNi	FeMnSiCrNi+0.8%Cu*	FeMnSiCrNi+1.5%Cu*
76,60	44,78	32,54

*% em peso

A melhora na resistência à corrosão pela adição de Cu às ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni também foi verificada nas curvas de polarização em solução de NaCl 3,5%. A adição de Cu além de tornar a liga mais nobre também melhora sua passivação. Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Li e Dunne [40], que também verificaram que a adição de Cu facilita a passivação dessas ligas, tornando o filme passivo mais estável.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são descritos os materiais utilizados e o procedimento experimental adotado na realização desse trabalho.

4.1 Material

Os materiais estudados foram três composições da liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni(-Co) com EMF. A Tabela 4.1 apresenta a análise química das ligas. Observa-se que apenas a liga C possui adição de Co e que as ligas possuem teores (% em peso) de 8,8 – 12,8% de Cr, 8,26 – 14,2% de Mn e 4,65 – 5,81% de Ni.

Tabela 4.1 Composição química das ligas (% em peso).

Material	Fe	Mn	Si	Cr	Ni	Co	Mo	C
Liga A	Bal.	14,20	5,30	8,80	4,65	-	-	0,008
Liga B	Bal.	10,34	5,30	9,92	4,87	-	-	0,006
Liga C	Bal.	8,26	5,25	12,8	5,81	11,84	-	0,009
AISI 304	Bal.	1,76	0,39	19,28	7,64	-	0,25	0,029

As ligas foram elaboradas pelo Prof. Dr. Jorge Otubo e colaboradores em um forno de indução a vácuo na Villares Metals e fornecidas na forma de barras laminadas a quente [41].

4.2 Corpos de prova

As barras foram solubilizadas a 1050 °C por 1 hora e resfriadas em água. Em seguida, foram usinados corpos de prova com 10 mm de diâmetro e 8 mm de comprimento. Parte dos corpos de prova foi imersa em nitrogênio

líquido (tratamento térmico subzero) por 5 minutos. O tratamento térmico subzero foi realizado para forçar a produção de martensita- ϵ induzida termicamente e, dessa forma, possibilitar o estudo do efeito da variação microestrutural sobre a resistência à corrosão dos materiais estudados. Também foram retirados corpos de prova das barras como recebidas.

4.3 Caracterização térmica

As temperaturas de transformação M_I , A_I e A_F das ligas foram caracterizadas por meio de medidas de DSC (Differential scanning calorimetry). Na realização do ensaio foram utilizados corpos de prova de aproximadamente 40 mg, os quais foram extraídos por meio de eletroerosão das barras solubilizadas. Antes das medidas de DSC, os corpos de prova foram imersos em nitrogênio líquido para formar uma quantidade significativa de martensita térmica e facilitar a visualização da temperatura de reversão da martensita para austenita [42]. Os corpos de prova foram aquecidos até 250 °C e em seguida resfriados até -100 °C. Foi utilizada uma velocidade de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min. A aquisição dos dados foi obtida através de um microcomputador acoplado a um calorímetro da Netzsch, modelo DSC 200F3 Maia, e o tratamento dos dados foi realizado utilizando-se o programa Netzsch Proteus Thermal Analysis.

4.4 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural dos corpos de prova citados acima foi feita por meio das seguintes técnicas:

- Ataque metalográfico com reagente de Villela, seguido de observação em microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura, para revelar a morfologia, características e fases da microestrutura;
- Difração de raios-x para identificar as fases presentes e determinar a fração volumétrica.

A seguir são descritos os equipamentos e o procedimento experimental adotado para a execução destes ensaios.

4.4.1 Microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os corpos de prova foram embutidos em resina poliéster de cura a frio da marca Anjo, cuidadosamente lixados até granulação 2000 e polidos com suspensão de alumina 1,0 μm . Posteriormente, foram atacadas com o reagente de Villela: 5 ml de HCl + 100 ml de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 1 g de ácido pícrico.

Para a captura e o processamento das imagens foram utilizados um microscópio ótico Carl Zeiss – Axiotech, câmera de vídeo Panasonic WV-CL 700 e o programa AnalySIS Pro versão 3.2, no sistema operacional Microsoft Windows NT 4.0. Também foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30 FEG, com detetor Oxford Link tentafet x-ray.

4.4.2 Difração de raios X (DRX)

Os corpos de prova foram cuidadosamente lixados até granulação 2000 e polidos com suspensão de alumina 1,0 μm antes do teste de difração de raios-x. Os difratogramas foram feitos usando um difratômetro de raios X Rigaku – Rotaflex modelo RV-200B, operando com radiação $\text{K}\alpha$ Cu a 50 kV e 100mA, com ângulo de varredura (2θ) de 5° a 120° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

A determinação da fração volumétrica da martensita- ϵ foi feita através do método da comparação direta [43]. Neste método, a relação entre as intensidades dos picos de difração de duas fases de uma amostra policristalina é dada pela equação 4.1:

$$\frac{I_{\gamma}}{I_{\epsilon}} = \frac{R_{\gamma}C_{\gamma}}{R_{\epsilon}C_{\epsilon}} \quad (4.1)$$

Sendo I_{γ} e I_{ϵ} as intensidades integradas (área do pico) de um dado plano da austenita e da martensita- ϵ e C_{γ} e C_{ϵ} suas respectivas frações volumétricas.

Quando se utiliza o monocromador de grafita, o parâmetro R para um pico específico é dado pela seguinte equação:

$$R = \left[\frac{1}{V^2} \right] \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] e^{-2M} \quad (4.2)$$

Sendo V o volume da célula unitária, F o fator de estrutura, p o fator de multiplicidade, 2θ o ângulo de difração do plano e 2α corresponde ao ângulo do monocromador utilizado (que é constante e vale $26,508^\circ$ quando se utiliza um monocromador de grafita). O fator de temperatura e^{-2M} depende do tipo de material e pode ser encontrado na literatura [43].

A Tabela 4.2 apresenta o fator de estrutura $|F|^2$ e o fator de multiplicidade (p) para alguns planos do sistema CFC e HC [43,44].

O fator de espalhamento atômico (f_n) varia em função de $\sin\theta/\lambda$. Para ligas, o valor de f_n é calculado levando-se em consideração a composição química através da relação:

$$f_n = c_1 f_1 + c_2 f_2 + c_3 f_3 + \dots \quad (4.3)$$

Sendo f e c o fator de espalhamento atômico e a concentração de cada elemento na liga.

Tabela 4.2 Ângulo de Bragg, fator de estrutura ($|F|^2$) e fator de multiplicidade (p) para o sistema CFC e HC [43,44].

Estrutura	hkl	2θ	F^2	p
CFC	111	43,7	$16f_n^2$	8
	200	50,7	$16f_n^2$	6
	220	74,8	$16f_n^2$	12
	311	90,8	$16f_n^2$	24
HC	10.0	41,0	f_n^2	8
	10.1	46,9	$3 f_n^2$	4
	10.2	62,0	f_n^2	8
	10.3	82,5	$3 f_n^2$	8

Para cada elemento, os valores de f_n são tabelados em função de $\text{sen}\theta/\lambda$, entretanto os valores tabelados não correspondiam aos valores necessários para o cálculo deste trabalho. Foi feito, então, um gráfico com base nesses dados e extrapolou-se o valor de f para cada elemento. O gráfico utilizado é apresentado na Figura 4.1.

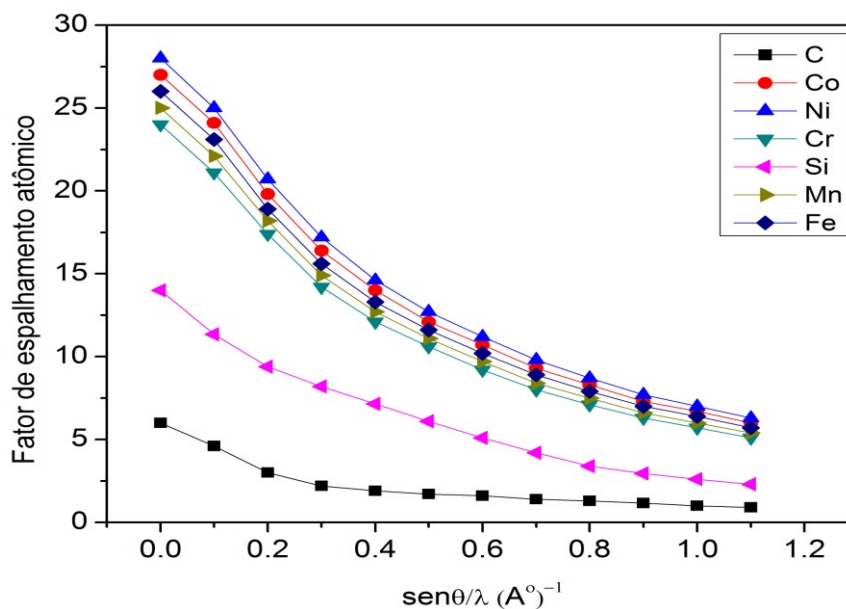


Figura 4.1 Fator de espalhamento atômico f_n em função de $\text{sen}\theta/\lambda$ [43].

Dessa forma, tendo-se os valores das intensidades dos picos considerados para fase austenítica e fase martensítica, obteve-se a razão entre suas concentrações. A partir disso, aplicou-se a relação:

$$C_{\gamma} + C_{\varepsilon} = 1 \quad (4.4)$$

A partir destes cálculos e considerações, foi possível estimar o teor de martensita- ε nas liga A e C. A presença de uma grande quantidade de martensita- α' na liga B inviabilizou o cálculo para esta liga, uma vez que o método da comparação direta só é adequado para quantificar a presença de duas fases distintas.

A quantificação das fases presentes foi analisada levando-se em consideração a média de três pares de planos.

4.5 Testes de Microindentação

Para obter valores de dureza convencional Vickers das ligas e correlacioná-los com o tratamento térmico (e teor de martensita), foram realizadas medidas de microindentação Vickers com carga de 1000 g e tempo de carregamento de 15 segundos. Foram obtidos a média e desvio padrão dos valores de dureza com base em 10 impressões. Na realização das medidas foi utilizado um microdurômetro da Future-Tech Corp. (Tóquio, Japão), modelo FM-7E.

4.6 Ensaio eletroquímico

Essa etapa de realização do projeto pode ser dividida em duas partes:

a) Inicialmente, tentou-se verificar o efeito da variação microestrutural na resistência à corrosão das ligas inoxidáveis com EMF através de ensaios de curvas de polarização potenciodinâmica e polarização linear em solução de H_2SO_4 0,5 M e solução de NaCl 3,5%. Em função dos resultados obtidos, a continuação do projeto de Tese de doutorado nesse sentido foi interrompida e uma nova rota de pesquisa foi tomada;

b) Nessa etapa, tentou-se comparar o desempenho das ligas com EMF solubilizadas e temperadas com o de um aço inoxidável AISI 304 solubilizado. Além disso, buscou-se caracterizar o filme passivo das ligas e suas propriedades de corrosão em diferentes meios. Nesse sentido, foram feitos os seguintes ensaios eletroquímicos:

- Curvas de polarização potenciodinâmica, em soluções de H_2SO_4 0,5 M, para determinação dos declives de Tafel e estudo do comportamento anódico em meio ácido;
- Medidas de R_p pelo método da polarização linear, em soluções de H_2SO_4 0,5 M, para determinação da taxa de corrosão em meio ácido;
- Ensaios de tempo de decaimento do potencial do eletrodo, em soluções de H_2SO_4 0,5 M, para verificar a estabilidade do filme crescido potenciostaticamente;
- Ensaios de impedância eletroquímica, em soluções de H_2SO_4 0,5 M, para obtenção das características resistivo-capacitivas do filme formado no potencial de corrosão e crescido em um potencial dentro do patamar passivo;
- Gráficos de Mott-Schottky para determinação das propriedades eletrônicas do filme passivo crescido potenciostaticamente em soluções de H_2SO_4 0,5 M;
- Curvas de polarização potenciodinâmica, em soluções de NaCl 3,5%, para determinação do potencial de pite e estudo do comportamento anódico em meio contendo cloretos.

Na realização dos ensaios foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com contra-eletrodo de platina (área > 5 cm²) e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Os eletrodos de trabalho foram construídos com os corpos de prova embutidos a frio em resina poliéster de alta fluidez para evitar a formação de bolhas e frestas, como ilustrado pela Figura 4.2.

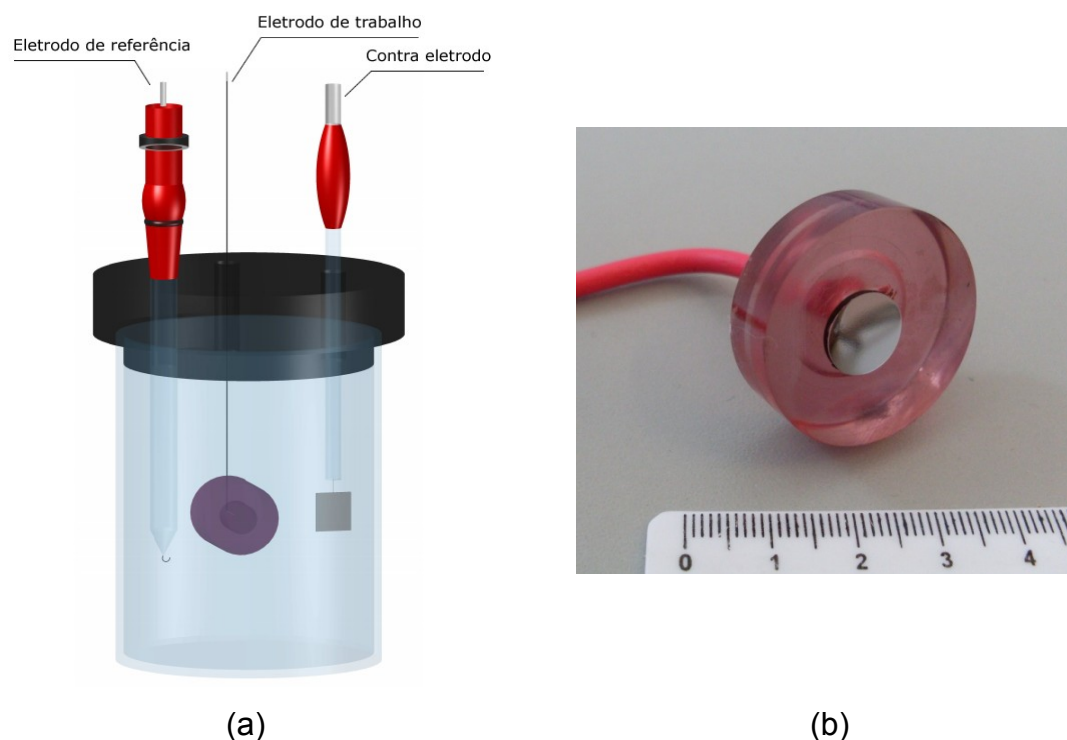


Figura 4.2 (a) Vista esquemática da célula eletroquímica e (b) eletrodo de trabalho utilizado na realização dos ensaios.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um sistema da Solartron (potenciostato/galvanostato, modelo 1287, acoplado a um analisador de resposta em frequência, modelo 1260A), juntamente com os softwares Corrware e Zplot, para aquisição dos dados, e Corrview e Zview, para visualização e tratamento dos dados. A Figura 4.3 ilustra o sistema utilizado na realização dos ensaios eletroquímicos.

Todas as medidas foram programadas para iniciarem ou após 1 hora de estabilização no potencial de circuito aberto, ou então se não fosse registrado uma variação de 1 mV em 180s. Este potencial de início das medidas foi definido como potencial de corrosão, E_{corr} .

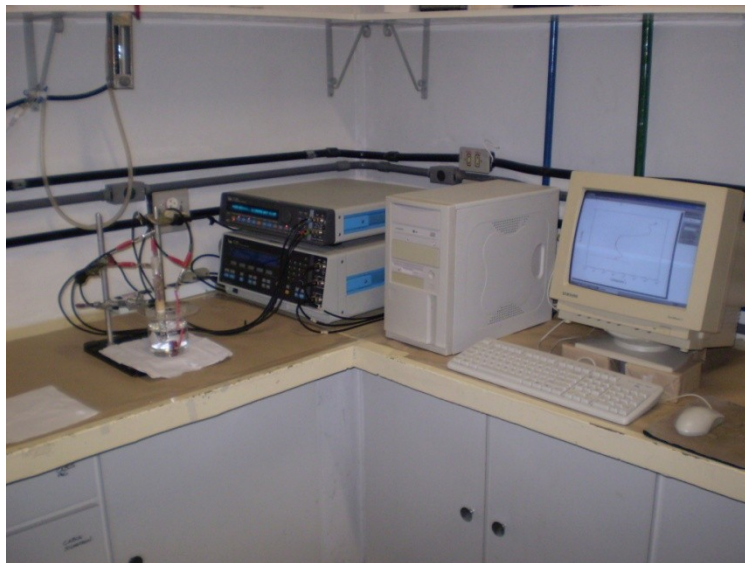


Figura 4.3 Sistema utilizado na realização dos ensaios eletroquímicos.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em soluções naturalmente aeradas e em temperaturas próximas a 25°C. Com exceção das medidas em que se realizou o crescimento do filme passivo, antes de cada ensaio, os eletrodos de trabalho foram cuidadosamente lixados até granulação 600, limpos com água destilada e imersos em solução até que o E_{corr} fosse atingido.

4.6.1 Polarização potenciodinâmica em solução de H_2SO_4 0,5 M

Foi feita a varredura de potenciais em solução de H_2SO_4 0,5 M no sentido anódico, com velocidades de varredura de 1 mV/s, partindo-se de um potencial 200 mV abaixo do potencial de corrosão até 1600 mV. Foram feitas 3 curvas para cada eletrodo de trabalho.

4.6.2 Polarização linear em solução de H₂SO₄ 0,5 M

Foi feita uma varredura de potencial de ± 20 mV em torno do potencial de corrosão em solução de H₂SO₄ 0,5 M, da região catódica para a anódica, com uma velocidade de varredura de 0,1667mV/s.

A resistência de polarização (R_p) foi obtida por um ajuste linear da curva de polarização na região de ± 10 mV em torno do potencial de corrosão. Foram feitos 5 ensaios para cada eletrodo de trabalho.

A taxa de corrosão (TC_{mpy}) em milésimo de polegada por ano (mpy) foi obtida pelas equações 4.5 e 4.6:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \times |\beta_c|}{2.3 R_p \times (\beta_a + |\beta_c|)} \quad (4.5)$$

onde R_p é a resistência de polarização ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) e β_a e β_c são os declives de Tafel (mV) anódico e catódico, respectivamente. Os declives de Tafel foram obtidos através de ajuste linear das curvas de polarização na região de ± 100 mV em torno do potencial de corrosão.

$$TC_{mpy} = \frac{0.13002 \times i_{corr} \times E_w}{\rho} \quad (4.6)$$

onde i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), ρ é a densidade da liga (g/cm^3) e E_w é peso equivalente da liga [45]. A Tabela 4.3 apresenta a densidade e o peso equivalente das ligas.

Tabela 4.3 Densidade e peso equivalente das ligas inoxidáveis com EMF calculado de acordo com a norma ASTM G 102 [45].

Material	ρ (g/cm ³)	E_w
Liga A	7,51	23,04
Liga B	7,52	22,93
Liga C	7,63	22,76
AISI 304	7,94	25,12

4.6.3 Curvas de decaimento de potencial em solução de H₂SO₄ 0,5 M após crescimento potencioestático do filme passivo

Foram realizadas medidas de decaimento de potencial em solução de H₂SO₄ 0,5 M, em condições de circuito aberto, após crescimento potencioestático do filme passivo por 1 hora. O crescimento do filme passivo foi realizado da seguinte forma: o eletrodo de trabalho foi polido até alumina 1 μ , lavado com água destilada, seco em acetona e imerso em solução de H₂SO₄ 0,5 M. Logo após a imersão, a liga foi polarizada potencioestaticamente a -800 mV_{ECS} por 5 minutos para remoção dos óxidos formados ao ar e, a seguir, polarizado potencioestaticamente a +500 mV_{ECS} por 60 minutos. Foram feitas pelo menos 3 medidas para cada eletrodo de trabalho.

4.6.4 Ensaios de impedância eletroquímica em solução de H₂SO₄ 0,5 M

Foi realizado ensaio de impedância eletroquímica em solução de H₂SO₄ 0,5 M, pelo método potencioestático, com uma amplitude de perturbação de 10 mV em torno do potencial de corrosão, no intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz, a uma taxa de aquisição de 10 pontos por década. Também foram realizadas medidas de impedância eletroquímica em torno do potencial de 500 mV_{ECS} após o crescimento potencioestático do filme passivo. O procedimento de

crescimento do filme passivo foi semelhante ao descrito acima. Foram feitas pelo menos 3 medidas para cada eletrodo de trabalho.

4.6.5 Propriedades eletrônicas do filme passivo determinadas pelos gráficos de Mott-Schottky em solução de H₂SO₄ 0,5 M

Após crescimento potencioestático do filme passivo de acordo com o procedimento descrito acima, foram feitas medidas de gráficos de Mott-Schottky em solução de H₂SO₄ 0,5 M. Foi utilizada uma frequência de 1 kHz e a polarização foi aplicada em passos de 25 mV na direção catódica, a partir de +500 mV_{ECS} até -500 mV_{ECS}. Foram feitas pelo menos 3 medidas para cada eletrodo de trabalho.

4.6.6 Polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%

Foi feita a varredura de potenciais em solução de NaCl 3,5%, no sentido anódico, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, partindo-se de um potencial 200 mV abaixo do potencial de corrosão até que a densidade de corrente atingisse $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Foram feitas pelo menos 3 medidas para cada eletrodo de trabalho.

Os locais preferenciais de nucleação e a morfologia dos pites após os ensaios foram observadas em microscópio eletrônico de varredura.

4.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Foram realizadas análises por XPS dos filmes crescidos potencioestaticamente na região passiva. O corpo de prova foi polido até alumina 1 μ , lavado com água destilada, limpo com acetona e imerso em

solução de H_2SO_4 0,5 M. Logo após a imersão, a liga foi polarizada potenciostaticamente a $-800 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ por 5 minutos para remoção dos óxidos formados ao ar e, a seguir, polarizado potenciostaticamente a $+500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ por 60 minutos. As amostras foram lavadas com água destilada e secas com ar quente. O tempo entre o crescimento de filme e as análises por XPS foi de alguns minutos.

Foi utilizado um espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios X da Kratos Analytical, modelo XSAM HS. As análises foram feitas sob ultra-alto vácuo ($\sim 10^{-9}$ Torr). Foi utilizada a radiação $\text{Mg K}\alpha$ ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) com uma corrente de emissão de 5 mA, a uma voltagem de 12 kV.

Os espectros exploratórios de XPS foram obtidos com energia de passagem do analisador de 80 eV e os espectros de alta resolução, com energia de passagem de 20 eV, sob ângulo de emissão normal. O ajuste dos picos foi feito usando funções de Shirley para subtração de fundo (background), mistas gaussianas/lorentzianas e o método dos mínimos quadrados [46,47]. Os espectros foram ajustados para o componente do pico referente a C-C e C-H-C 1s a 284,8 eV, correspondente a carbono adventício.

Não foi realizada limpeza por bombardeamento de íons para preservar o filme crescido potenciostaticamente.

4.8 Ensaio de perda de massa por imersão

Foram realizados ensaios de perda de massa por imersão em solução de H_2SO_4 0,5 M a 25°C , em solução de NaCl 3,5% a 25°C e em solução de HNO_3 5M + 8g /L de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em ebulição (solução de Coriou) [48,49]. A solução de Coriou foi utilizada para avaliar a resistência à corrosão em ambientes fortemente oxidantes. A Tabela 4.4 apresenta as condições utilizadas na realização de cada ensaio.

Tabela 4.4 Ensaios de perda de massa por imersão.

Ensaio de imersão	Medida de perda de massa	Duração
H ₂ SO ₄ 0,5 M a 25°C	a cada 24 horas	96 horas
NaCl 3,5% a 25°C	a cada 144 horas	1296 horas
HNO ₃ 5M + K ₂ Cr ₂ O ₇ 0,028 M em ebulição	após 6 horas	6 horas

A Figura 4.4 apresenta os corpos de prova utilizados na realização dos ensaios de perda de massa por imersão.

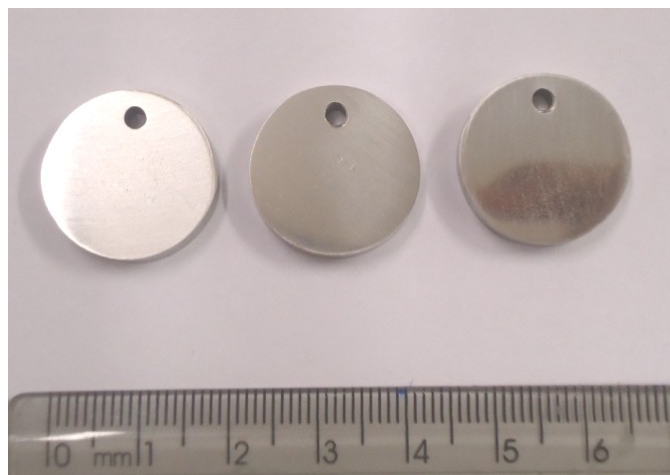


Figura 4.4 Corpos de prova utilizados nos ensaios de perda de massa por imersão.

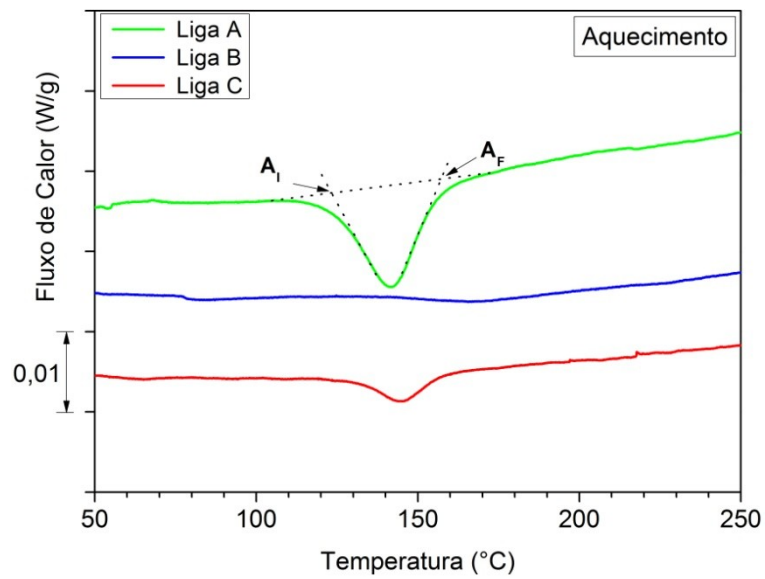
Todos os ensaios de imersão foram realizados em triplicata e o cálculo da taxa de corrosão foi realizado de acordo com as recomendações da norma ASTM G 31 [50]. Após os ensaios, o aspecto superficial dos corpos de prova foi observado em microscópio eletrônico de varredura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

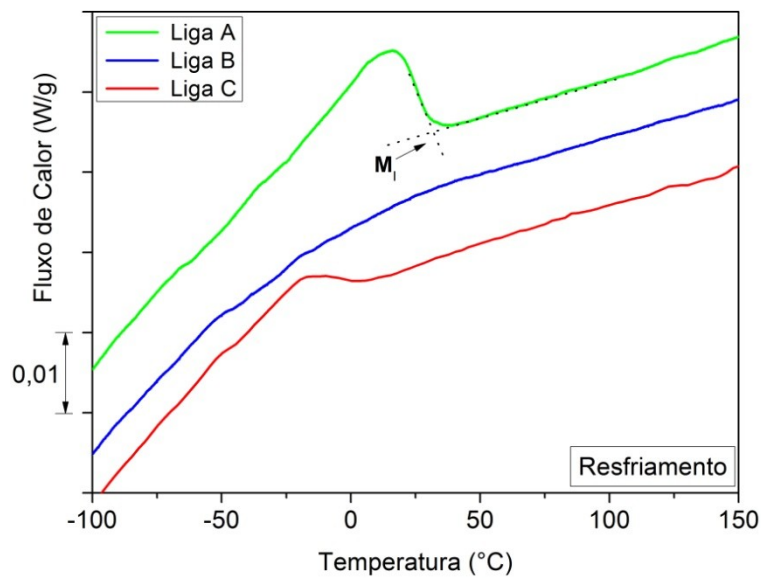
Neste capítulo são apresentados, inicialmente, os resultados experimentais da caracterização térmica e microestrutural das ligas estudadas. A seguir, são apresentados os resultados experimentais dos ensaios eletroquímicos e de perda de massa por imersão, e estes são discutidos com base na composição química e microestrutura de cada liga.

5.1 Caracterização térmica

A Figura 5.1 apresenta as curvas de DSC obtidas para as ligas inoxidáveis com EMF. Com exceção da liga B, as variações no fluxo de calor permitiram identificar as temperaturas de transformação M_I , A_I e A_F , as quais são apresentadas na Tabela 5.1. Nota-se que os valores de M_I são próximos da temperatura ambiente e os valores de A_I e A_F estão próximos de 125 e 160 °C, respectivamente. A diferença entre os valores de M_I pode ser explicada pela diferença de composição química entre as ligas A e C. Por outro lado, as temperaturas A_I e A_F parecem não ser significativamente influenciadas pela composição química. As curvas de DSC não permitiram identificar as temperaturas de transformação da liga B. Este fato parece estar associado à formação de uma grande quantidade de martensita- α' nessa liga.



(a)



(b)

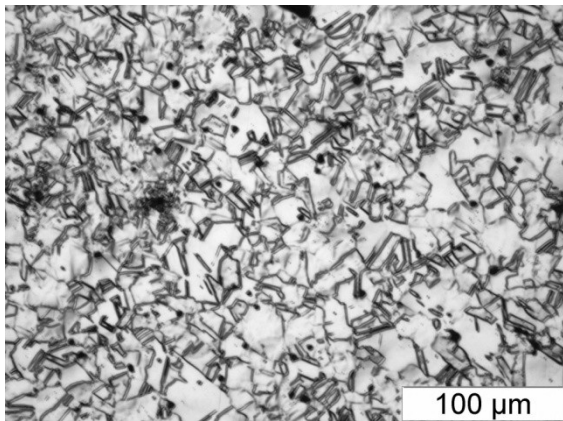
Figura 5.1 Curvas de DSC obtidas para as ligas inoxidáveis com EMF durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.

Tabela 5.1 Temperaturas de transformação obtidas através de curvas de DSC.

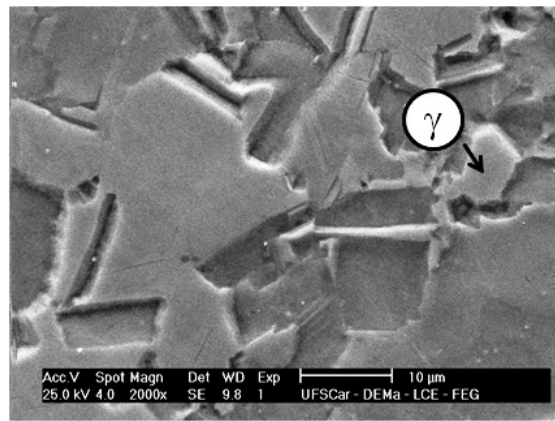
Material	Temperatura de Transformação (°C)		
	M_I	A_I	A_F
Liga A	31	123	158
Liga C	8	128	160

5.2 Caracterização microestrutural

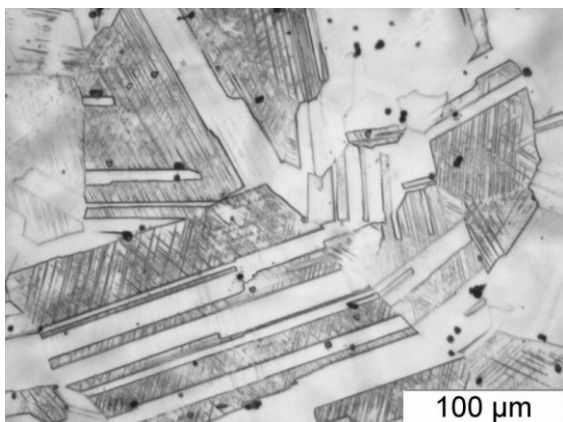
A Figura 5.2 apresenta as microestruturas características da liga inoxidável com EMF A em função do tratamento térmico. No estado como recebido, a liga A possui uma estrutura bastante refinada devido ao processo de laminação a quente da barra. Sua microestrutura [Figura 5.2 (a) e (b)] é composta basicamente por austenita, martensita- ϵ e alguma ferrita- δ que provavelmente ficou retida durante o resfriamento da barra. Após solubilização a 1050 °C por 1 hora e têmpera da liga em água, tanto o tamanho de grão como o volume de martensita- ϵ aumentam [Figura 5.2 (c) e (d)]. A posterior imersão em nitrogênio líquido promove um aumento no volume de martensita- ϵ [Figura 5.2 (e) e (f)]. A Figura 5.3 apresenta os difratogramas da liga A nas diferentes condições de tratamento térmico. Nessa região dos difratogramas (2θ variando entre 35 – 60°) é possível observar os picos de maior intensidade referentes às fases austenita e martensita- ϵ [44]. A Tabela 5.2 apresenta a fração volumétrica de martensita- ϵ calculada de acordo com a equação 4.1. Nota-se que a imersão em nitrogênio líquido promove apenas um leve aumento na fração volumétrica de martensita- ϵ , fato que pode ser explicado pela temperatura M_I da liga. Como a temperatura M_I da liga está acima da temperatura ambiente, grande parte da transformação martensítica ocorre durante o resfriamento em água e a posterior imersão em nitrogênio líquido forma apenas uma pequena quantidade adicional (aproximadamente 5 %).



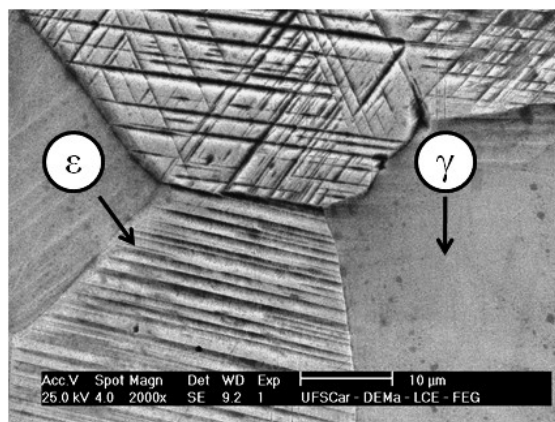
(a)



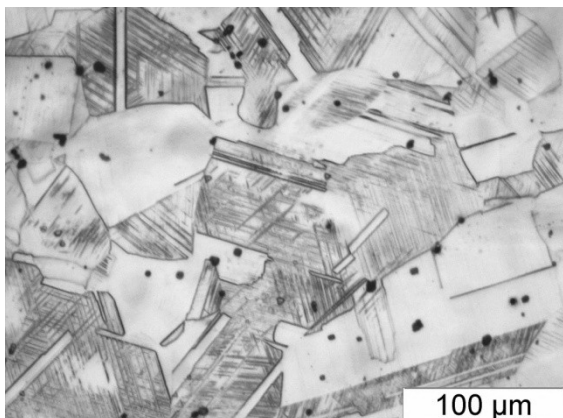
(b)



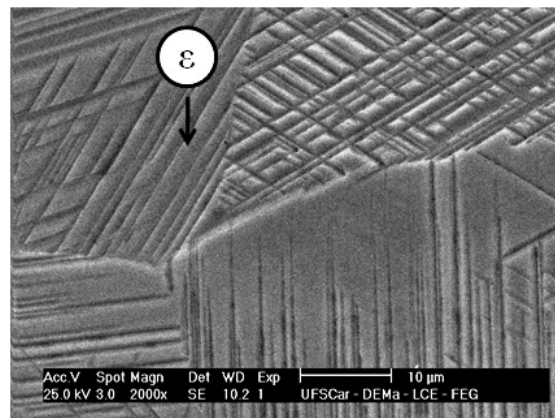
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.2 Microestrutura da liga A obtida por meio de MO e MEV: (a),(b) liga A como recebida; (c),(d) liga A solubilizada e temperada; (e),(f) liga A solubilizada, temperada e imersa em nitrogênio.

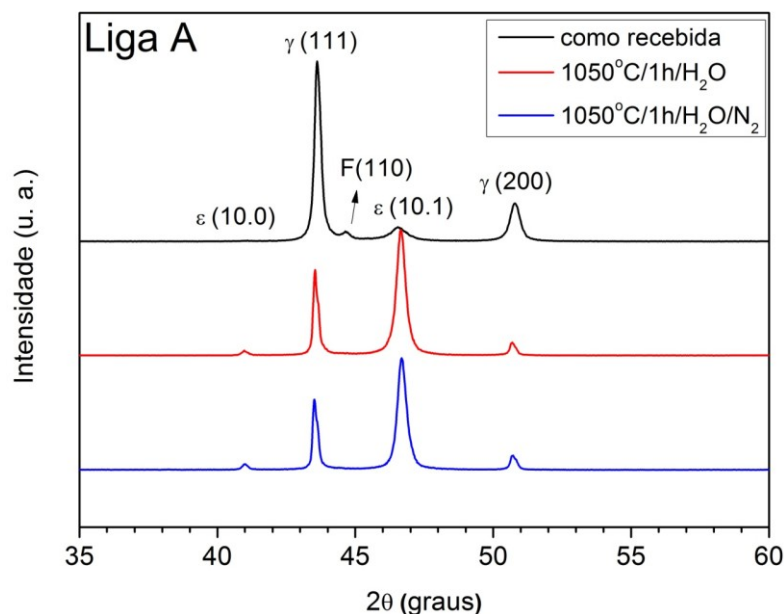


Figura 5.3 Difractogramas de raios X da liga A para as diferentes condições de tratamento térmico.

Tabela 5.2 Fração volumétrica de martensita- ϵ da liga A para as diferentes condições de tratamento térmico.

Condição	Fração volumétrica de martensita- ϵ (%)
como recebida*	6 ± 3
1050°C/1h/H ₂ O	47 ± 16
1050°C/1h/H ₂ O/N ₂	52 ± 14

*a presença de ferrita- δ foi desprezada durante o cálculo

Figura 5.4 apresenta as microestruturas características da liga inoxidável com EMF B em função do tratamento térmico. No estado como recebido, a liga B também possui uma estrutura refinada devido ao processo de laminação a quente da barra. Entretanto, sua microestrutura [Figura 5.4 (a) e (b)] é composta por austenita, martensita- ϵ e martensita- α' . A formação de martensita- α' pode ser relacionada ao menor teor de Mn presente nessa liga (10,34 % Mn em peso) em comparação com a liga A (14,20 % Mn em peso) [3,4]. Após solubilização a 1050 °C por 1 hora e têmpera da liga em água, ocorre um aumento do tamanho de grão e do volume de martensita- α' e martensita- ϵ [Figura 5.4 (c) e (d)]. A posterior imersão em nitrogênio líquido

promove um aumento no volume de martensita- α' e martensita- ε [Figura 5.4 (e) e (f)]. A Figura 5.5 apresenta os difratogramas da liga B nas diferentes condições de tratamento térmico. Apesar do cálculo da fração volumétrica das fases presentes não ter sido realizado, a intensidade dos picos característicos de cada fase pode ser utilizada como um indicativo de como varia a proporção entre as fases em função do tratamento térmico. Nesse sentido, observa-se que a fração volumétrica das fases martensita- α' e martensita- ε aumenta na seguinte sequência: liga B como recebida < liga B 1050°C/1 h/H₂O < liga B 1050°C/1 h/H₂O/N₂.

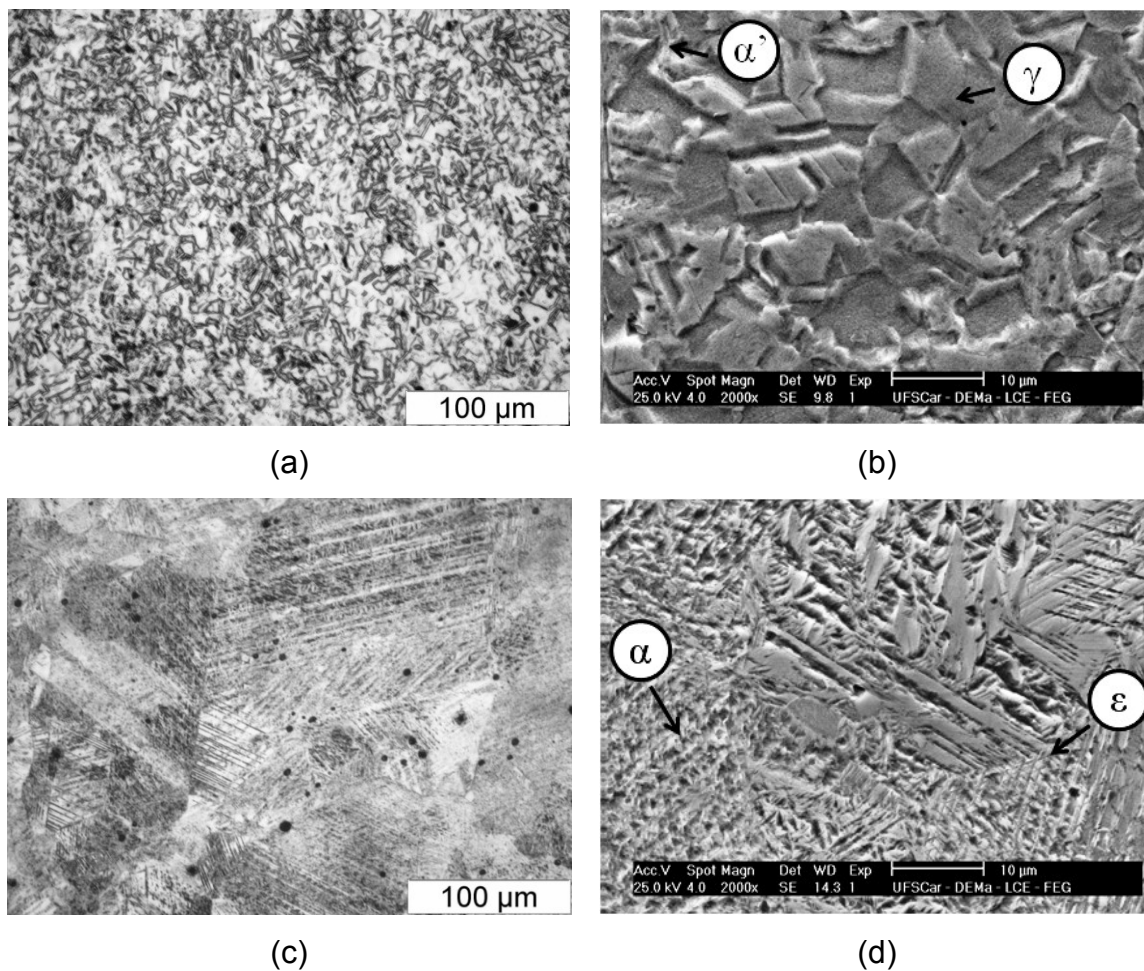


Figura 5.4 Microestrutura da liga B obtida por meio de MO e MEV: (a),(b) liga B como recebida; (c),(d) liga B solubilizada e temperada; (e),(f) liga B solubilizada, temperada e imersa em nitrogênio.

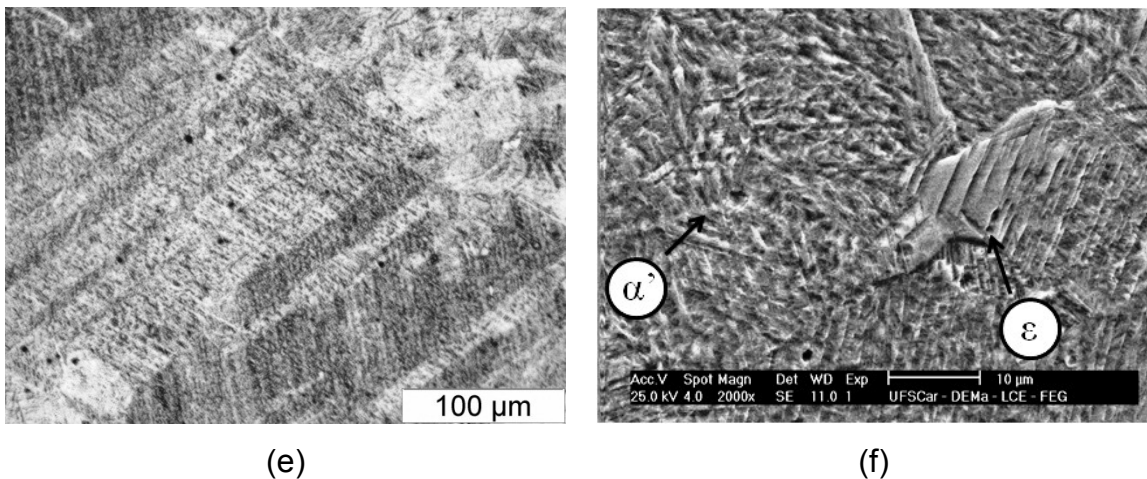


Figura 5.4 (continuação) Microestrutura da liga B obtida por meio de MO e MEV: (a),(b) liga B como recebida; (c),(d) liga B solubilizada e temperada; (e),(f) liga B solubilizada, temperada e imersa em nitrogênio.

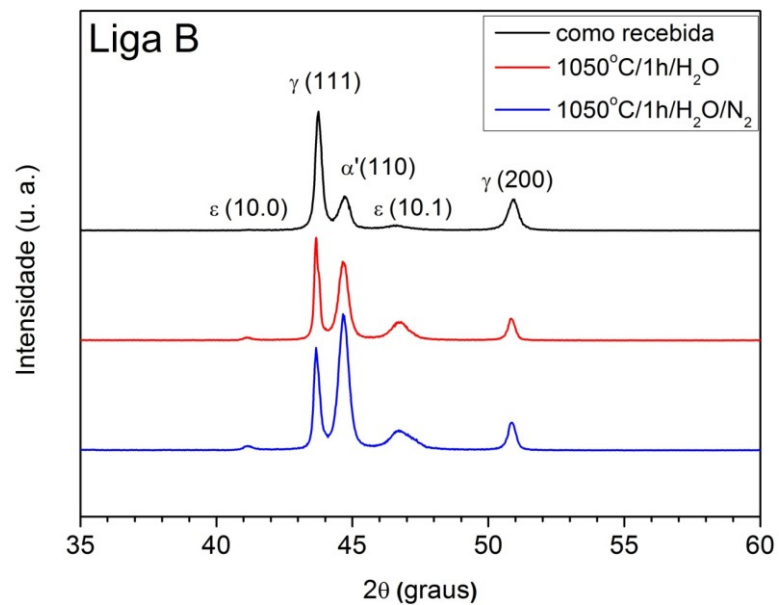


Figura 5.5 Difratomogramas de raios X da liga B para as diferentes condições de tratamento térmico.

A Figura 5.6 apresenta as microestruturas características da liga inoxidável com EMF C em função do tratamento térmico. No estado como recebido, a liga C também possui uma estrutura bastante refinada. Sua microestrutura [Figura 5.6 (a) e (b)] é composta basicamente por austenita,

ferrita- δ e alguma martensita- ϵ . A Tabela 5.3 apresenta a diferença de composição química entre a matriz austenítica e as ilhas de ferrita- δ , obtida por EDS. Nota-se que a diferença composicional é muito pequena e que as maiores variações estão relacionadas com o Fe, Si e Cr.

Após solubilização a 1050 °C por 1 hora e têmpera da liga em água, as ilhas de ferrita- δ são eliminadas da microestrutura [Figura 5.6 (c) e (d)]. Além disso, tanto o tamanho de grão como o volume de martensita- ϵ aumentam. A posterior imersão em nitrogênio líquido promove um aumento no volume de martensita- ϵ [Figura 5.6 (e) e (f)]. A Figura 5.7 apresenta os difratogramas da liga C nas diferentes condições de tratamento térmico. A Tabela 5.4 apresenta a fração volumétrica de martensita- ϵ calculada de acordo com a equação 4.1. Nota-se que a imersão em nitrogênio líquido promove um aumento considerável na fração volumétrica de martensita- ϵ , fato que pode ser explicado pela temperatura M_I da liga. Como a temperatura M_I da liga está abaixo da temperatura ambiente, a formação de martensita durante a têmpera ocorre devido às tensões provenientes do resfriamento rápido. Dessa forma, a posterior imersão em nitrogênio líquido é que acaba formando uma quantidade considerável, pois submete a liga a uma temperatura menor do que a temperatura M_I .

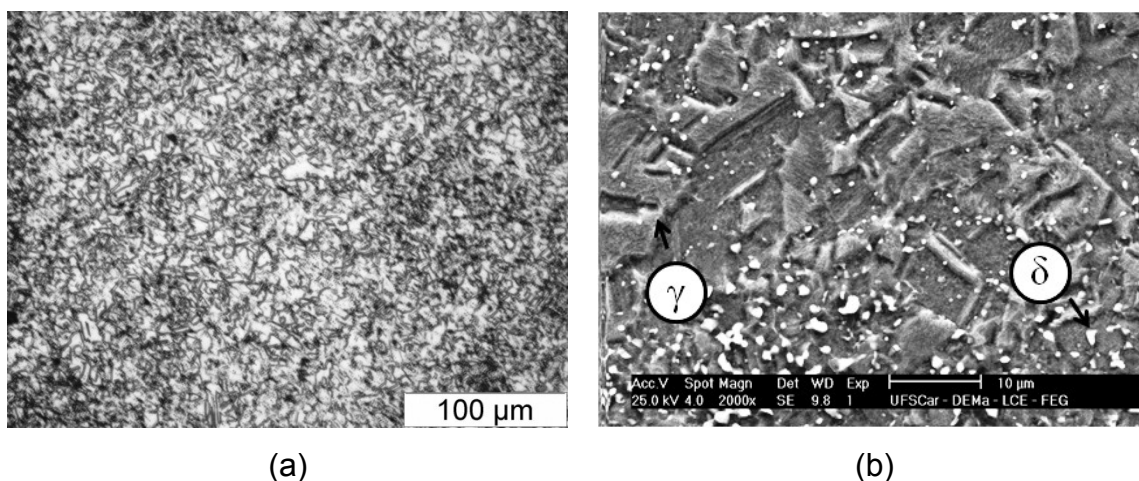


Figura 5.6 Microestrutura da liga C obtida por meio de MO e MEV: (a),(b) liga C como recebida; (c),(d) liga C solubilizada e temperada; (e),(f) liga C solubilizada, temperada e imersa em nitrogênio.

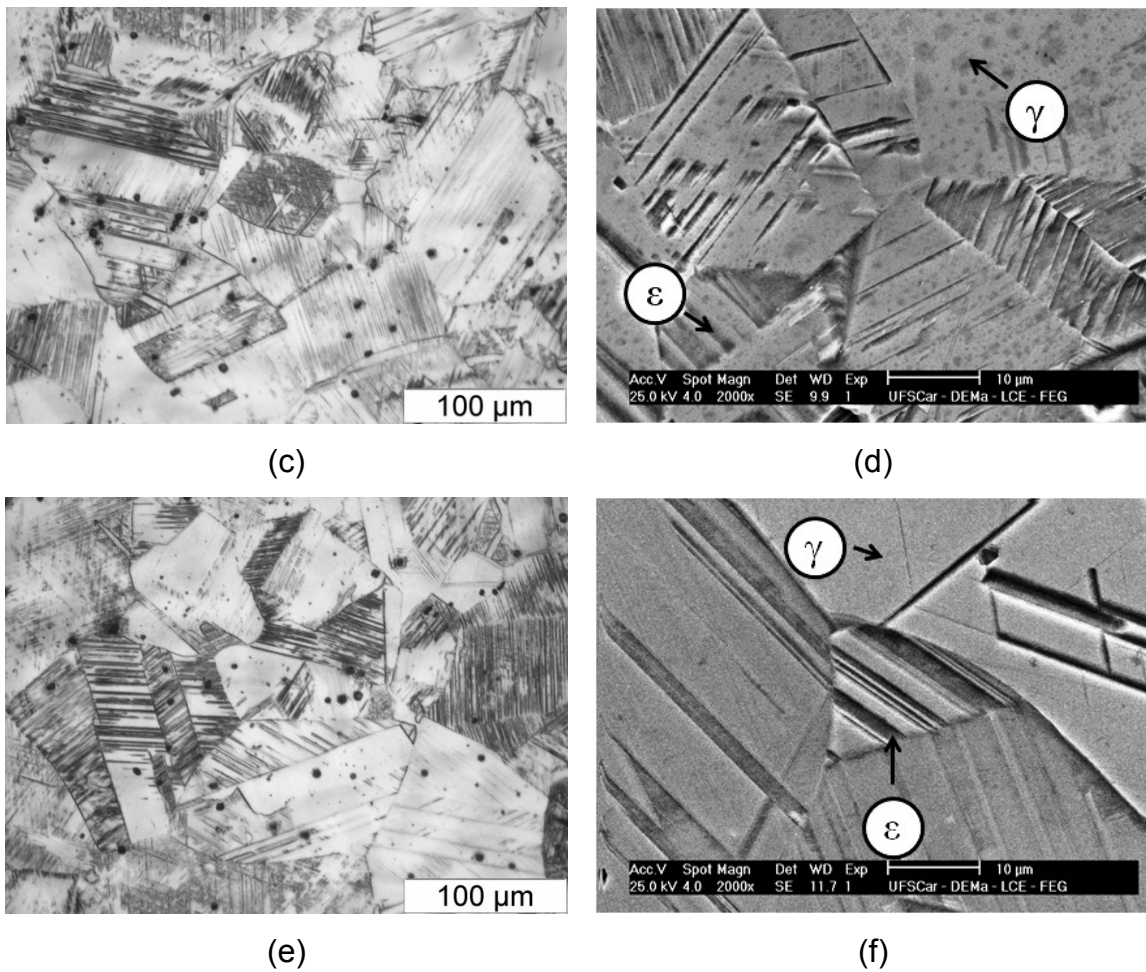


Figura 5.6 (continuação) Microestrutura da liga C obtida por meio de MO e MEV: (a),(b) liga C como recebida; (c),(d) liga C solubilizada e temperada; (e),(f) liga C solubilizada, temperada e imersa em nitrogênio.

Tabela 5.3 Composição química das fases presentes na microestrutura da liga C como recebida, obtida por EDS.

Elemento	Composição (%em peso)	
	matriz	ferrita- δ
Fe	54,32	52,48
Cr	13,27	13,83
Co	12,10	11,92
Mn	9,31	9,31
Si	4,91	6,25
Ni	6,10	6,20

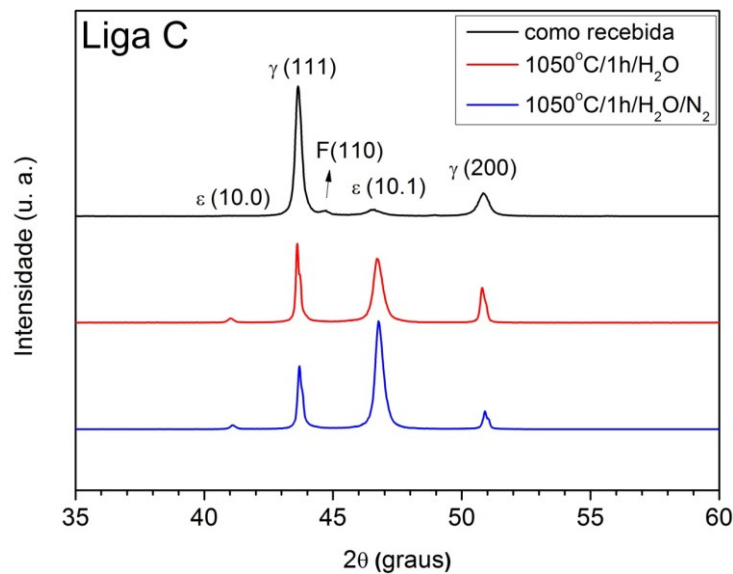


Figura 5.7 Difractogramas de raios X da liga C para as diferentes condições de tratamento térmico.

Tabela 5.4 Fração volumétrica de martensita- ϵ da liga C para as diferentes condições de tratamento térmico.

Condição	Fração volumétrica de martensita- ϵ (%)
como recebida*	4 ± 2
1050°C/1h/H ₂ O	31 ± 13
1050°C/1h/H ₂ O/N ₂	45 ± 19

*a presença de ferrita- δ foi desprezada durante o cálculo

5.3 Testes de microindentação

A Figura 5.8 apresenta, de forma esquemática, a variação microestrutural das ligas inoxidáveis com EMF em função do tratamento térmico.

A Tabela 5.5 apresenta os resultados de microindentação Vickers das ligas para as diferentes condições de tratamento térmico. Os dados da Tabela 5.5 são apresentados na Figura 5.9. Nota-se que os valores encontrados são semelhantes aos encontrados na literatura para aços austeníticos, cujos

valores estão entre 200-220 Vickers [51]. Também deve ser ressaltado que a medida de dureza por essa técnica não permite estimar a dureza de cada fase separadamente. Nascimento *et al.* [51], através da técnica de nanoindentação, demonstraram que a dureza da martensita- ϵ é 2,3 vezes maior do que a da fase austenítica.

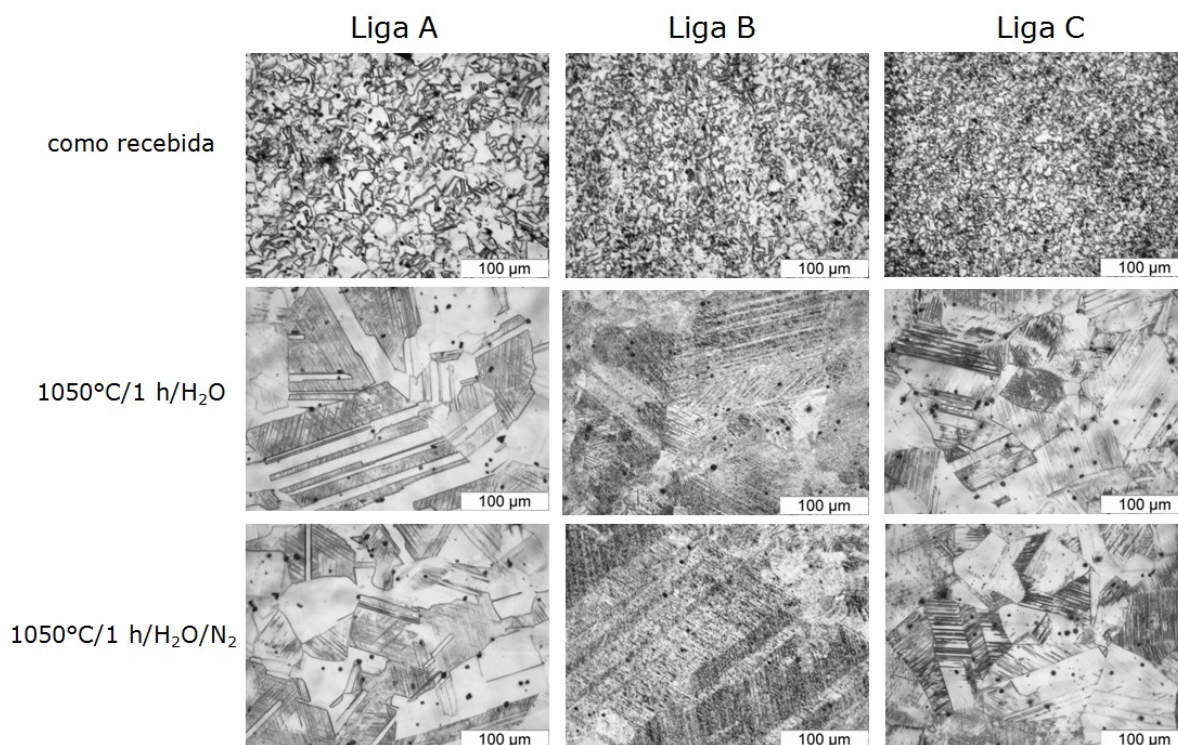


Figura 5.8 Variação microestrutural das ligas inoxidáveis com EMF para as diferentes condições de tratamento térmico.

Tabela 5.5 Dureza Vickers das ligas inoxidáveis com EMF para as diferentes condições de tratamento térmico.

Material	Dureza Vickers (HV)		
	como recebida	1050°C/1h/água	1050°C/1h/água/N ₂
Liga A	271 ± 14	222 ± 10	236 ± 7
Liga B	275 ± 9	242 ± 16	275 ± 6
Liga C	347 ± 26	224 ± 7	249 ± 8

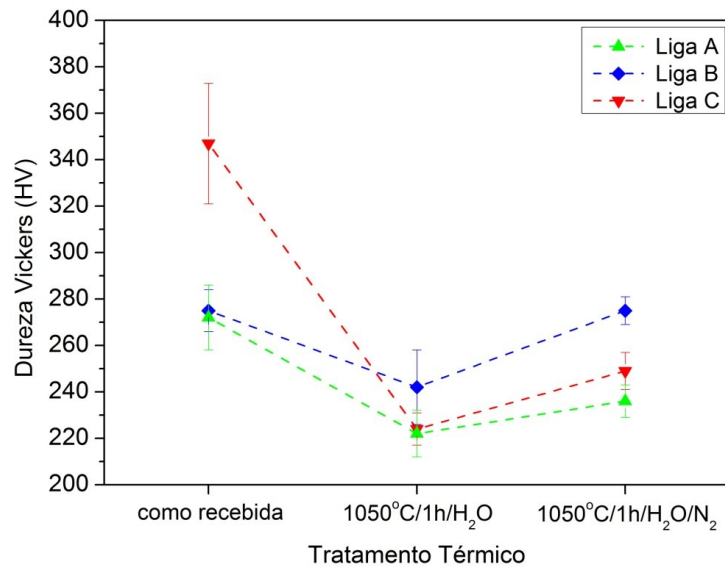


Figura 5.9 Variação da dureza das ligas inoxidáveis com EMF para as diferentes condições de tratamento térmico.

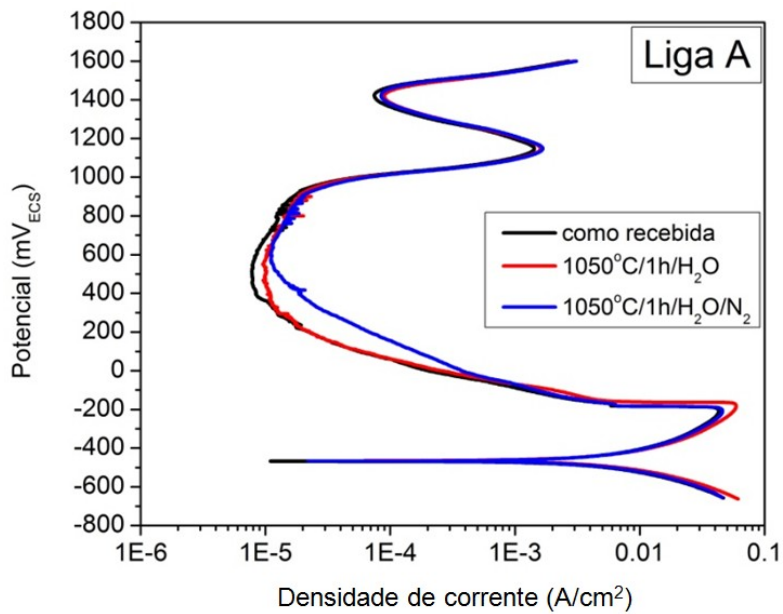
Quando se considera a dureza em função do tratamento térmico para uma mesma liga, inicialmente, nota-se uma queda que pode ser atribuída ao aumento do tamanho de grão e a maior facilidade de movimentação das discordâncias. Em seguida, observa-se um aumento de dureza que pode ser relacionado ao aumento da fração volumétrica de martensita. A elevada dureza apresentada pela liga C no estado como recebida está relacionada à sua microestrutura bastante refinada e aos contornos entre diferentes fases. A queda bastante acentuada na liga C na condição solubilizada e temperada está relacionada ao elevado aumento do tamanho de grão nesta liga durante o tratamento de solubilização, fato que parece estar associado à presença de Co [11].

5.4 Ensaios eletroquímicos

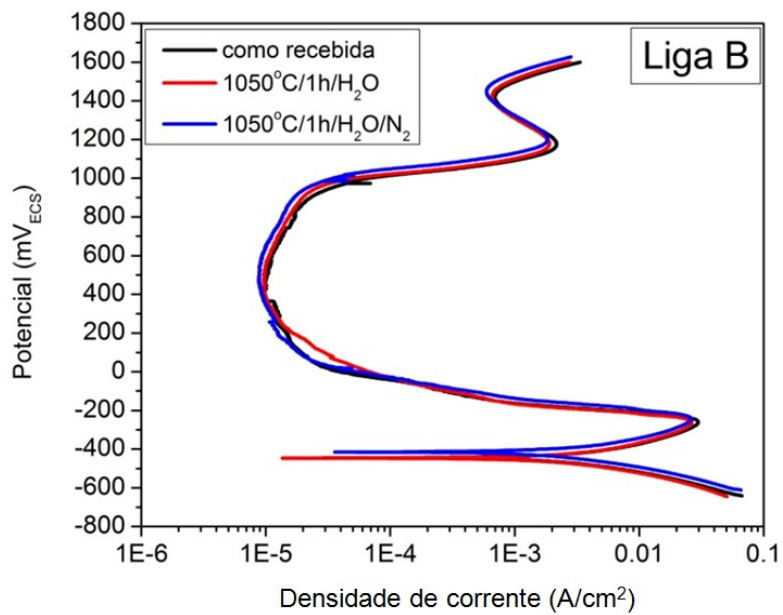
5.4.1 Ensaios eletroquímicos em solução de H₂SO₄ 0,5 M em função da microestrutura das ligas inoxidáveis com EMF

A Figura 5.10 apresenta as curvas de polarização em solução de H_2SO_4 0,5 M das ligas inoxidáveis com EMF para as diferentes condições de tratamento térmico. A Tabela 5.6 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização. Para uma dada liga com EMF, nota-se que a variação microestrutural tem um efeito muito sutil na resistência à corrosão em H_2SO_4 0,5 M, quando mensurada pelas técnicas de polarização potenciodinâmica e polarização linear. Embora a variação microestrutural promovida pelos diferentes tratamentos térmicos altere as propriedades mecânicas e a dureza das ligas inoxidáveis com EMF, como mostrado na Figura 5.9, a alteração do comportamento anódico e da taxa de corrosão em solução de H_2SO_4 0,5 M é praticamente insignificante. Conforme também observado por Maji *et al.*[36], esses resultados podem ser relacionados à ausência de difusão durante a transformação martensítica ($\gamma \rightarrow \epsilon$) e também à pequena diferença composicional existente entre as fases presentes na microestrutura (ferrita- δ e austenita) das ligas com EMF no estado como recebido.

Posteriormente, também foram feitas tentativas de estudar o efeito da variação microestrutural sobre a resistência à corrosão das ligas com EMF em solução de NaCl 3,5% por meio de ensaios de polarização potenciodinâmica. Entretanto, a pequena diferença existente, entre as curvas de polarização de uma dada liga, inviabilizou tais medidas, uma vez que as curvas apresentavam apenas pequenas variações no potencial de corrosão em função da variação microestrutural e que muitas vezes não se reproduziam. Dessa forma, optou-se por trabalhar apenas com os corpos de prova solubilizados e temperados e buscou-se caracterizar a resistência à corrosão das ligas com EMF.

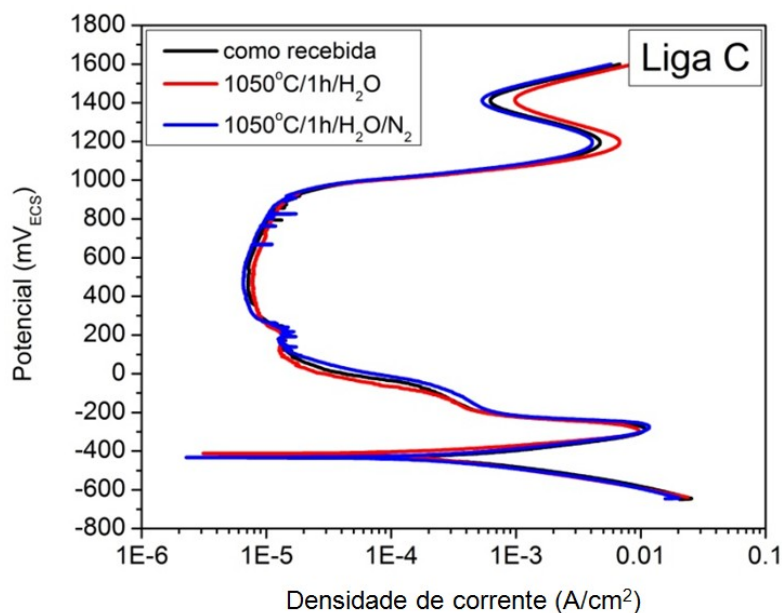


(a)



(b)

Figura 5.10 Curvas de polarização potenciodinâmica em H₂SO₄ 0,5 M para as ligas inoxidáveis com EMF para as diferentes condições de tratamento térmico. (a) Liga A; (b) liga B e (c) liga C.



(c)

Figura 5.10 (continuação) Curvas de polarização potenciodinâmica em H_2SO_4 0,5 M para as ligas inoxidáveis com EMF para as diferentes condições de tratamento térmico. (a) Liga A; (b) liga B e (c) liga C.

Tabela 5.6 Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização em solução de H_2SO_4 0,5 M das ligas inoxidáveis com EMF para as diferentes condições de tratamento térmico.

Material	Condição	E_{corr} (mV _{ECS})	E_{pp} (mV _{ECS})	i_{crit} (10^{-4} A/cm ²)	i_{pass} (10^{-6} A/cm ²)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)*
Liga A	como recebida	$-468,7 \pm 2,5$	$-191,93 \pm 3,7$	$509,1 \pm 29,3$	$8,6 \pm 0,8$	$7,9 \pm 0,6$
	1050°C/1h/H ₂ O	$-463,6 \pm 2,0$	$-187,9 \pm 7,2$	$548,1 \pm 15,8$	$9,0 \pm 1,1$	$6,6 \pm 0,3$
	1050°C/1h/H ₂ O/N ₂	$-464,6 \pm 3,6$	$-191,6 \pm 13,0$	$522,0 \pm 56,1$	$9,7 \pm 0,3$	$7,1 \pm 1,0$
Liga B	como recebida	$-447,7 \pm 2,4$	$-266,2 \pm 6,4$	$228,85 \pm 26,4$	$8,27 \pm 0,9$	$9,3 \pm 0,5$
	1050°C/1h/H ₂ O	$-444,8 \pm 0,5$	$-268,5 \pm 4,9$	$226,6 \pm 5,3$	$7,4 \pm 0,6$	$10,3 \pm 0,5$
	1050°C/1h/H ₂ O/N ₂	$-444,0 \pm 2,5$	$-270,3 \pm 1,4$	$204,9 \pm 38,9$	$7,83 \pm 1,27$	$11,6 \pm 2,1$
Liga C	como recebida	$-420,7 \pm 1,0$	$-284,03 \pm 7,0$	$83,4 \pm 7,6$	$6,2 \pm 0,6$	$97,0 \pm 3,7$
	1050°C/1h/H ₂ O	$-416,9 \pm 1,6$	$-297,5 \pm 0,6$	$76,0 \pm 2,1$	$5,7 \pm 0,3$	$103,2 \pm 6,1$
	1050°C/1h/H ₂ O/N ₂	$-419,1 \pm 5,1$	$-282,3 \pm 8,0$	$89,61 \pm 11,0$	$5,3 \pm 0,2$	$111,9 \pm 7,1$

*Os valores de R_p foram obtidos pelo método da polarização linear

5.4.2 Comparação das curvas polarização potenciodinâmica em solução de H_2SO_4 0,5 M

A Figura 5.11 apresenta uma comparação das curvas de polarização em solução de H_2SO_4 0,5 M do aço inoxidável AISI 304 e das ligas inoxidáveis com EMF solubilizadas a 1050°C por 1h e temperadas em água.

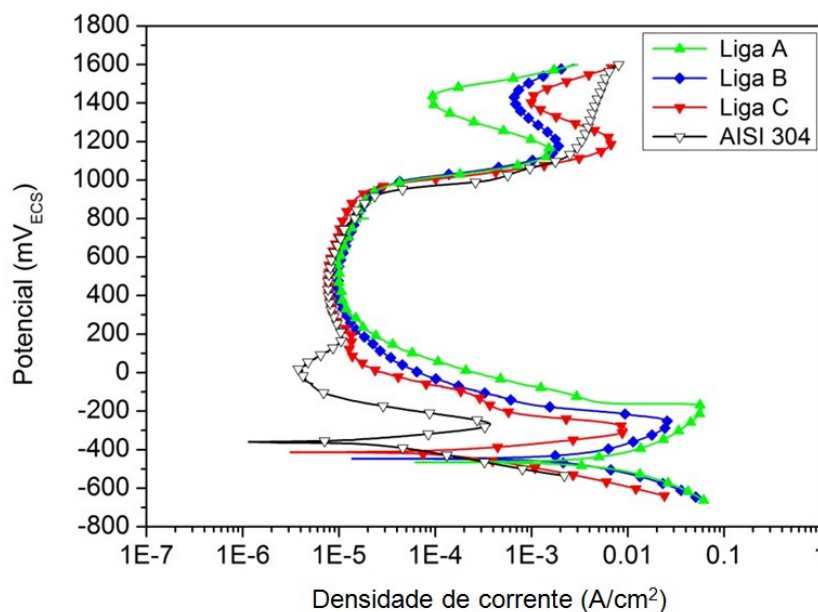
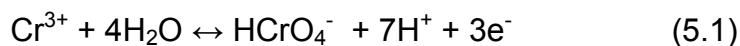


Figura 5.11 Curvas de polarização potenciodinâmica em H_2SO_4 0,5 M para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304.

Pela Figura 5.11, observa-se que as três ligas inoxidáveis com EMF apresentam curvas com regiões de transição ativo-passivo como o aço inoxidável AISI 304. No entanto, o comportamento anódico das ligas na região de dissolução ativa é notavelmente diferente, tanto em termos da densidade de corrente crítica para passivação (i_{crit}) como do potencial de passivação primário (E_{pp}), fato que pode ser atribuído à diferença de composição química. Além disso, nota-se que as curvas de ambos os tipos de materiais apresentam patamar passivo com densidade de corrente da ordem de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e potencial de transpassivação primária próximo de $950 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. O aumento de corrente na região transpassiva é devido à oxidação do cromo presente no filme passivo e à evolução de O_2 , cujos potenciais de equilíbrio são, respectivamente, 981 e

932 mV_{ECS} em solução de H₂SO₄ 0,5 M (pH = 0,92), conforme as equações (5.1) e (5.2) [52].



$$E_0 = 1108 - 137,9 \cdot \text{pH} \text{ (mV}_{\text{ECS}})$$



$$E_0 = 986 - 59,1 \cdot \text{pH} \text{ (mV}_{\text{ECS}})$$

Pela Figura 5.11, também nota-se que a passivação secundária depende da composição da liga, com os menores valores de potencial e de pico de corrente para a liga A. A diminuição de corrente na região de passivação secundária é provocada por uma forte adsorção de oxigênio e/ou pela redeposição de um óxido com valência mais elevada sobre o eletrodo [53].

A Tabela 5.7 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização. Pode-se notar que as três ligas inoxidáveis com EMF apresentam valores de E_{corr} menores do que -416,9 mV_{ECS}. Isto indica que essas ligas são mais ativas do que o aço inoxidável AISI 304 que apresenta um valor de E_{corr} igual a -356,5 mV_{ECS}. Nota-se também que os valores de i_{crit} das ligas são maiores que o do aço inoxidável AISI 304 ($3,5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$), indicando uma maior dificuldade de formação do filme passivo quando comparada ao aço inoxidável AISI 304. Este fato pode ser explicado pelo menor teor de cromo nesses materiais [54,55]. Por outro lado, apesar da maior dificuldade de formação do filme passivo e da menor faixa de passivação das ligas inoxidáveis com EMF, os valores de densidade de corrente passiva (i_{pass}) das ligas com EMF são da mesma ordem de grandeza dos valores de i_{pass} do aço inoxidável AISI 304, indicando que a proteção do filme passivo formado é semelhante à do aço inoxidável AISI 304. Deve ser ressaltado que a proteção dos filmes passivos das ligas com EMF é bastante elevada quando se considera o baixo teor de Cr (9-13% em peso) nesses materiais em comparação com o aço inoxidável AISI 304 (19,28 % Cr em peso). Este fato tem sido relacionado à incorporação de Si no filme passivo [36,56]. No entanto,

a presença de Si no filme passivo das ligas inoxidáveis com EMF ainda não foi confirmada experimentalmente.

Tabela 5.7 Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização em solução de H₂SO₄ 0,5 M.

Material	E_{corr} (mV _{ECS})	β_a (mV _{ECS})	$ \beta_c $ (mV _{ECS})	E_{pp} (mV _{ECS})	i_{crit} (10 ⁻⁴ A/cm ²)	i_{pass} (10 ⁻⁶ A/cm ²)
Liga A	-463,6 ± 2,0	162,2 ± 7,9	144,7 ± 4,6	-187,9 ± 7,2	548,1 ± 15,8	9,0 ± 1,1
Liga B	-444,8 ± 0,5	108,2 ± 2,9	151,7 ± 3,8	-268,5 ± 4,9	226,6 ± 5,3	7,4 ± 0,6
Liga C	-416,9 ± 1,6	53,9 ± 1,2	95,5 ± 0,7	-297,5 ± 0,6	76,0 ± 2,1	5,7 ± 0,3
AISI 304	-356,5 ± 1,6	62,2 ± 3,7	90,1 ± 4,1	-265,6 ± 2,4	3,5 ± 0,2	3,0 ± 0,5

Os dados de i_{crit} e i_{pass} da Tabela 5.7 são apresentados na forma de gráfico na Figura 5.12. Nota-se que, entre as ligas inoxidáveis com EMF, os valores de i_{crit} e i_{pass} diminuem da liga A para B e da liga B para C. A liga A que contém o menor teor de Cr e maior teor de Mn apresenta os maiores valores de i_{crit} (548,1 x 10⁻⁴ A/cm²) e i_{pass} (9,0 x 10⁻⁶ A/cm²); já a liga C que contém o maior teor de Cr e menor teor de Mn apresenta os menores valores i_{crit} (76,0 x 10⁻⁴ A/cm²) e i_{pass} (5,7 x 10⁻⁶ A/cm²). Esses resultados são compatíveis com os publicados por Sö derberg *et al.* [33] e indicam que os teores de Cr e Mn têm grande influência na resistência à corrosão dessas ligas.

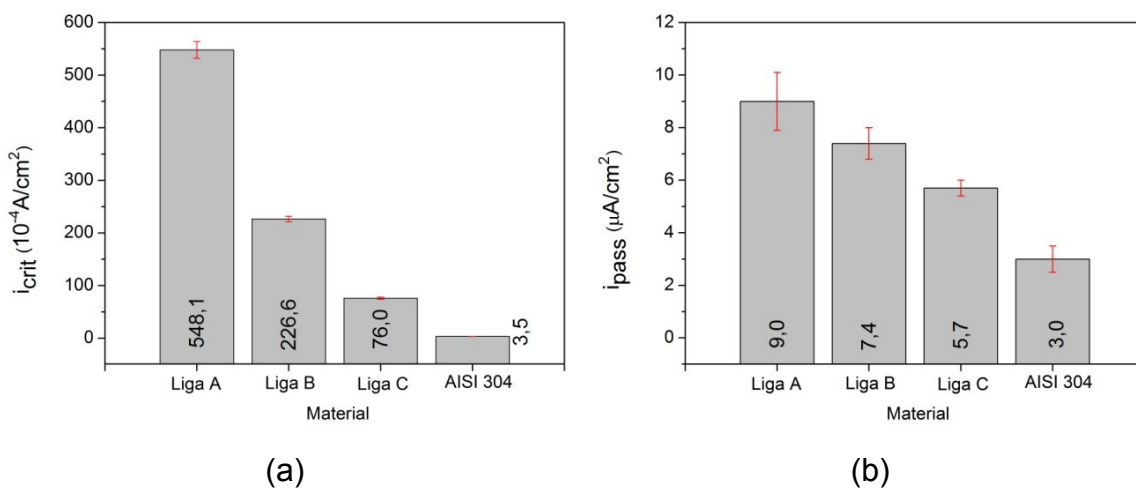
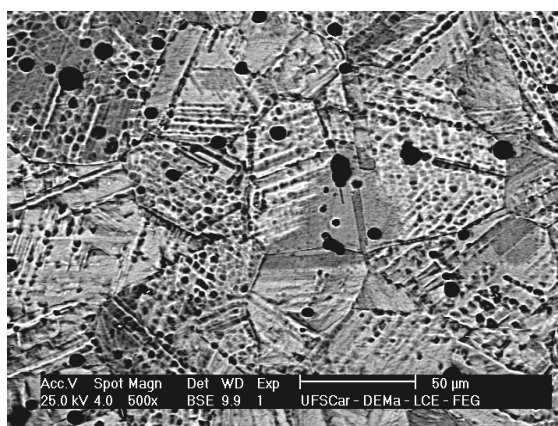
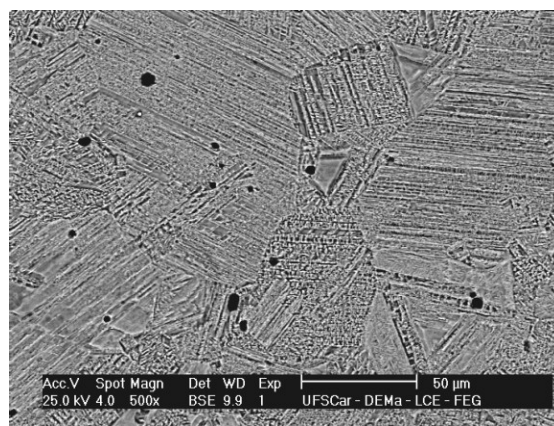


Figura 5.12 Densidades de corrente crítica e passiva em solução de H₂SO₄ 0,5M para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304.

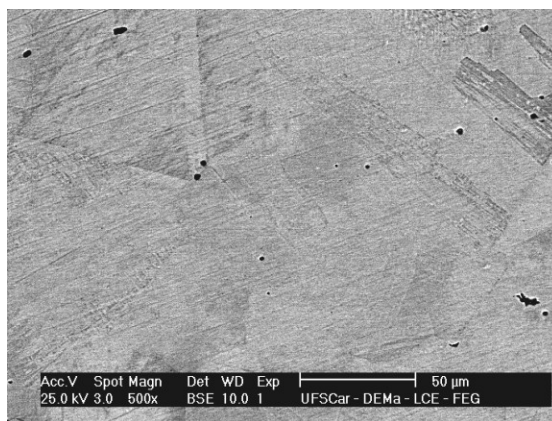
Após os ensaios de polarização potenciodinâmica foram feitas imagens de MEV para observar a microestrutura das ligas, as quais são apresentadas na Figura 5.13. Observa-se um ataque generalizado em todas as ligas, entretanto, a liga A apresenta o ataque mais severo, com uma corrosão intensa claramente identificada tanto nos grãos de austenita como nos blocos de placas de martensita- ϵ . As ligas B e C apresentam um ataque menos pronunciado.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.13 Imagens de MEV da microestrutura da ligas inoxidáveis com EMF após ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de H_2SO_4 0,5 M até 1600 mV_{ECS}: (a) liga A, (b) liga B e (c) liga C.

5.4.3 Polarização linear em solução de H₂SO₄ 0,5 M

A Tabela 5.8 apresenta os valores de resistência de polarização (R_p), de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e da taxa de corrosão (TC_{mpy}), obtidos a partir das curvas de polarização linear em solução de H₂SO₄ 0,5 M para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304. Os dados de TC_{mpy} da Tabela 5.8 são apresentados na forma de gráfico na Figura 5.14.

Tabela 5.8 Valores de resistência de polarização, de densidade de corrente de corrosão e da taxa de corrosão, obtidos pelo método da polarização linear em solução de H₂SO₄ 0,5 M.

Material	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} (A/cm^2)	TC_{mpy} (mpy)
Liga A	$6,6 \pm 0,3$	$(5,03 \pm 0,25) \times 10^{-3}$	$1993,5 \pm 99,7$
Liga B	$10,3 \pm 0,5$	$(2,56 \pm 0,13) \times 10^{-3}$	$1048,3 \pm 51,5$
Liga C	$103,2 \pm 6,1$	$(1,45 \pm 0,08) \times 10^{-4}$	$98,0 \pm 3,1$
AISI 304	$6084,2 \pm 452,7$	$(2,63 \pm 0,20) \times 10^{-6}$	$1,0 \pm 0,1$

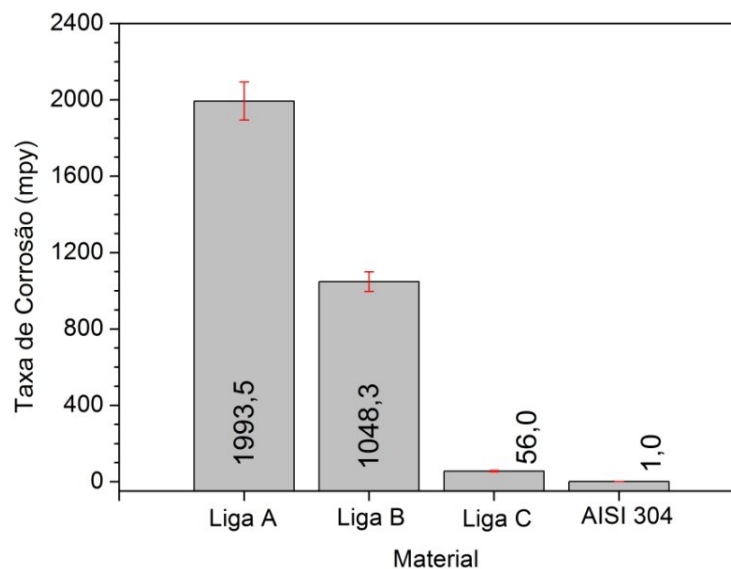


Figura 5.14 Taxa de corrosão em solução de H₂SO₄ 0,5M para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304.

Os valores de R_p para ligas com EMF são muito menores do que os do aço inoxidável AISI 304, o que reflete a baixa resistência à corrosão dessas ligas em H_2SO_4 0,5 M, como reportado por Maji *et al.* [36]. Nota-se também que os valores de i_{corr} para as ligas com EMF são 2-3 ordens de grandeza maiores do que a do aço AISI 304, fato que resulta em uma TC_{mpy} bastante elevada.

Pela Tabela 5.8, observa-se que as variações da i_{corr} e TC_{mpy} seguem a mesma tendência das mudanças de densidade de corrente nas regiões ativa e passiva das curvas de polarização, com o aço inoxidável AISI 304 apresentando os menores valores. Nota-se também que, entre as ligas inoxidáveis com EMF, a TC_{mpy} diminui da liga A ($TC_{mpy} = 1993,5$ mpy) para B e da liga B ($TC_{mpy} = 1048,3$ mpy) para C ($TC_{mpy} = 56,0$ mpy).

5.4.4 Curvas de decaimento de potencial em solução de H_2SO_4 0,5 M

Para investigar a estabilidade do filme passivo crescido anodicamente, o tempo (T_d) necessário para a queda do potencial do estado passivo para o ativo nas ligas foi medido e comparado com o do aço inoxidável AISI 304. De acordo com Zhang *et al.* [57], o T_d é um parâmetro que indica o tempo de dissolução do filme passivo formado, podendo ser considerado como um parâmetro relacionado com a estabilidade do filme.

A Figura 5.15 mostra a curva de decaimento de potencial (em condições de circuito aberto) das ligas com EMF e aço inoxidável AISI 304 em função do tempo. As curvas podem ser divididas em três regiões: 1) uma região com uma queda rápida de potencial devido ao descarregamento da dupla camada elétrica, 2) uma região que mostra uma diminuição quase linear, em que uma pequena variação de potencial ao longo do tempo é visível, e 3) uma queda repentina no potencial para o valor de E_{corr} . Entre as regiões 2 e 3, é possível obter o potencial Flade (E_F) [58]. Este potencial caracteriza a dissolução do filme passivo que foi previamente crescido. As setas na Figura 5.14 indicam o E_F , bem como o T_d . A Tabela 5.9 apresenta o T_d para as ligas com EMF e aço

inoxidável AISI 304. Nota-se que os valores de T_d das ligas com EMF são quase 10 vezes menores do que o do aço AISI 304, indicando que o filme passivo crescido anodicamente sobre essas ligas possui baixa estabilidade. Entre as ligas com EMF, a liga C exibiu o maior valor de T_d (347 s), seguida pela liga B (211 s) e A (143 s).

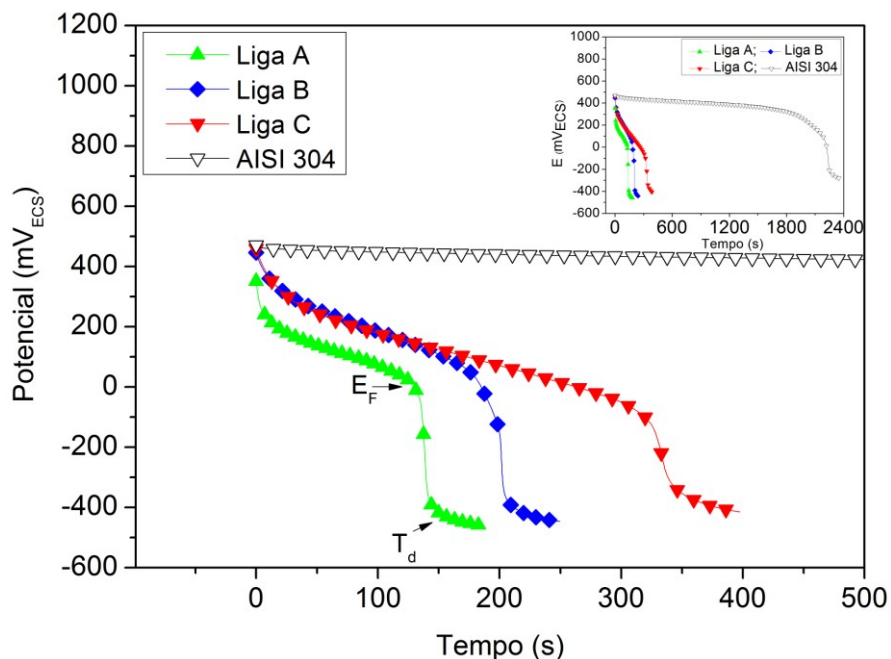


Figura 5.15 Curvas de decaimento de potencial das ligas com EMF e aço inoxidável AISI 304 em função do tempo, após crescimento potencioestático do filme passivo a $500\text{mV}_{\text{ECS}}$ em solução de H_2SO_4 0,5M.

Tabela 5.9 Tempo de decaimento de potencial das ligas com EMF e aço inoxidável AISI 304.

Material	Tempo de decaimento de potencial (s)
Liga A	143 ± 21
Liga B	211 ± 17
Liga C	347 ± 19
AISI 304	2111 ± 98

5.4.5 Impedância eletroquímica em H₂SO₄ 0,5 M

Os diagramas de impedância eletroquímica em solução de H₂SO₄ 0,5 M para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304 foram analisados com base nos circuitos equivalentes apresentados na Figura 5.16.

De acordo com a literatura [59,60], o circuito mais simples que ajusta bem os resultados experimentais, isto é, que possui uma qualidade de ajuste com χ^2 da ordem de 10^{-3} ou menor, e cujos elementos possuem significado físico deve ser utilizado. Nesse sentido, foram testados vários circuitos equivalentes propostos pela literatura para ajuste dos dados experimentais [61-64]. Com exceção do aço inoxidável AISI 304, o circuito mais simples, composto por uma associação de um resistor (R_1) e um elemento de fase constante (CPE_1), em série com um resistor (R_e) que representa a resistência do eletrólito forneceu os melhores ajustes ($\chi^2 \approx 10^{-4}$) e foi escolhido para as medidas realizadas no potencial de corrosão (E_{corr}) [Figura 5.16 (a)]. Como as ligas com EMF encontram-se no estado ativo, R_1 e CPE_1 representam a resistência de transferência de carga e a capacitância da dupla camada elétrica, respectivamente. O uso de um CPE ao invés de um capacitor ideal foi necessário devido à dispersão de frequência provocada por heterogeneidades na superfície dos eletrodos (rugosidade superficial e porosidade) ou outras fontes de distribuição de corrente não uniforme [65].

A impedância do elemento de fase constante, Z_{CPE} , é definida por:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q \cdot (j\omega)^n} \quad (5.3)$$

em que Q é um parâmetro relacionado com a capacitância interfacial; j é a corrente; ω é a frequência e n é um parâmetro ajustável que está entre 0,5 e 1. Quando $n = 1$, o CPE descreve um capacitor ideal. Para $0,5 < n < 1$, o CPE descreve uma distribuição de tempos de relaxação dielétrica no domínio de frequência, e quando $n = 0,5$, o CPE representa uma impedância de Warburg com um caráter difusional [66-68].

No caso do aço inoxidável AISI 304 no E_{corr} e nas demais medidas a 500 mV_{ECS} após o crescimento potencioestático do filme, os materiais se encontram no estado passivo. É sabido que o filme passivo sobre os aços inoxidáveis tem uma estrutura dúplex, com uma camada mais interna composta principalmente por óxidos de Cr e outra mais externa formada principalmente por óxidos e hidróxidos de Fe [69-71]. Dessa forma, foram buscados outros circuitos que não só ajustassem bem os dados experimentais, mas que também levassem em conta a estrutura de duas camadas do filme passivo. O circuito que forneceu os melhores ajustes ($\chi^2 \leq 10^{-3}$) e valores de capacitância mais condizentes com a espessura do filme está ilustrado na Figura 5.16 (b), que apresenta um esquema associando a estrutura dúplex do filme passivo com o circuito equivalente utilizado. A combinação $R_1//\text{CPE1}$ representa as propriedades da interface eletrólito/camada externa e a combinação $R_2//C_2$ representa as propriedades da camada mais interna [62].

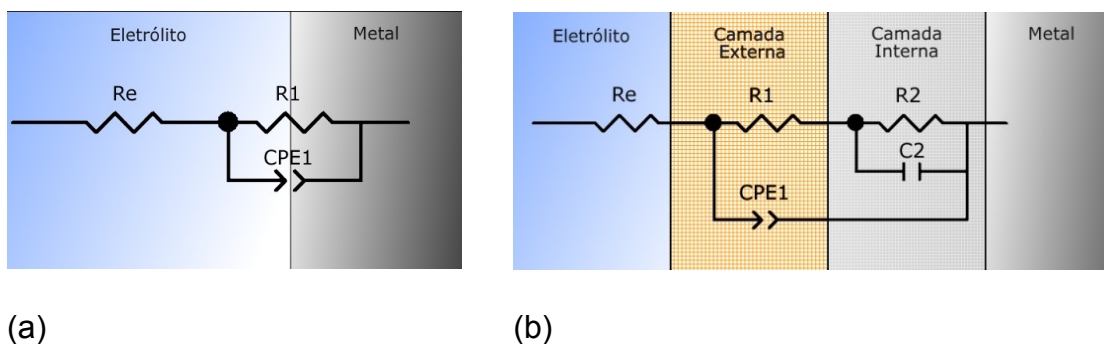


Figura 5.16 Vista esquemática dos circuitos equivalentes utilizados no ajuste dos diagramas de impedância (a) para as ligas no estado ativo e (b) passivo [61-64].

As Figuras 5.17 a 5.24 mostram os diagramas de impedância eletroquímica em solução de H_2SO_4 0,5 M para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304 obtidos no E_{corr} e em 500 mV_{ECS} após o crescimento do filme passivo por 1 hora. Nesses diagramas também são apresentadas os ajustes obtidos através dos circuitos equivalentes apresentados na Figura 5.16.

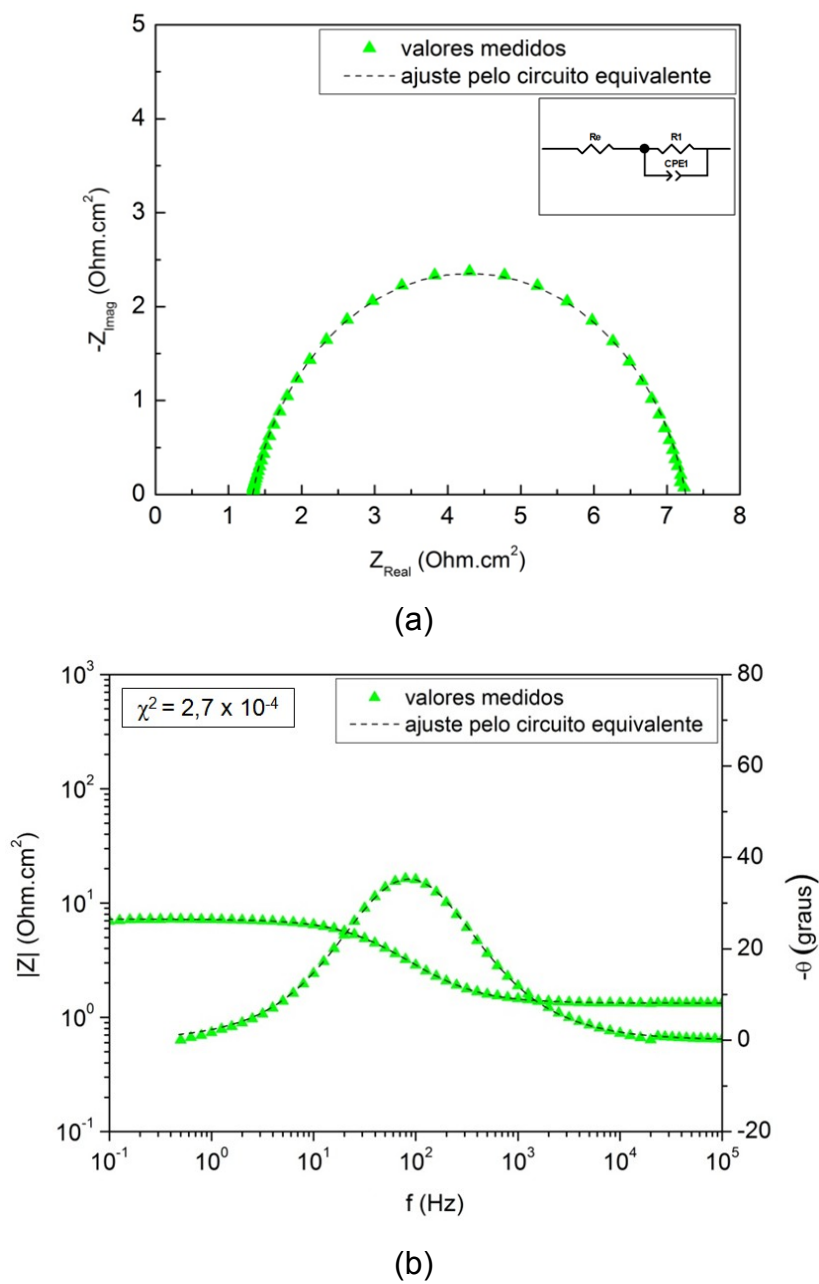
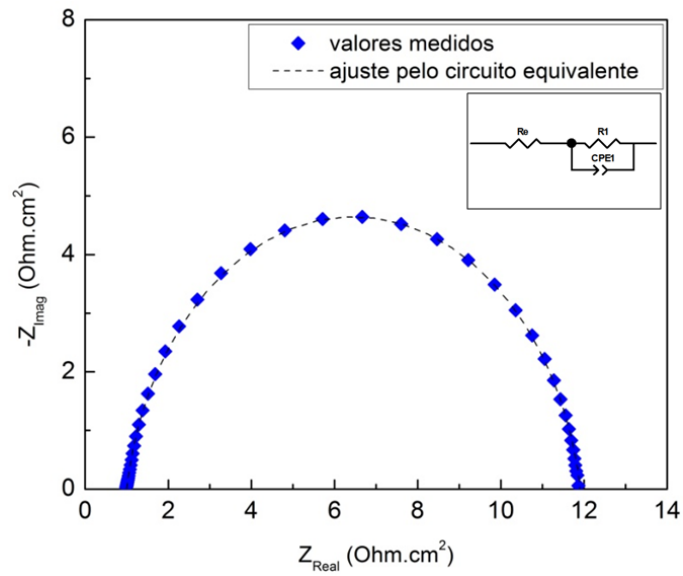
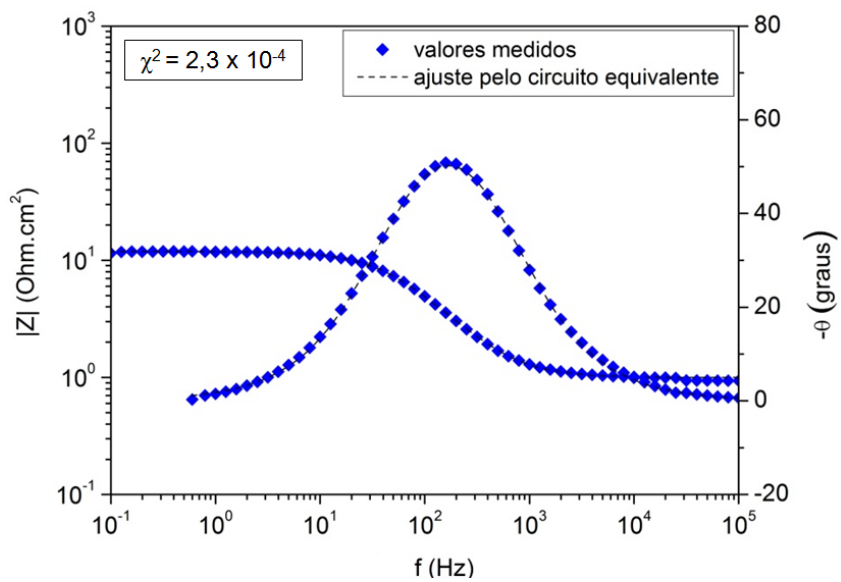


Figura 5.17(a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para a liga A no E_{corr} .



(a)



(b)

Figura 5.18 (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para a liga B no E_{corr} .

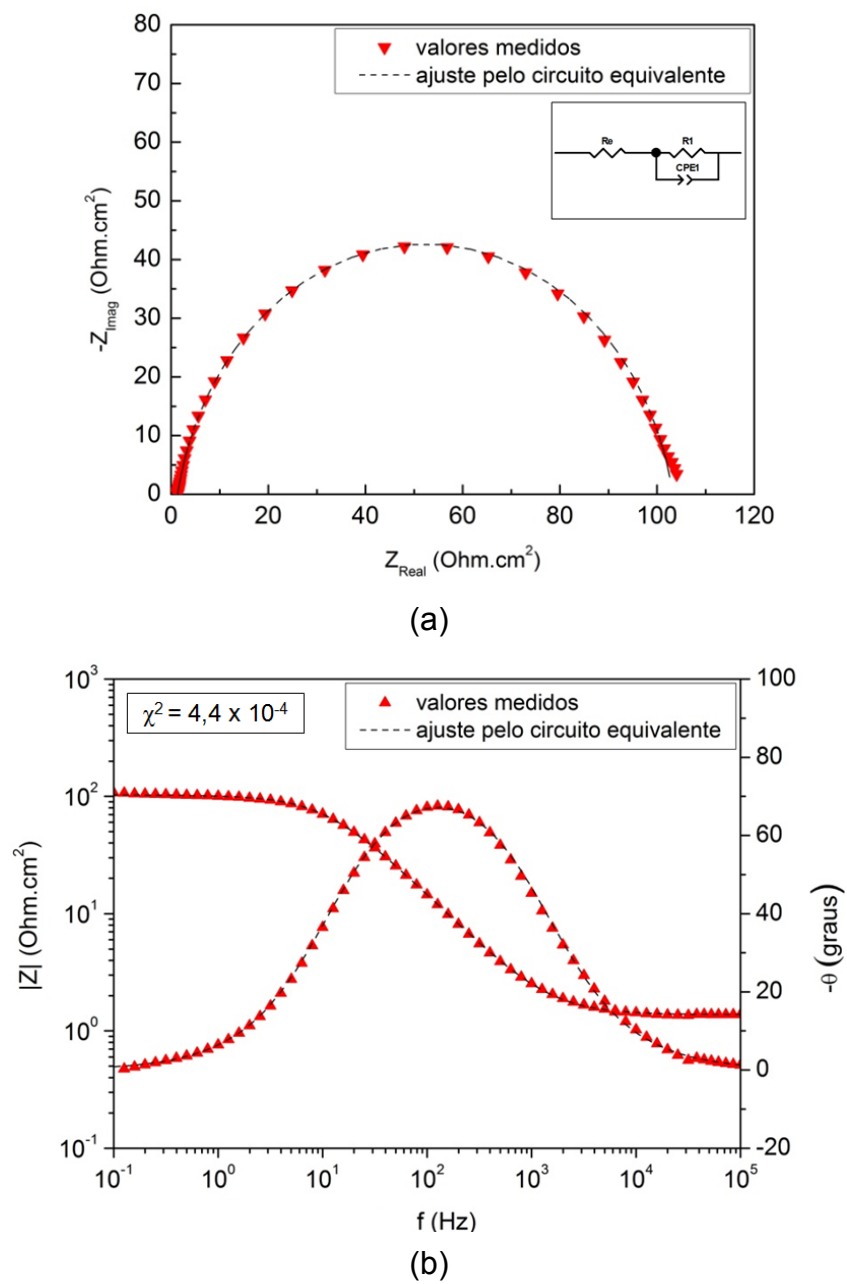
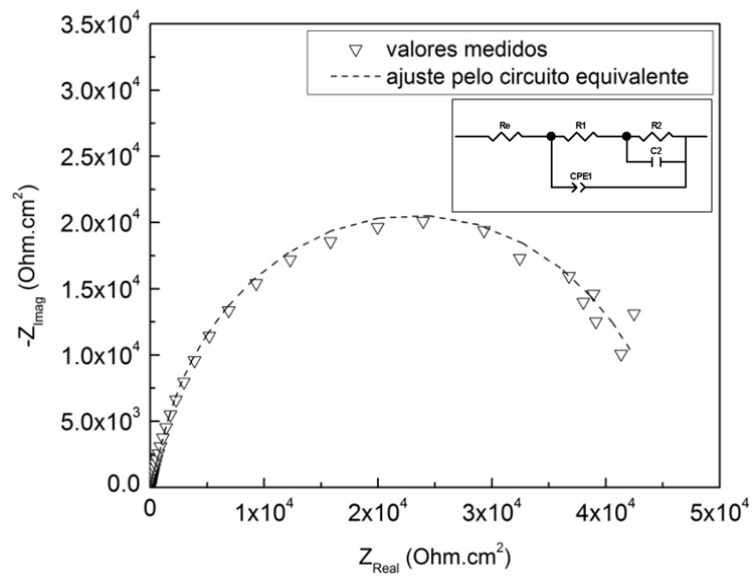
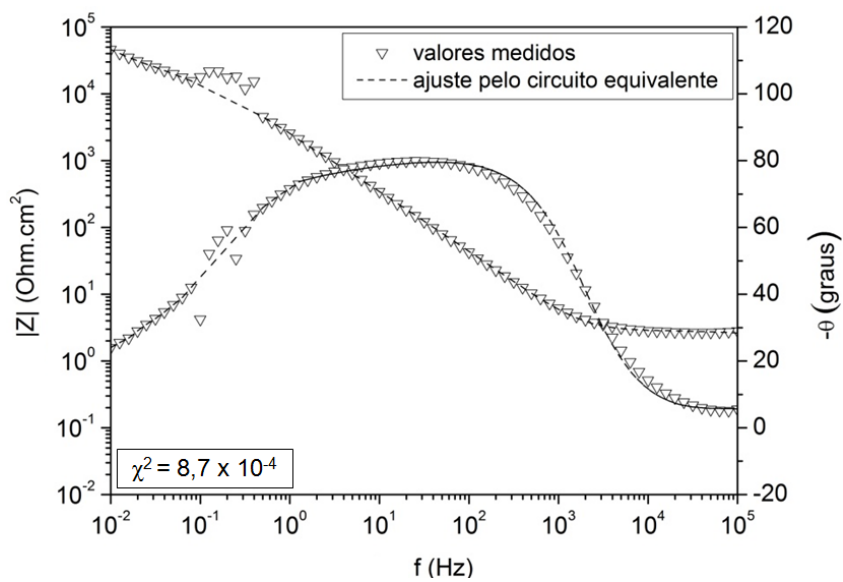


Figura 5.19 (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para a liga C no E_{corr} .



(a)



(b)

Figura 5.20 (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para o aço inoxidável AISI 304 no E_{corr} .

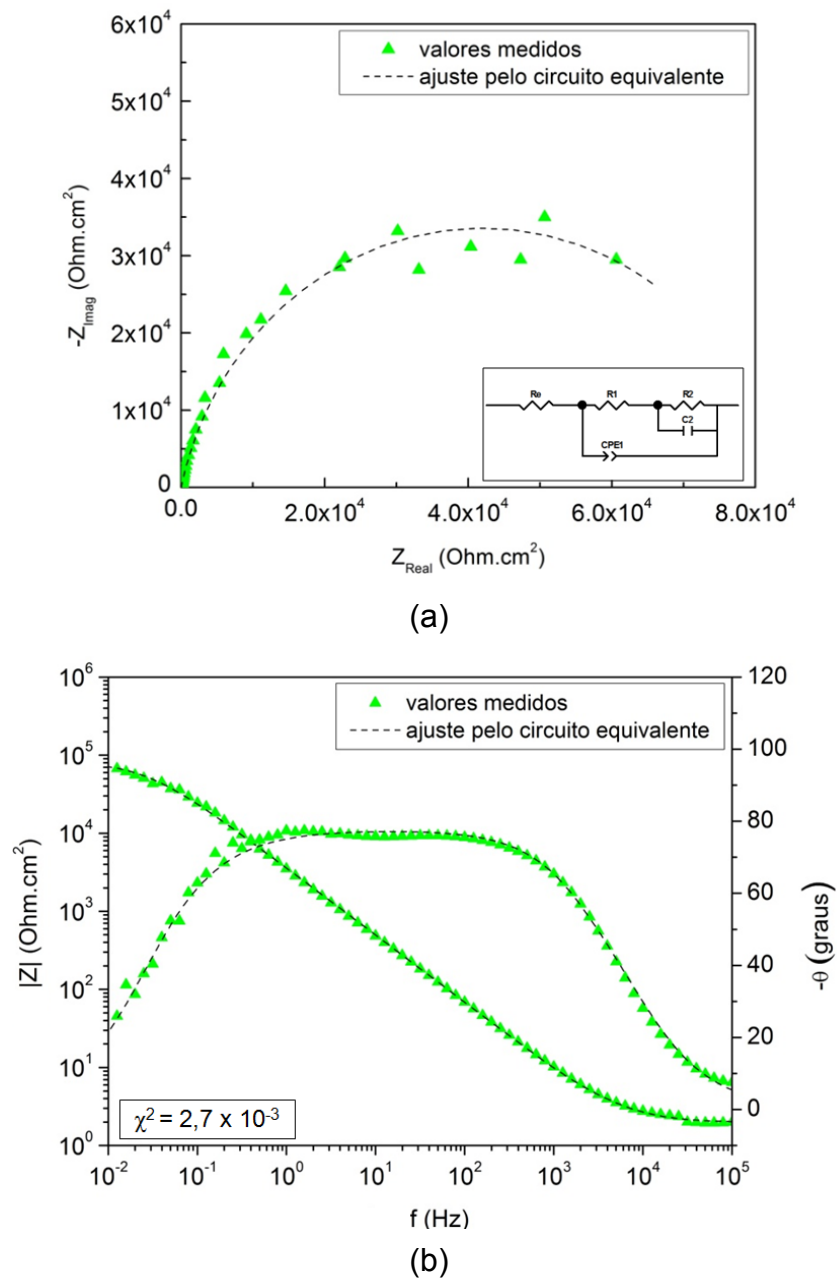


Figura 5.21 (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para a liga A após crescimento do filme passivo a $500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ por 1 hora.

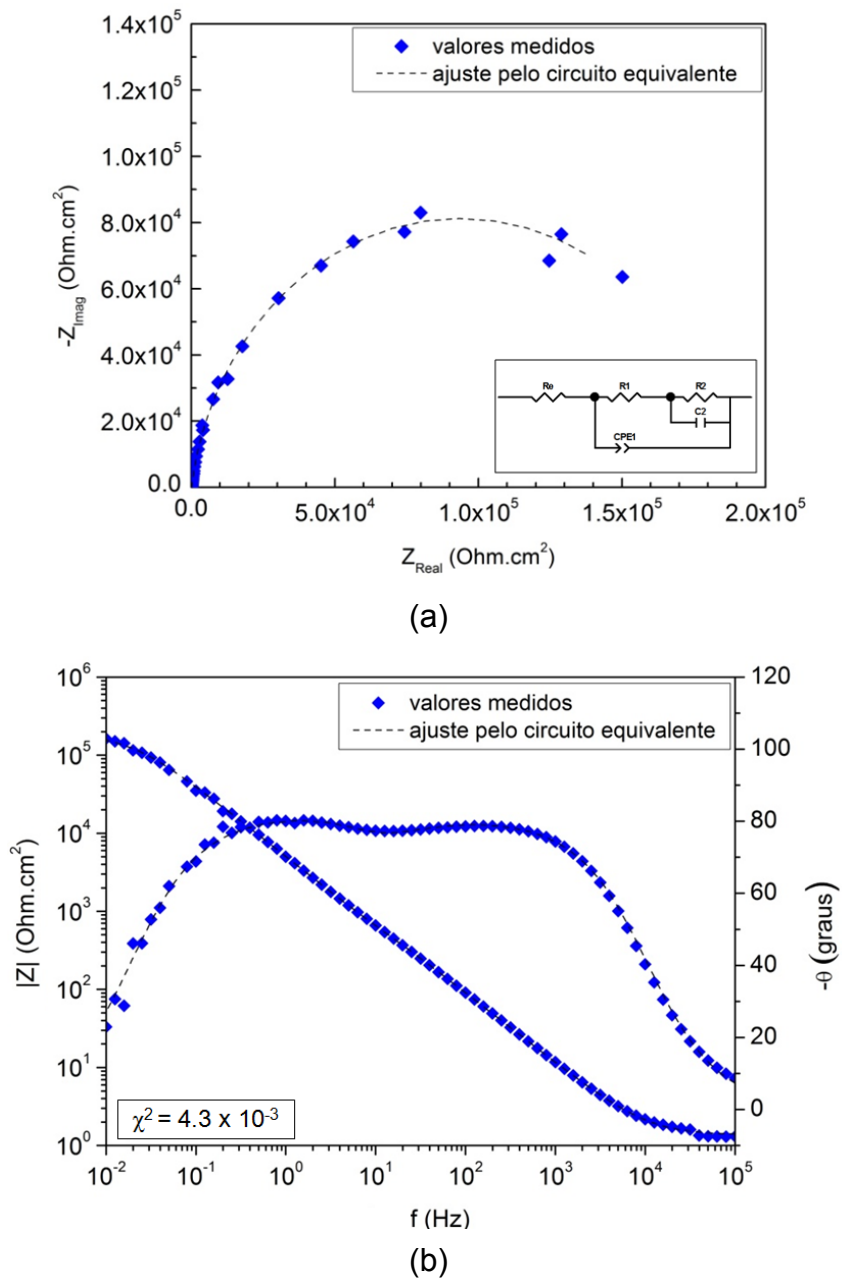
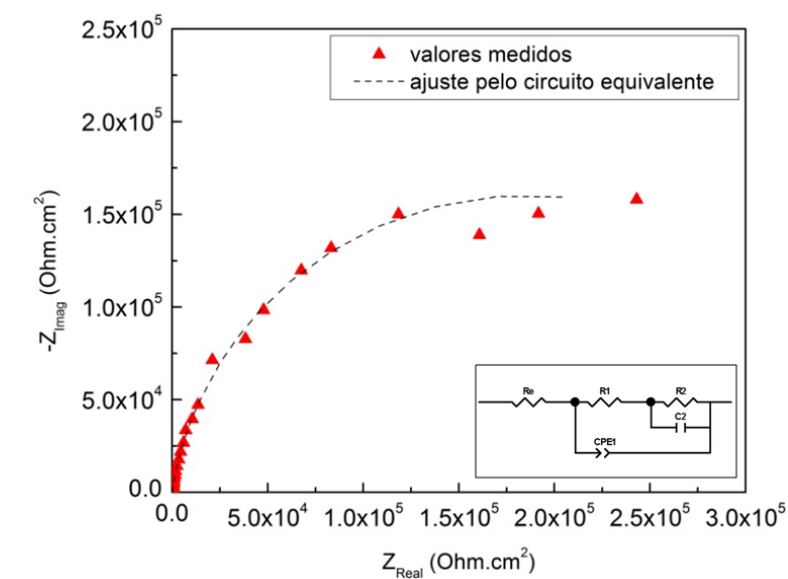
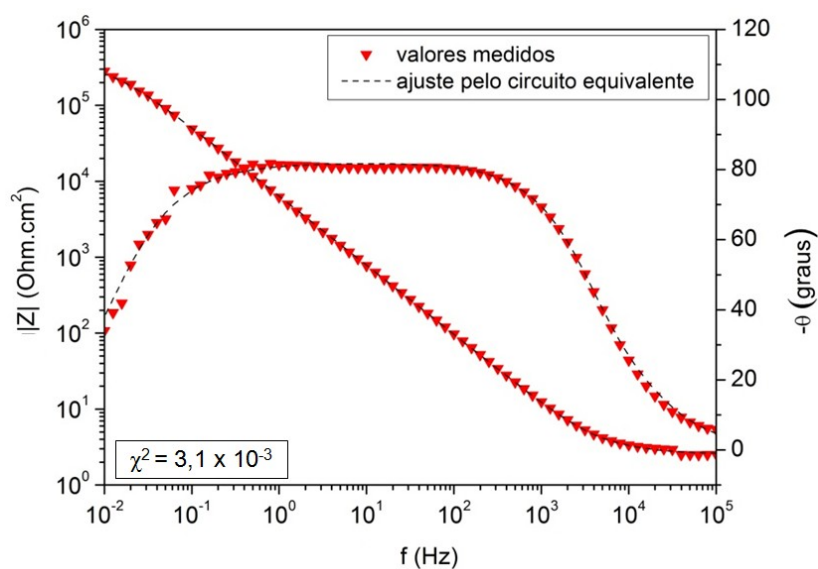


Figura 5.22 (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para a liga B após crescimento do filme passivo a $500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ por 1 hora.



(a)



(b)

Figura 5.23 (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para a liga C após crescimento do filme passivo a $500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ por 1 hora.

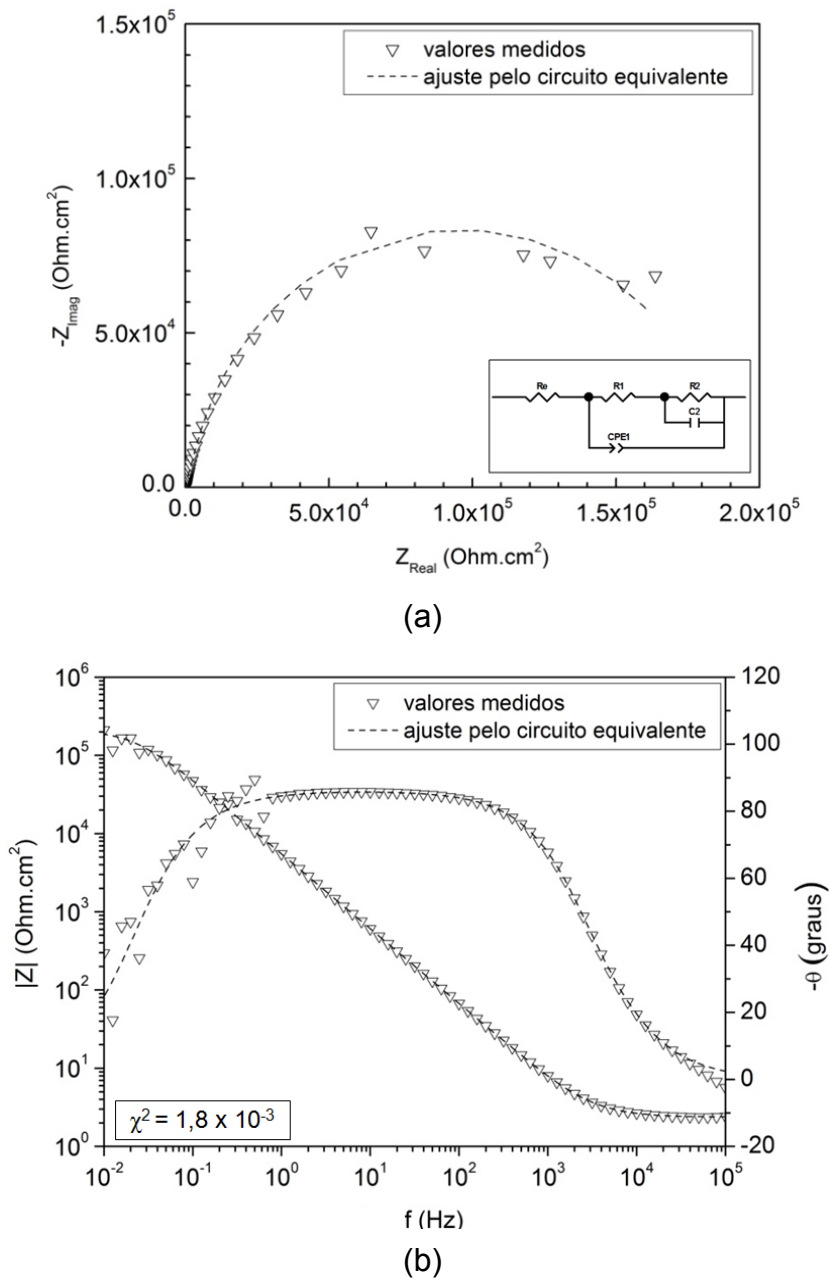


Figura 5.24 (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para o aço inoxidável AISI 304 após crescimento do filme passivo a $500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ por 1 hora.

As Figuras 5.25 e 5.26 apresentam os diagramas de impedância para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304. A análise dos diagramas revela que no E_{corr} as ligas inoxidáveis apresentam arcos capacitivos de pequeno diâmetro, máximos de ângulo de fase ($-\theta$) muito pequenos, e valores absolutos de impedância ($|Z|$) muito baixos nas baixas frequências, indicando

que as ligas possuem baixa resistência à corrosão quando comparadas com o aço inoxidável AISI 304. Por outro lado, as ligas apresentam comportamento essencialmente capacitivo a 500 mV_{ECS}, com ângulos de fase (- θ) próximos a 80° e valores absolutos de impedância elevados em quase todo o intervalo de frequências investigado, indicando que os filmes passivos formados anodicamente oferecem elevada proteção contra a corrosão. A elevada resposta de impedância é devido às propriedades resistivo-capacitivas da camada passiva de óxido sobre as ligas.

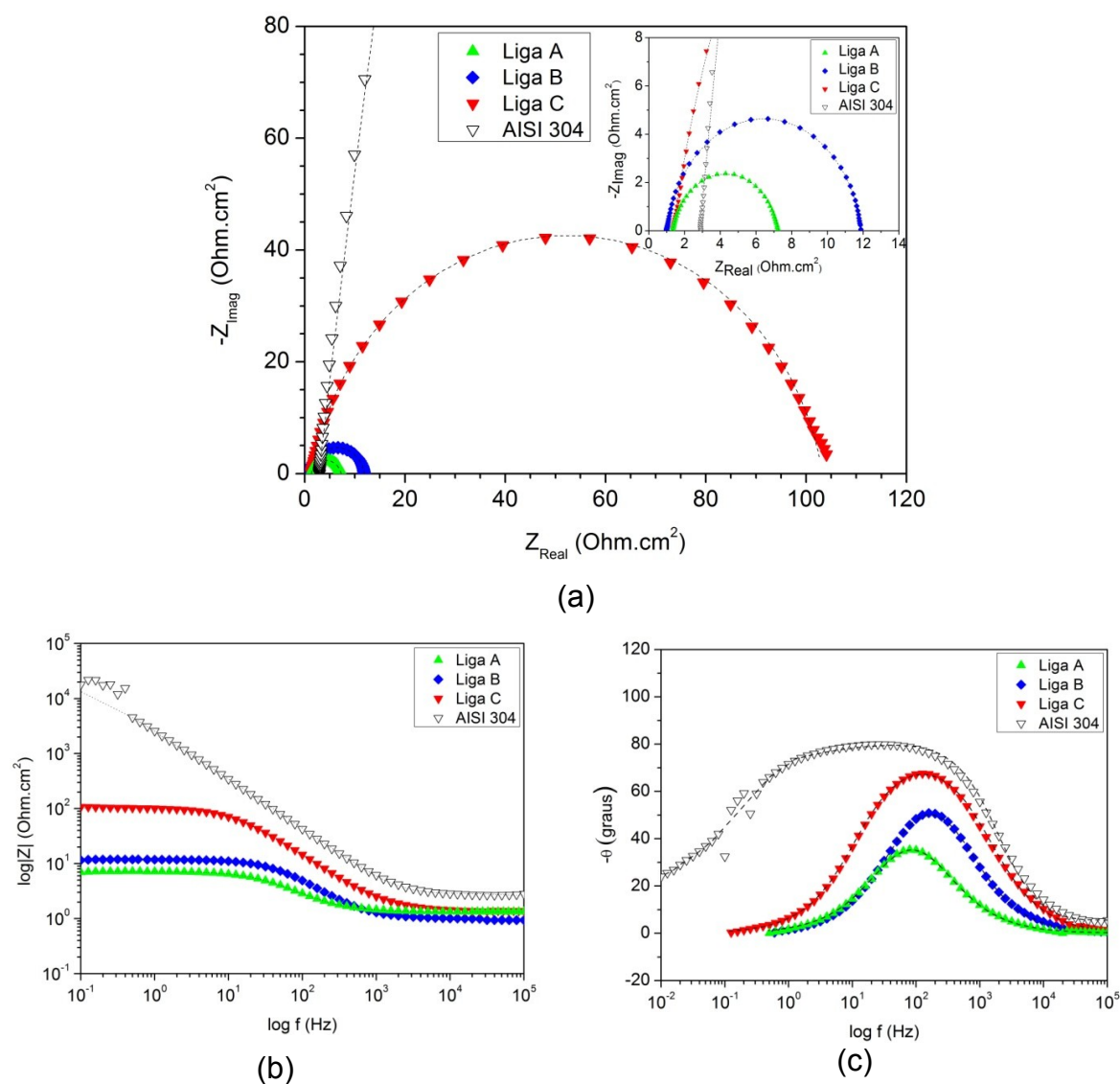


Figura 5.25 (a) Diagramas de Nyquist e (b, c) de Bode em solução de H_2SO_4 0,5 M para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304 no E_{corr} .

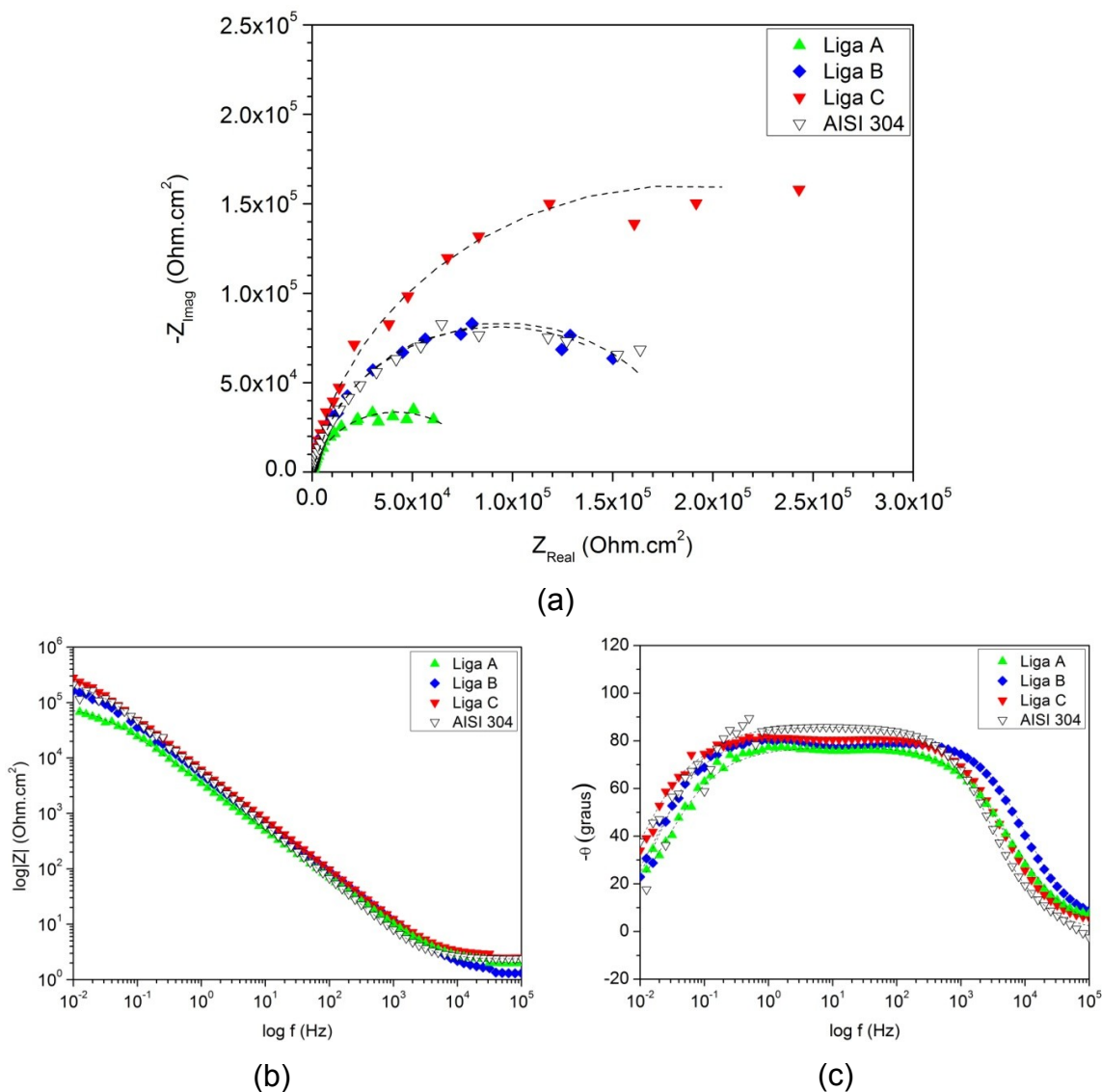


Figura 5.26 (a) Diagramas de Nyquist e (b,c) de Bode em solução de H₂SO₄ 0,5 M para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304 a 500 mV_{ECS} após o crescimento do filme passivo por 1 hora.

A Tabela 5.10 apresenta os valores dos parâmetros dos circuitos equivalentes obtidos por ajuste dos diagramas de impedância. Cada um dos valores indicados é a média de três medidas feitas para cada condição. Nota-se que as ligas com EMF possuem valores de resistência de transferência de carga (R_1) muito baixos no E_{corr} . Além disso, também se observa que R_2 , da ordem de dezenas e centenas de $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, é muito maior que R_1 , que é da ordem de $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Como a proteção contra a corrosão oferecida por uma camada está diretamente associada à sua resistividade, conclui-se dos resultados quantitativos dos ajustes dos diagramas de impedância em 500 mV_{ECS} que a camada mais interna do filme, enriquecida em Cr, é que propicia resistência à corrosão às ligas. Como já verificado nos ensaios de polarização potenciodinâmica, a resistência da camada mais interna das ligas com EMF é bastante elevada quando se considera o teor de Cr (9–13% em massa) nessas ligas, fato que sugere a incorporação de Si nesta camada, uma vez que o óxido de Si possui uma resistividade bastante elevada [72].

Os baixos valores de resistência da camada mais externa (R_1) podem ser atribuídos à dissolução seletiva do Fe e à baixa estabilidade dos óxidos e hidróxidos de Fe em solução ácida [69,73,74], o que leva à formação de uma camada externa com uma grande quantidade de defeitos e que praticamente não oferece proteção contra a corrosão das ligas.

Tabela 5.10 Parâmetros obtidos por ajuste dos diagramas de impedância em solução de H₂SO₄ 0,5 M.

Material	Potencial	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1 ($(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})^{1/n}$)	n	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_2 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_2 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Liga A	E_{corr}	1,27	$2,10 \times 10^3$	0,852	5,76	-	-
Liga B		1,05	$6,27 \times 10^2$	0,892	11,15	-	-
Liga C		1,36	$2,08 \times 10^2$	0,893	107,10	-	-
AISI 304		2,34	68,15	0,899	9,03	2,98	44,08
Liga A	500 mV _{ECS}	2,01	55,08	0,855	26,33	2,15	79,34
Liga B		1,36	37,10	0,885	16,75	2,12	$1,88 \times 10^2$
Liga C		2,25	29,88	0,895	13,33	1,40	$3,79 \times 10^2$
AISI 304		2,26	28,64	0,906	9,22	2,84	$2,11 \times 10^2$

Os dados de capacitância podem ser utilizados para se estimar a espessura da camada mais interna através da equação 5.4, que é válida para o modelo de capacitor de placas paralelas de uma camada de óxido homogênea [75,76]:

$$d_2 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{C_2} \cdot \frac{10^7 \text{ nm}}{1 \text{ cm}} \quad (5.4)$$

em que d_2 é a espessura da camada mais interna, em nm, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo ($8,854 \times 10^{-14}$ F/cm), ϵ_r é a constante dielétrica do filme passivo, que vale 15,6 [77] e C_2 é a capacitância da camada em F/cm².

Quanto à camada mais externa, observa-se que sua espessura é no mínimo uma ordem de grandeza menor que a espessura da camada mais interna, uma vez que os valores de Q_1 são numericamente quase 10-20 vezes maiores que C_2 . Entretanto, o cálculo mais preciso da espessura da camada mais externa requer a determinação da capacitância equivalente ao parâmetro de Q_1 do CPE, o que exige a separação das constantes de tempo do sistema.

A Tabela 5.11 apresenta os valores de espessura da camada mais interna, calculados com base nos parâmetros obtidos por ajuste dos resultados de impedância.

Tabela 5.11 Espessura da camada mais interna do filme passivo formado anodicamente sobre as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304 em solução H₂SO₄ 0,5 M a 500 mVECS.

Material	Espessura da camada mais interna (nm)
Liga A	6,42
Liga B	6,51
Liga C	9,86
AISI 304	4,86

Os valores de espessura dos filmes apresentados na Tabela 5.11 estão de acordo com os resultados encontrados na literatura [72,73,78,79], que são da ordem de 1-10 nanômetros para ligas Fe-Cr, dependendo da composição da liga e do potencial de formação. Também pode ser observado que a espessura da camada mais interna do filme das ligas inoxidáveis com EMF é maior do que a do aço inoxidável AISI 304, fato que pode ser atribuído à incorporação de Si

no filme. Como a razão de Pilling-Bedworth do Si e de seu óxido é maior do que a do Fe, do Cr e dos seus respectivos óxidos, a incorporação de Si promove um espessamento do filme de óxido [72]. Além disso, deve ser ressaltado que é difícil obter um valor de espessura preciso do filme passivo quando sua constante dielétrica não está bem estabelecida. Contudo, uma vez que a espessura do filme (d) é inversamente proporcional a sua capacitância (C), a resposta capacitiva das ligas pode dar uma indicação de como a espessura do filme passivo varia. Dessa forma, pode-se observar que a capacitância (C_2) da camada interna diminui na seguinte ordem: AISI 304 > liga A > liga B > liga C, sugerindo que sua espessura aumenta na ordem: AISI 304 < liga A < liga B < liga C.

5.4.6 Propriedades eletrônicas do filme passivo determinadas pelos gráficos de Mott-Schottky em solução de H_2SO_4 0,5 M

As propriedades eletrônicas do filme passivo formado anodicamente nas ligas inoxidáveis com EMF foram estudadas através dos gráficos de Mott-Schottky [80,81]. Nesse método, a capacitância da interface filme-eletrólito (C_T) é considerada como uma associação em série de dois capacitores: (1) a capacitância da região de carga espacial desenvolvida no filme de óxido (C_{SC}) e (2) a capacitância da camada de Helmholtz (C_H), como ilustrado pela Figura 5.27 [82].

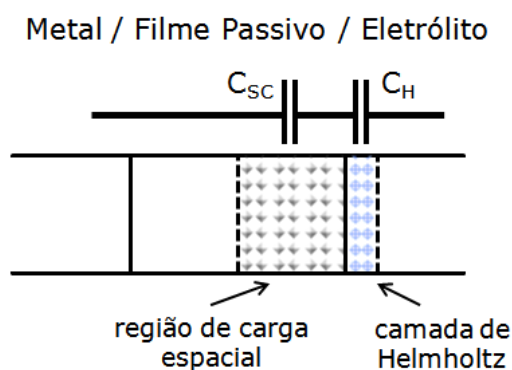


Figura 5.27 Representação esquemática da região de carga espacial formada no filme passivo em contato com o eletrólito.

Dessa forma, a capacitância equivalente da interface filme-eletrólito é dada pela equação 5.5:

$$\left(\frac{1}{C_T}\right) = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (5.5)$$

Assumindo que a capacitância da camada de Helmholtz é muito maior que a capacitância da região de carga espacial, a C_T medida experimentalmente é igual a C_{SC} . Por isso, a representação gráfica de $1/C_T^2$ em função do potencial (E) aplicado permite determinar o comportamento semicondutor e a densidade de dopantes do filme passivo [83].

De acordo com a relação de Mott-Schottky [83], a capacitância da região de carga espacial de um semicondutor tipo p ou tipo n é dada pela equação 5.6:

$$\left(\frac{1}{C_T^2}\right) = \frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 q N_q} \cdot \left(E - E_{fb} - \frac{K_B T}{q}\right) \quad (5.6)$$

onde ε é a constante dielétrica do filme passivo (considerada igual a 15,6 [77]), ε_0 é a permissividade do vácuo ($8,854 \times 10^{-14}$ F/cm), q é a carga elementar ($-1,602 \times 10^{-19}$ C para um elétron e $+1,602 \times 10^{-19}$ C para um buraco), N_q é a densidade de portadores de carga em cm^{-3} (N_D para doadores e N_A para receptores), K_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), E é potencial aplicado em V, E_{FB} é o potencial de banda plana (V) e T é a temperatura em K. Para um semicondutor tipo-p, a representação gráfica de $1/C_T^2$ em função do potencial aplicado (E) deve ser linear com uma inclinação negativa, que é inversamente proporcional à densidade de receptores. Por outro lado, um semicondutor tipo-n resulta em uma inclinação positiva, que é inversamente proporcional à densidade de doadores.

A Figura 5.28 mostra os gráficos de Mott-Schottky para os filmes passivos formados anodicamente sobre as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304 em solução de H_2SO_4 0,5 M. Como no aço inoxidável AISI 304, os gráficos dos filmes passivos formados sobre as ligas com EMF

possuem uma inclinação positiva típica de semiconductor tipo-n acima dos respectivos potenciais de banda plana (E_{FB}). Abaixo desses potenciais, a inclinação dos gráficos é negativa, sugerindo um comportamento semiconductor tipo-p. Entretanto, o comportamento eletrônico dos filmes passivos é visivelmente diferente, tanto em termos do potencial de banda plana (E_{FB}), como da densidade de doadores (N_D), e da espessura da região de carga espacial (δ_{SC}).

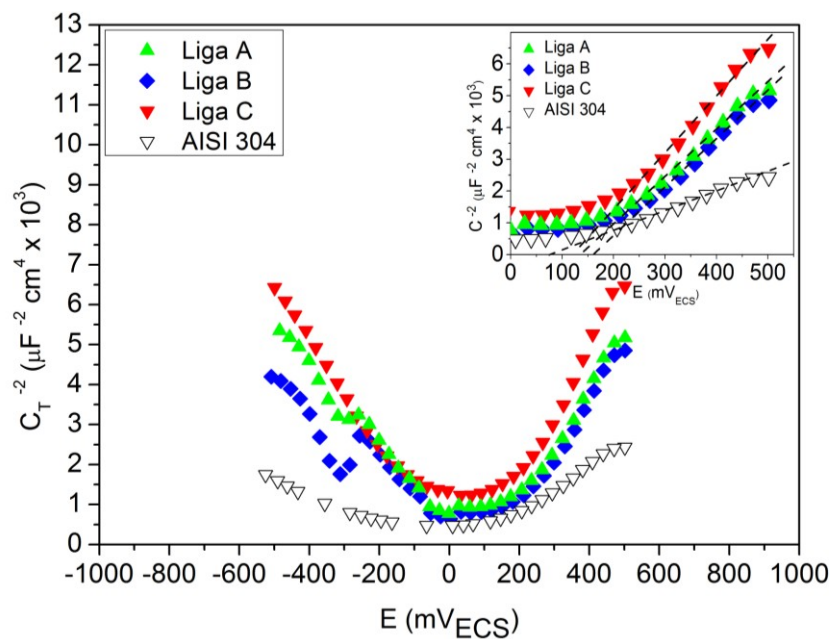


Figura 5.28 Gráficos de Mott-Schottky para os filmes passivos formados sobre as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304 em H_2SO_4 0,5 M a 500 mVECS.

A densidade de doadores (N_D) pode ser calculada utilizando-se a inclinação da parte linear do gráfico de $1/C_T^2$ em função do potencial aplicado (E) a partir da seguinte equação 5.7 [84]:

$$N_D = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q s} \quad (5.7)$$

onde s é a inclinação do gráfico de Mott-Schottky.

A substituição da equação 5.4 na equação 5.6 possibilita o cálculo da espessura da região de carga espacial (δ_{SC}) para um semiconductor tipo-n a partir da equação 5.8 [85]:

$$\delta_{SC} = \left[\frac{2 \varepsilon \varepsilon_0}{q N_D} \cdot \left(E - E_{fb} - \frac{K_B T}{q} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.8)$$

A Tabela 5.12 apresenta os valores do E_{FB} , N_D e δ_{SC} obtidos a partir dos gráficos de Mott-Schottky. Nota-se que a N_D das ligas com EMF é menor do que a do aço inoxidável AISI 304, indicando que a condutividade eletrônica e iônica dos filmes passivos nessas ligas é menor do que a do aço AISI 304. Além disso, a δ_{SC} dos filmes passivos formados sobre as ligas com EMF é maior do que a do aço inoxidável AISI 304, sugerindo que a espessura do filme passivo nas ligas com EMF é maior do que a do aço inoxidável AISI 304, uma vez que a espessura da região de carga espacial está diretamente associada à espessura do filme passivo [86]. Esses resultados são condizentes com a espessura do filme passivo calculada através das medidas de impedância eletroquímica

Pela Tabela 5.12, também observa-se que os valor de N_D encontrado para o aço inoxidável AISI 304 é de $16,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, valor que é compatível e da mesma ordem do que aqueles relatados para os filmes passivos de aços inoxidáveis na literatura. Fattah-alhosseini, Alemi e Banaci [84] relataram uma N_D de $20\text{-}30 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para o aço inoxidável AISI 316 passivado em solução de H_2SO_4 , fato que está em bom acordo com os dados presentes.

Tabela 5.12 Parâmetros de Mott-Schottky para os filmes passivos formados sobre as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304.

Material	E_{FB} (mV _{SCE})	N_D (10^{20} cm^{-3})	δ_{SC} (10^{-8} cm)
Liga A	105,8	6,6	9,85
Liga B	128,1	6,6	9,52
Liga C	96,6	5,4	10,97
AISI 304	47,0	16,3	6,73

De acordo com a literatura [87,88], o filme passivo formado sobre os aços inoxidáveis em solução de H_2SO_4 pode ser descrito como uma estrutura dúplice: uma camada externa altamente hidratada composta basicamente por oxi-hidróxidos de Fe e uma camada interna anidra de óxidos mistos de Fe-Cr, com estrutura do espinélio. Este espinélio é enriquecido em Cr porque o Fe está preferencialmente concentrado próximo à superfície externa do óxido. Além disso, é geralmente assumido que a camada interna rica em Cr tem um comportamento semicondutor do tipo-p, enquanto que a camada externa rica em Fe tem um comportamento semicondutor do tipo-n, o que explica a propriedade semicondutora dual dos filmes passivos formados sobre as ligas com EMF e no aço inoxidável AISI 304.

Pela Tabela 5.12, também nota-se que a N_D das ligas com EMF é quase três vezes menor do que a do aço inoxidável AISI 304. Considerando que os doadores de elétrons nos filmes passivos semicondutores são defeitos não-estequiométricos na região de carga espacial (como vacâncias de oxigênio e/ou intersticiais de cátions), os elevados valores de N_D são forte indicadores de que o filme passivo é altamente desordenado ou não-estequiométrico, e uma diminuição na N_D significa uma redução desses tipos de defeitos [89]. Como será apresentado em seguida, os resultados de XPS indicaram que uma quantidade considerável de cátions de Si^{4+} é incorporada nos filmes passivos formados sobre as ligas com EMF. Essa observação somada ao fato de que a densidade de doadores diminuiu (em comparação à do aço inoxidável AISI 304) sugere que a incorporação de cátions de Si^{4+} suprime a formação de intersticiais de cátions adicionais e/ou aumenta o número de íons de oxigênio, que cancelam as vacâncias de oxigênio e tornam os filmes menos defeituosos e, conseqüentemente, mais protetores. A Figura 5.29 mostra uma representação esquemática da substituição de 2 cátions Fe^{3+} por 2 cátions Si^{4+} , eliminando uma vacância de oxigênio para que a eletroneutralidade seja mantida.

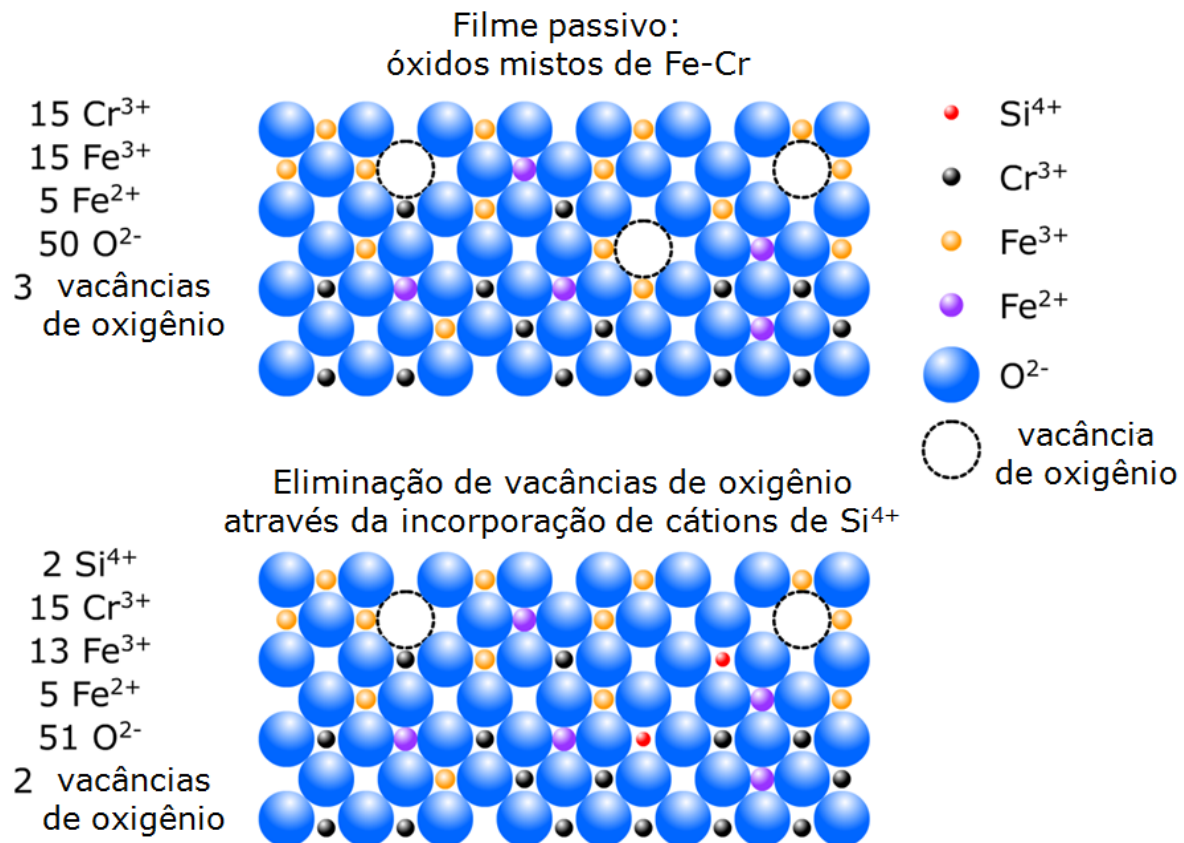


Figura 5.29 Representação esquemática da substituição de dois cátions de Fe^{3+} por dois cátions de Si^{4+} , eliminando uma vacância de oxigênio.

Até o momento, não existem relatos na literatura do efeito da incorporação de Si sobre as propriedades eletrônicas do filme passivo de aços inoxidáveis. Entretanto, alguns estudos envolvendo gráficos de Mott-Schottky e análises de XPS em ligas Ti-Si [90] e em ligas Ti-6Al-6Nb [91] foram realizados. Nessas ligas, o decréscimo na densidade de doadores do filme passivo (N_D) tem sido relacionado à incorporação de Si^{4+} e Nb^{5+} no filme passivo. O mecanismo utilizado pelos autores para explicar o decréscimo de N_D é baseado na compensação de carga e é análogo ao exposto na Figura 5.29.

5.4.7 Polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%

A Figura 5.30 apresenta as curvas de polarização em solução de NaCl 3,5% das ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304. A Tabela 5.29 apresenta os E_{corr} obtidos a partir das curvas de polarização.

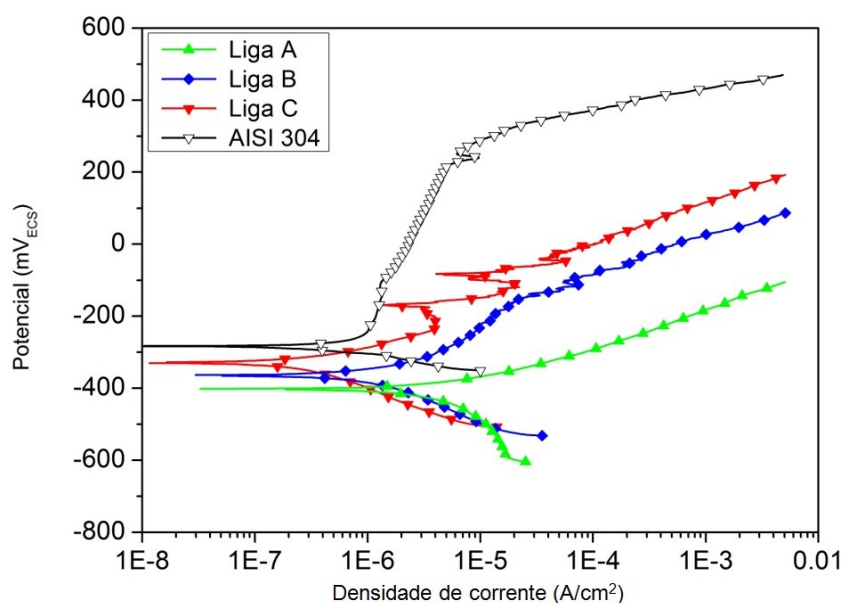


Figura 5.30 Curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5% para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304.

Tabela 5.13 Potencial de corrosão obtido a partir das curvas de polarização em solução de NaCl 3,5%.

Material	$E_{\text{corr}}(\text{mV}_{\text{ECS}})$
Liga A	-401 ± 15
Liga B	-364 ± 10
Liga C	-340 ± 11
AISI 304	-283 ± 7

Pela Figura 5.30 e Tabela 5.13, nota-se que o E_{corr} das ligas com EMF é menor do que a do aço inoxidável AISI 304, indicando que essas ligas são mais ativas em NaCl 3,5% do que o aço inoxidável AISI 304. Esse comportamento

pode ser atribuído ao baixo teor Cr e ao elevado teor Mn [37]. Entre as ligas com EMF, o E_{corr} é deslocado para potenciais mais ativos com o aumento de Mn e a diminuição de Cr. Além disso, também nota-se que o aço inoxidável AISI 304 apresenta uma região passiva de cerca de 540 mV e um potencial de pite em torno de 258 mV_{ECS}, que está em boa concordância com os valores reportados na literatura [92]. Por outro lado, nenhuma das ligas com EMF apresenta uma região passiva bem definida como a do aço inoxidável AISI 304, o que torna difícil a determinação do potencial de pite. Mesmo a liga C, que contém aproximadamente 13% em peso de Cr, apresenta um comportamento passivo muito limitado, com uma grande quantidade de ruído eletroquímico em sua curva de polarização anódica, que é uma característica típica de nucleação e posterior repassivação de pites metaestáveis [93]. A liga A não apresenta passividade. Estes resultados indicam que as ligas inoxidáveis com EMF possuem baixa resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5% em comparação ao aço inoxidável AISI 304.

A Figura 5.31 apresenta a morfologia da superfície das ligas com EMF após o ensaio de polarização. Observa-se que todas as ligas apresentaram a presença de pites. Entretanto, deve ser mencionado que a liga A apresentou a maior densidade de pite, seguida pela liga B e C. Além disso, observou-se que os pites formavam-se preferencialmente na borda de inclusões de óxidos de (Fe, Mn, Cr, Si) e de inclusões de sulfeto de (Fe,Cr,Mn), como mostrado na Figura 5.32. Este fato explica a ocorrência de pites na liga A (que não apresenta passividade) e o comportamento passivo limitado tanto da liga B e como da liga C em solução de NaCl 3,5%. A baixa resistência à corrosão das ligas com EMF em solução de cloreto pode ser atribuída ao elevado teor de Mn nesses materiais. De acordo com Park e Know [94], a passividade dos aços inoxidáveis torna-se significativamente degradada pela adição de Mn, porque o aumento do teor de Mn aumenta o número e o tamanho de inclusões de óxido contendo Mn, que atuam como sítios de iniciação de corrosão por pite. De acordo com a literatura [95,96], ocorre uma significativa redução no teor de cromo na matriz do aço inoxidável ao redor dessas inclusões, fato que torna essas regiões mais suscetíveis à altas taxas de dissolução e promove a

corrosão por pite. Park e Know [94] também demonstraram que o Mn reduz consideravelmente a proteção inerente do filme passivo, facilitando a reação de dissolução do metal através do aumento de atividade do intermediário de Fe adsorvido ou pela produção de outra espécie intermediária (possivelmente um intermediário de Mn adsorvido), que age como outra via de dissolução.

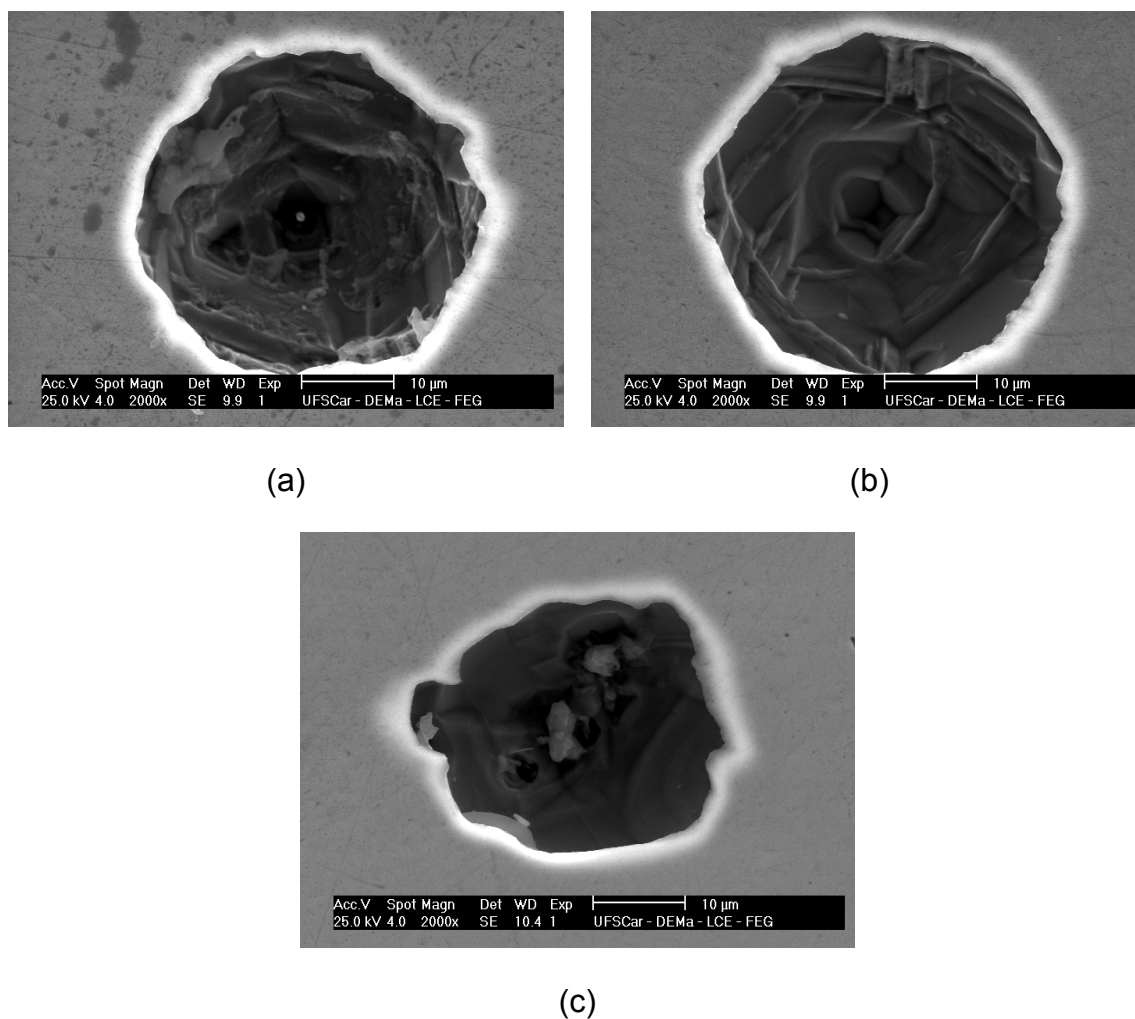


Figura 5.31 Imagens de MEV dos pites formados após o ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%: (a) liga A, (b) liga B, (c) liga C.

Posteriormente, foram realizadas tentativas de determinar o potencial de pite da liga C por meio de polarização potencioestática em potencias acima do E_{corr} (passos de 25 mV), como ilustrado pela Figura 5.32. Nota-se que a liga C

é muito suscetível à corrosão localizada e mesmo em potenciais 25 mV acima do E_{corr} o processo corrosivo já se inicia após alguns minutos. A Figura 5.33 apresenta uma inclusão de sulfeto de (Mn,Fe) agindo como um sítio de iniciação para a corrosão por pites na superfície da liga C, após o ensaio de polarização potencioestática em $-315 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em solução de NaCl 3,5% por 10 minutos.

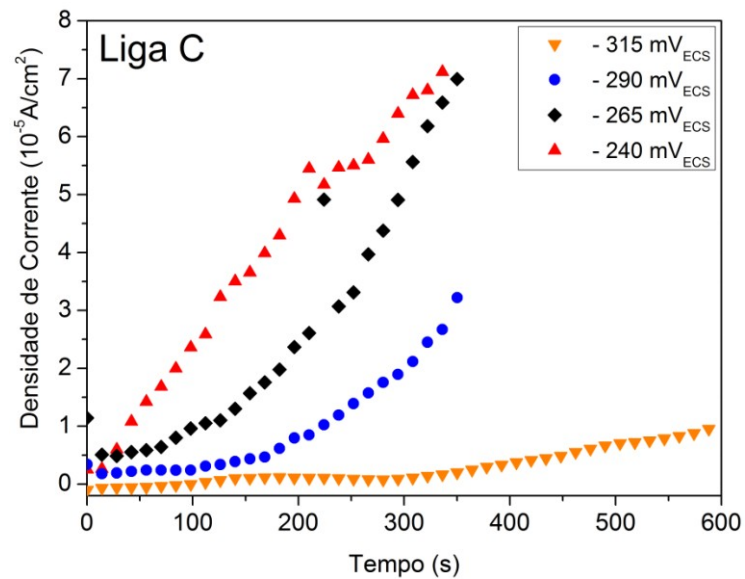
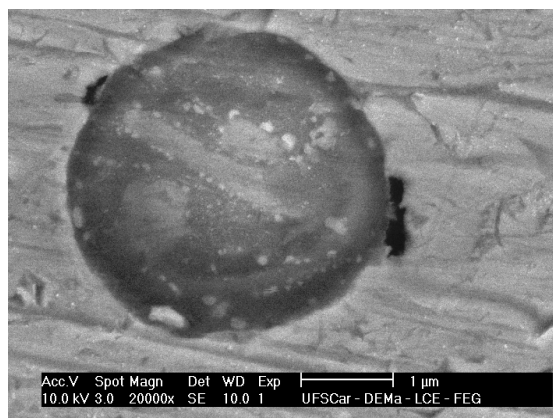
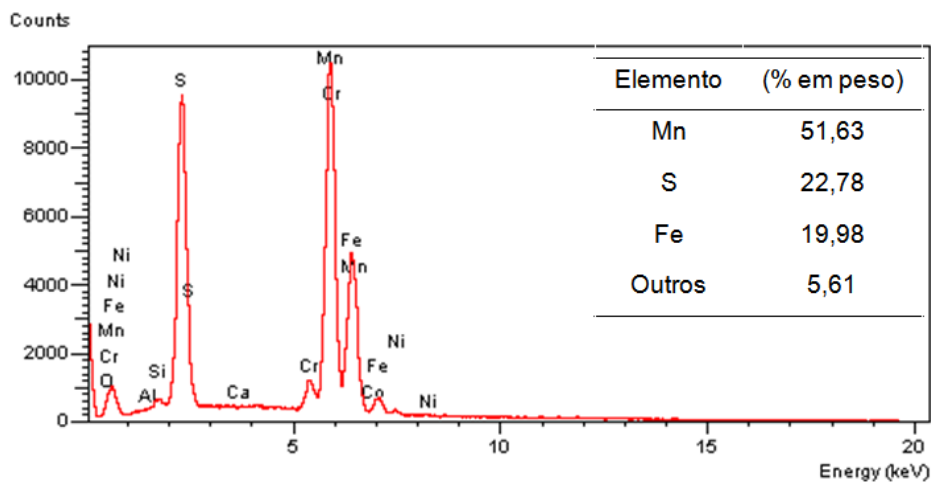


Figura 5.32 Monitoramento da densidade de corrente para liga C em potenciais acima do E_{corr} .



(a)

Figura 5.33 (a) Imagem de MEV de uma inclusão de sulfeto de (Mn,Fe) agindo como um sítio de iniciação para a corrosão por pites; (b) espectro de EDS da inclusão.



(b)

Figura 5.33 (continuação) (a) Imagem de MEV de uma inclusão de sulfeto de (Mn,Fe) agindo como um sítio de iniciação para a corrosão por pites; (b) espectro de EDS da inclusão.

5.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A Figura 5.34 apresenta os espectros exploratórios de XPS das ligas inoxidáveis com EMF após crescimento potencioestático do filme passivo a 500 mV_{ECS} em solução de H₂SO₄ 0,5 M. Observa-se a presença dos elementos Fe, Mn, Si, Cr, Ni, Co, O e C. Os espectros de alta resolução desses elementos, correspondentes aos níveis de energia 1s de C e O, 2p de Fe, Mn, Si, Cr, Ni e Co, estão mostrados na Figura 5.35, que inclui também as curvas de ajuste empregadas.

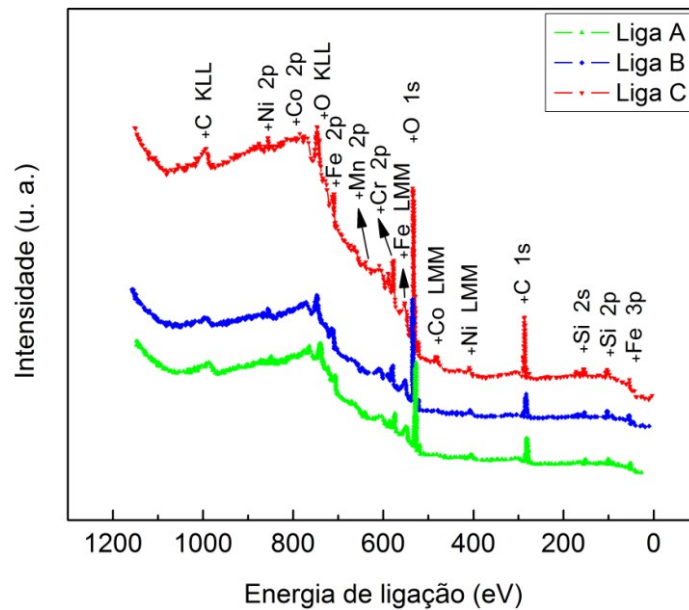
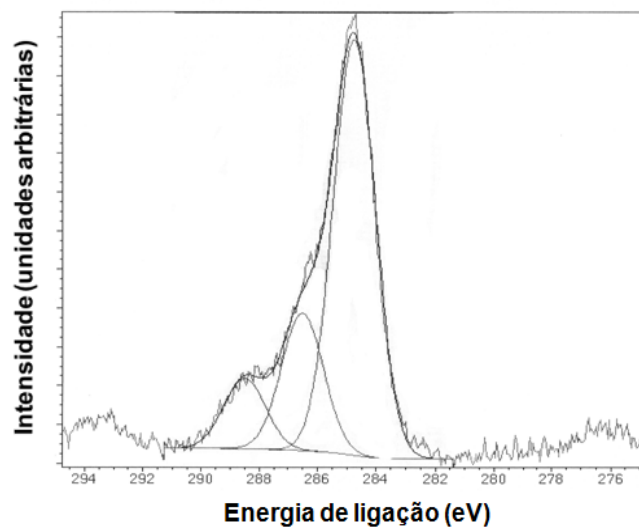
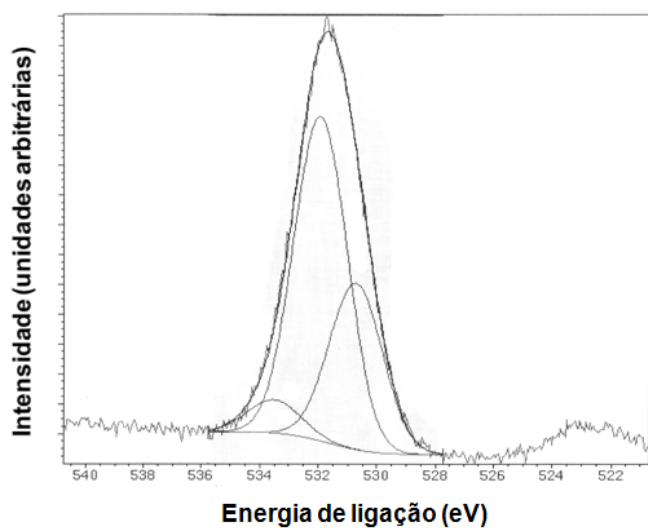


Figura 5.34 Espectro exploratório de XPS das ligas inoxidáveis com EMF após crescimento potencioestático do filme a $500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em H_2SO_4 0,5 M por 1 hora.

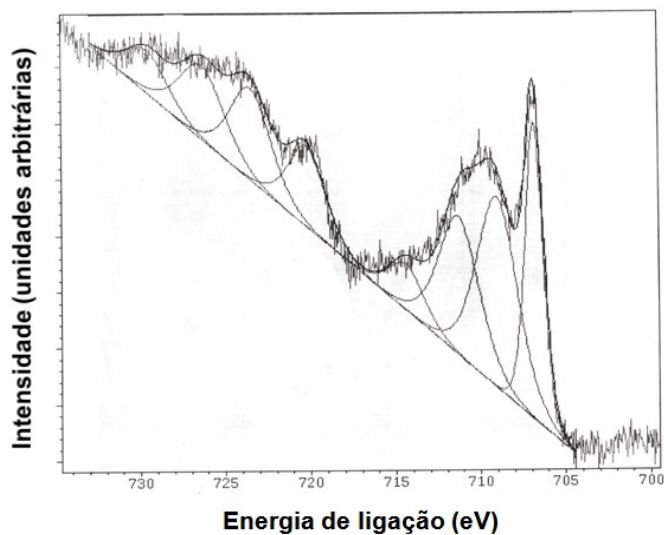


(a)

Figura 5.35 Espectros de alta resolução das ligas inoxidáveis com EMF após crescimento potencioestático do filme a $500 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ em H_2SO_4 0,5 M por 1 hora. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Fe 2p; (d) Mn 2p; (e) Si 2p; (f) Cr 2p; (g) Ni 2p e (h) Co 2p. Liga inoxidável com EMF C, como exemplo.

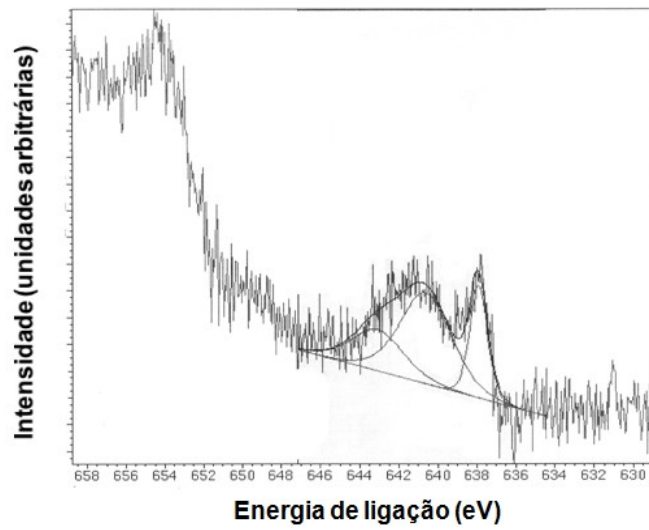


(b)

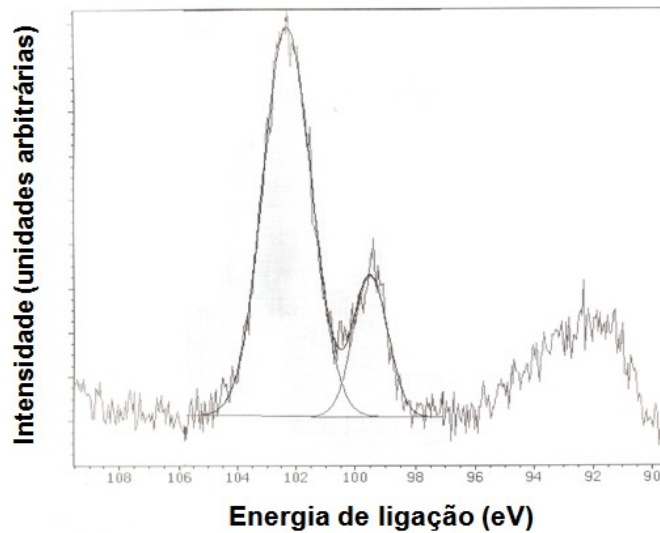


(c)

Figura 5.35 (continuação) Espectros de alta resolução das ligas inoxidáveis com EMF após crescimento potencioestático do filme a $500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em H_2SO_4 0,5 M por 1 hora. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Fe 2p; (d) Mn 2p; (e) Si 2p; (f) Cr 2p; (g) Ni 2p e (h) Co 2p. Liga inoxidável com EMF C, como exemplo.

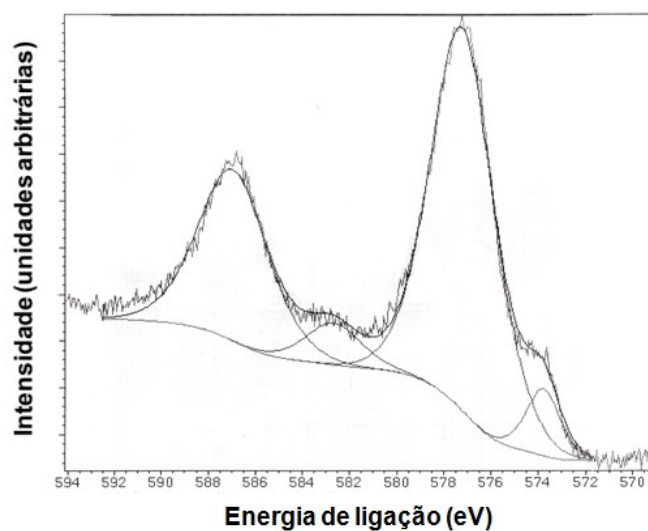


(d)

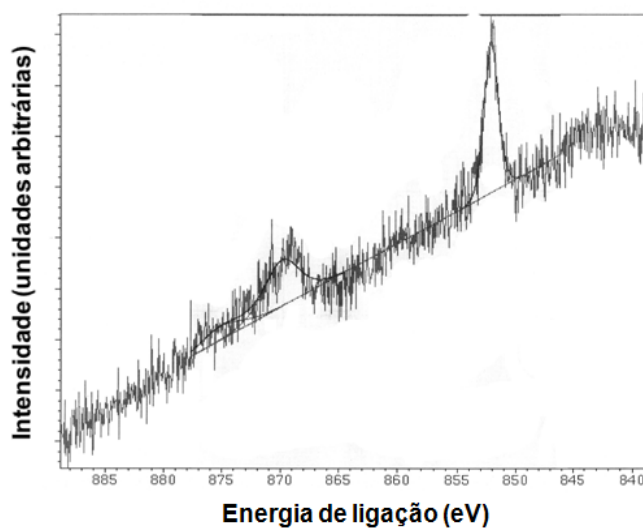


(e)

Figura 5.35 (continuação) Espectros de alta resolução das ligas inoxidáveis com EMF após crescimento potencioestático do filme a $500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em H_2SO_4 0,5 M por 1 hora. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Fe 2p; (d) Mn 2p; (e) Si 2p; (f) Cr 2p; (g) Ni 2p e (h) Co 2p. Liga inoxidável com EMF C, como exemplo.

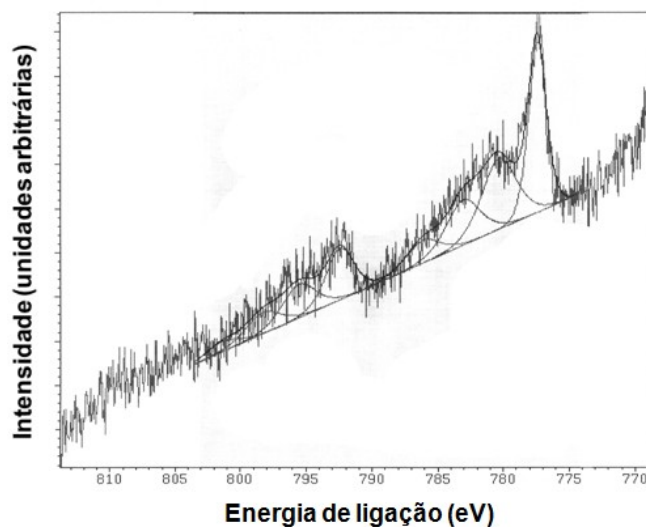


(f)



(g)

Figura 5.35 (continuação) Espectros de alta resolução das ligas inoxidáveis com EMF após crescimento potencioestático do filme a $500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em H_2SO_4 0,5 M por 1 hora. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Fe 2p; (d) Mn 2p; (e) Si 2p; (f) Cr 2p; (g) Ni 2p e (h) Co 2p. Liga inoxidável com EMF C, como exemplo.



(h)

Figura 5.35 (continuação) Espectros de alta resolução das ligas inoxidáveis com EMF após crescimento potencioestático do filme a $500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em H_2SO_4 0,5 M por 1 hora. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Fe 2p; (d) Mn 2p; (e) Si 2p; (f) Cr 2p; (g) Ni 2p e (h) Co 2p. Liga inoxidável com EMF C, como exemplo.

O espectro de C 1s [Figura 5.35 (a)] foi ajustado com três componentes, correspondentes a C-C e C-H a 284,8 eV, C-O a 286,6 eV e C=O a 288,4 eV. O espectro de O 1s [Figura 5.35 (b)] também foi ajustado com três componentes: óxido metálico a 530,6 eV, C-O a 531,8 e C=O a 533,3 eV. A ocorrência de três picos fotoelétricos em cada um dos espectros é resultado da dependência da energia dos elétrons de caroço com o estado químico do átomo.

Para o Fe [Figura 5.35 (c)], foram obtidos espectros de alta resolução de Fe 2p, identificando-se os estados químicos a partir de três picos no componente spin-órbita $2p_{3/2}$, a 706,8; 709,1 e 711,2 eV, que são atribuídos a Fe metálico, Fe^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente. Observa-se que o espectro do Fe é complexo. Além dos outros três picos referentes ao componente $2p_{1/2}$ do Fe nesses estados de oxidação (a 719,7; 723,3 e 725,7 eV), aparecem mais alguns picos no espectro que são satélites.

No caso do Mn [Figura 5.35 (d)], foram obtidos espectros de alta

resolução de Mn 2p, identificando-se os estados químicos a partir de três picos no componente $2p_{3/2}$, a 638,6; 642,0 e 644,4 eV, que são atribuídos a Mn metálico, Mn^{2+} e Mn^{4+} , respectivamente [97].

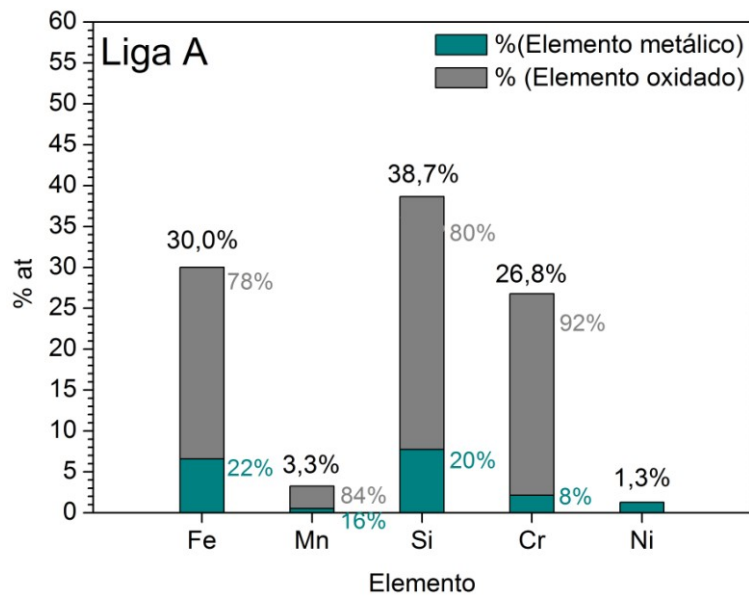
No caso do Si [Figura 5.35 (e)], foram obtidos espectros de alta resolução de Si 2p, identificando-se os estados químicos a partir de dois picos no componente 2p, a 99,2 e 101,9 eV, que são atribuídos a Si metálico e Si^{4+} , respectivamente [98].

Para o Cr [Figura 5.35 (f)], foram obtidos espectros de alta resolução de Cr 2p, identificando-se os estados químicos a partir de dois picos no componente $2p_{3/2}$, a 573,9 e 577,1 eV, que são atribuídos a Cr metálico e Cr^{3+} , respectivamente. Não foi encontrado Cr^{6+} no filme.

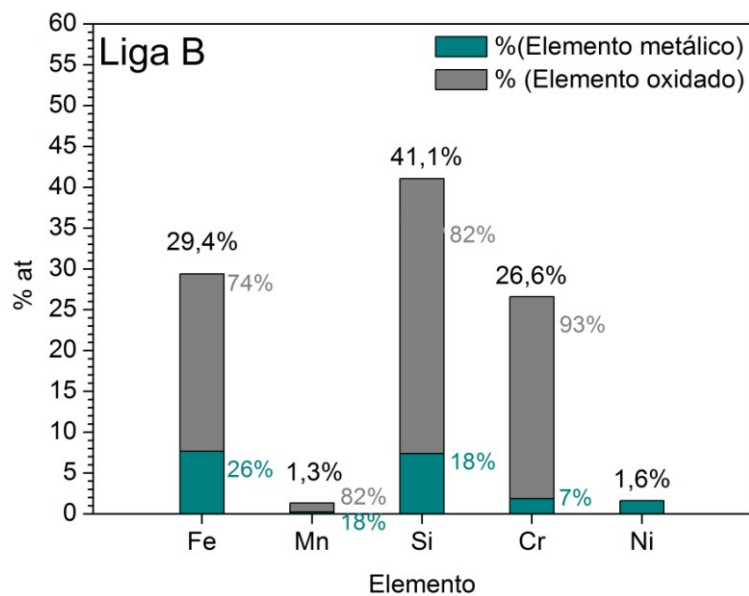
Para o Ni [Figura 5.35 (g)], foram obtidos espectros de alta resolução de Ni 2p, identificando-se os estados químicos a partir de um pico no componente $2p_{3/2}$, a 852,8 eV, que é atribuído a Ni metálico. Para todas as amostras, todo o Ni encontrava-se na forma metálica.

No caso do Co [Figura 5.35 (h)], foram obtidos espectros de alta resolução de Co 2p, identificando-se os estados químicos a partir de dois picos no componente $2p_{3/2}$, o primeiro a 778,2 eV e o segundo na faixa de 780,5 – 781,2 eV, que são atribuídos a Co metálico e Co^{2+}/Co^{3+} , respectivamente. Os estados de oxidação do cobalto não foram claramente identificados devido à pequena diferença nas energias de ligação entre os vários óxidos de Co, como o CoO, Co_2O_3 e Co_3O_4 [99]. Observa-se também que o espectro do Co é complexo. Além dos outros dois picos referentes ao componente $2p_{1/2}$ do Co nesses estados de oxidação (a 793,4 e 796,4 eV), aparecem mais três picos no espectro que são satélites.

A Figura 5.36 apresenta a composição obtida por XPS para as ligas inoxidáveis com EMF após crescimento do filme passivo por 1 hora. Foram considerados os metais Fe, Mn, Si, Cr, Ni e Co, nos estados metálico e oxidado. A porcentagem do estado oxidado foi obtida pela soma dos estados de oxidação encontrados para cada elemento.

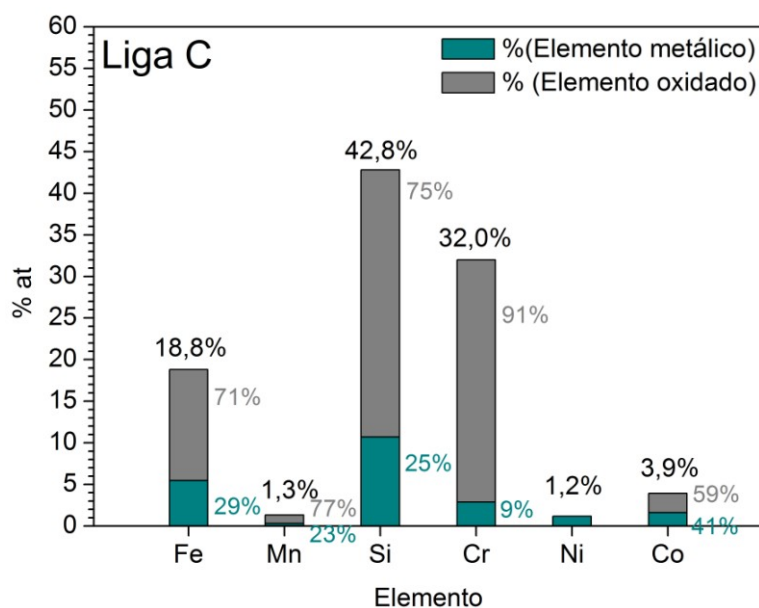


(a)



(b)

Figura 5.36 Composição das ligas inoxidáveis com EMF obtida por XPS após crescimento de filme passivo por 1 hora, considerando-se Fe, Mn, Si, Cr, Ni e Co: (a) liga A; (b) liga B e (c) liga C.



(c)

Figura 5.36 (continuação) Composição das ligas inoxidáveis com EMF obtida por XPS após crescimento de filme passivo por 1 hora, considerando-se Fe, Mn, Si, Cr, Ni e Co: (a) liga A; (b) liga B e (c) liga C.

Pela Figura 5.36, observa-se que em todas as ligas a maior parte do Fe, Mn, Si, Cr e Co encontra-se oxidada, enquanto o Ni encontra-se totalmente na forma metálica. Além disso, observa-se uma porcentagem de Si total próximo de 40% para as três ligas inoxidáveis com EMF.

Os elementos encontrados no estado metálico foram atribuídos ao substrato metálico e o cálculo da composição química do filme passivo foi feito considerando-se os cátions de Fe, Mn, Si, Cr e Co e calculando-se as respectivas porcentagens catiônicas. A Figura 5.37 apresenta a composição química dos filmes passivos crescidos sobre as ligas inoxidáveis com EMF.

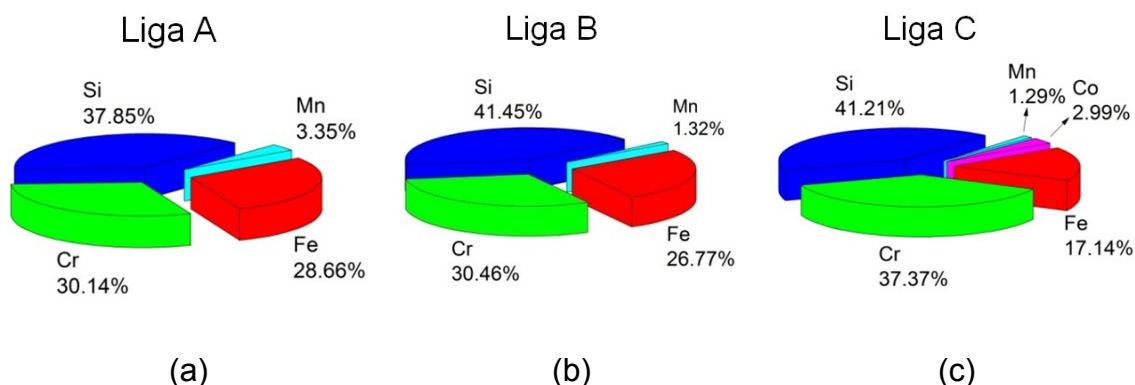


Figura 5.37 Porcentagens catiônicas de Fe, Mn, Si, Cr e Co após crescimento potencioestático do filme passivo a 500 mV_{ECS} em H₂SO₄ 0,5 M por 1 hora para as ligas inoxidáveis com EMF: (a) liga A; (b) liga B e (c) liga C.

A análise da Figura 5.37 revela que os principais constituintes dos filmes passivos são Si⁴⁺, Cr³⁺ e Fe^{2+/3+}. Observa-se que os filmes passivos apresentam teores de Si (cerca de 40% at.) quase 4 vezes maiores que os teores de Si das matrizes metálicas (≈10% at.), e teores de Cr quase 3 vezes maiores do que os das matrizes, indicando um enriquecimento notável desses elementos nos filmes passivos. Por outro lado, os teores de Fe, Mn e Co nos filmes são menores do que os das matrizes, indicando uma dissolução preferencial desses elementos.

Deve ser mencionado que a forma química do Si nos filmes passivos de aços inoxidáveis contendo Si não está bem estabelecida. Enquanto Kajimura *et al.* [100] relataram a formação de uma película constituída de um óxido binário de Cr₂O₃-SiO₂, Hio *et al.* [101] observaram que o Si está concentrado na região superficial do filme como SiO₂. Por outro lado, Robin *et al.* [98] sugeriram que o Si está presente como um silicato ([SiO₄]⁴⁻) misto de (Fe, Cr) e não como SiO₂. A Figura 5.38 mostra os espectros de alta resolução de Si 2p dos filmes passivos formados nas ligas. Nota-se que o Si presente nos filmes tem uma energia de ligação de aproximadamente 101,9 eV, valor que é semelhante ao observado por Robin *et al.* [98], enquanto que a energia de ligação relatada para o SiO₂ é 103,5 eV [102].

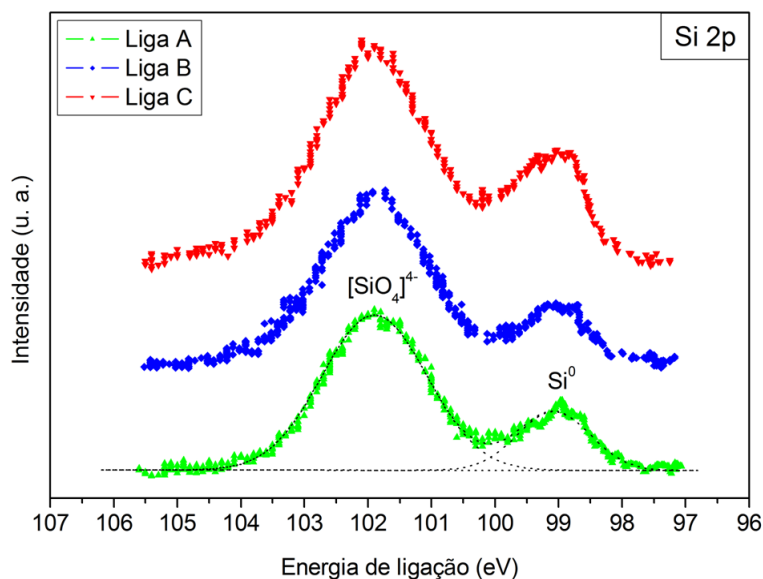


Figura 5.38 Espectros de alta resolução do Si 2p dos filmes passivos formados nas ligas inoxidáveis com EMF a 500 mV_{ECS} em H₂SO₄ 0,5 M por 1 hora.

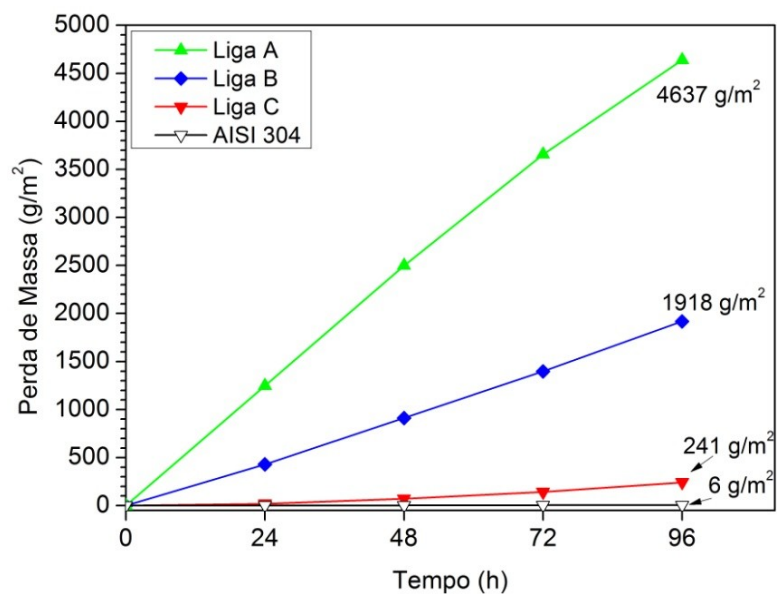
Segundo a literatura [78], a resistência à corrosão de aços inoxidáveis e ligas de alto Cr (Cr > 12% em peso) em H₂SO₄ é atribuída à formação de uma película de um oxi-hidróxido de Cr^{III} hidratado. Por outro lado, sabe-se também que os filmes passivos formados em ligas de baixo Cr (Cr < 10% em peso) consistem principalmente de um oxi-hidróxido de Fe, e que esses filmes não possuem proteção tão elevada quanto os formados em ligas inoxidáveis com EMF [54,103]. Portanto, as análises por XPS são tomadas como provas de que a elevada proteção dos filmes passivos formados anodicamente nas ligas inoxidáveis com EMF em 0,5 M H₂SO₄ resultam de um filme protetor que consiste de um oxi-hidróxido de Cr^{III} com cátions de Si⁴⁺ incorporados na forma química de silicato. No entanto, análises adicionais são necessárias para determinar a natureza exata desse silicato.

5.6 Ensaios de perda de massa por imersão

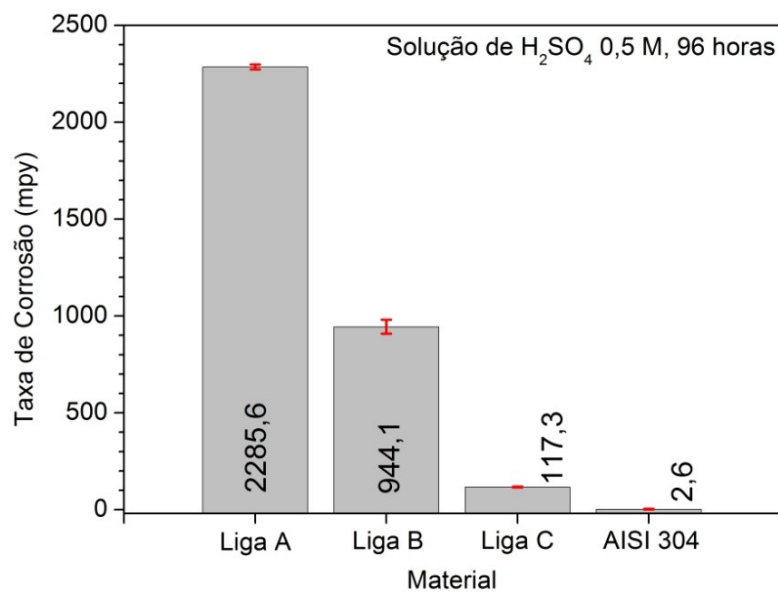
5.6.1 Ensaio de perda de massa por imersão em solução de H₂SO₄ 0,5 M

A Figura 5.39 (a) mostra as curvas de perda massa em solução de H₂SO₄ 0,5 M das ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304. Nota-se que a perda de massa das ligas aumentou linearmente com o tempo de imersão e que as ligas com EMF apresentaram perdas de massa muito maiores do que a do aço inoxidável AISI 304. A Figura 5.39 (b) apresenta as taxas de corrosão (TC_{mpy}) obtidas a partir das curvas de perda de massa. Observa-se que os valores TC_{mpy} obtidos nos ensaios de imersão são consistentes com os valores obtidos a partir das medidas de polarização linear. Estes resultados indicam que as taxas de corrosão determinadas pela técnica de polarização linear, que são obtidas com um tempo de ensaio muito menor, representam uma boa aproximação das taxas reais de corrosão determinadas a partir dos ensaios de imersão. Pela Figura 5.39 (b), também verifica-se que os valores de TC_{mpy} das ligas com EMF foram significativamente maiores do que o do aço inoxidável AISI 304, com a ligas apresentando a seguinte ordem de TC_{mpy}: liga A > liga B >> liga C >> AISI 304.

Figura 5.40 mostra a morfologia da superfície das ligas após 96 h de imersão em solução de H₂SO₄ 0,5 M. Nota-se que as ligas com EMF exibem um ataque de corrosão intenso, com uma morfologia de cratera sobre toda a microestrutura. As micrografias confirmam os níveis de TC_{mpy}, com um ataque de corrosão significativo na liga A, seguido pela liga B e C. Grajcar *et al.* [104] e Kannan *et al.* [105] observaram morfologias de superfície similares em amostras de aços austenítico com alto teor de Mn após imersão em solução de H₂SO₄. Esta morfologia foi atribuída à alta taxa de corrosão promovida pela elevada dissolução do Mn e do Fe em soluções ácidas e à vigorosa reação catódica resultante de evolução de hidrogênio.



(a)



(b)

Figura 5.39 Perda de Massa em função do tempo de imersão em solução de H_2SO_4 0,5 M e (b) taxa de corrosão para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304.

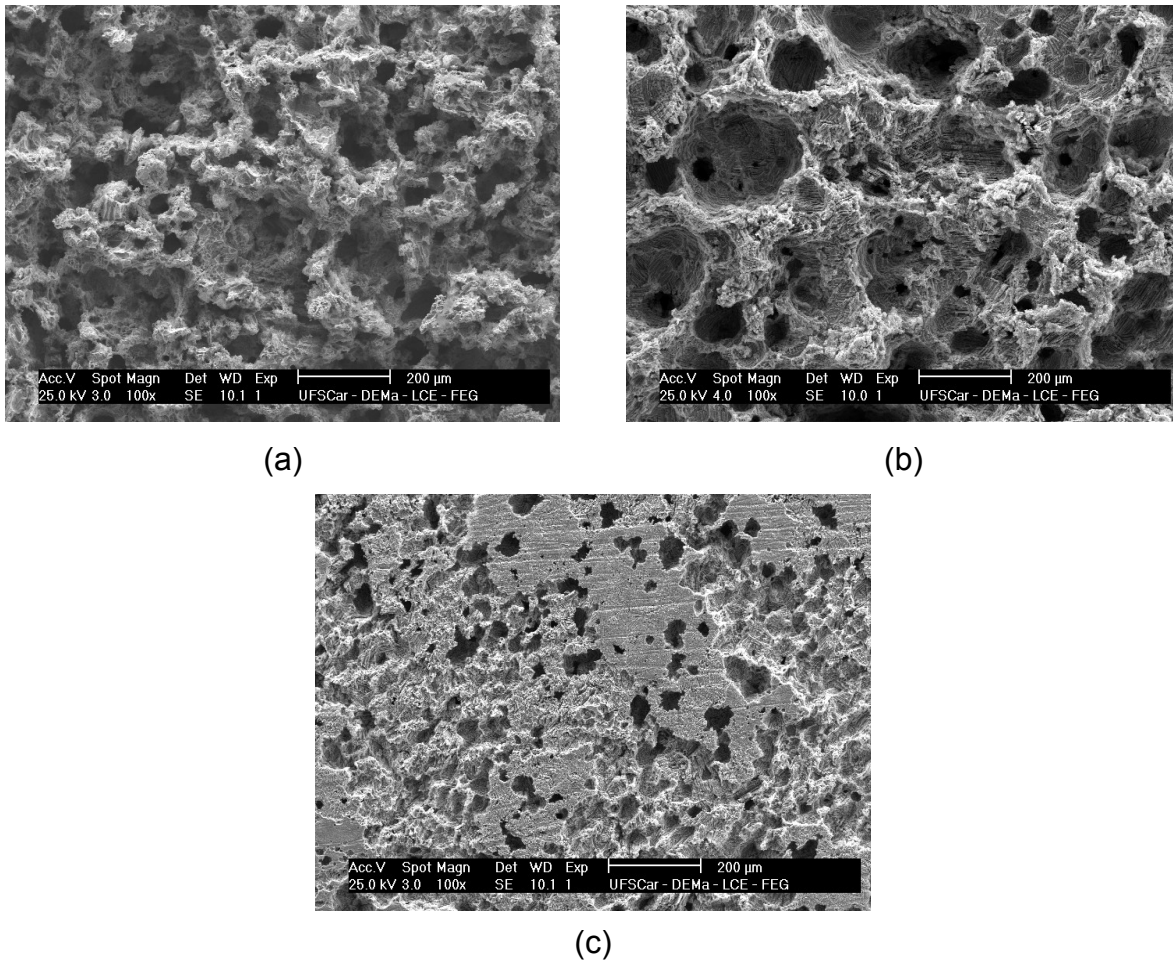


Figura 5.40 Imagens de MEV da superfície das ligas inoxidáveis com EMF após 96 horas de imersão em solução de H_2SO_4 0,5 M: (a) liga A, (b) liga B e (c) liga C.

A comparação do desempenho de corrosão das ligas com EMF em solução de H_2SO_4 0,5 M indica que os resultados dos ensaios de imersão e dos ensaios eletroquímicos seguem a mesma tendência e que o equilíbrio entre o teor de Cr e Mn desempenha um papel importante na resistência à corrosão.

Entre as ligas com EMF, com o aumento do teor de Cr e a diminuição do teor Mn os valores E_{corr} são deslocados para potenciais mais nobres, com conseqüente diminuição da TC_{mpy} . O mesmo comportamento foi observado para os parâmetros T_d e i_{crit} em resposta às mudanças nos teores de Cr e Mn.

De acordo com Zhang e Zhu [38], o efeito prejudicial do Mn sobre a resistência à corrosão está relacionado ao seu baixo coeficiente de passividade e também à formação de óxidos de Mn instáveis. Wu *et al.* [106] atribuem o

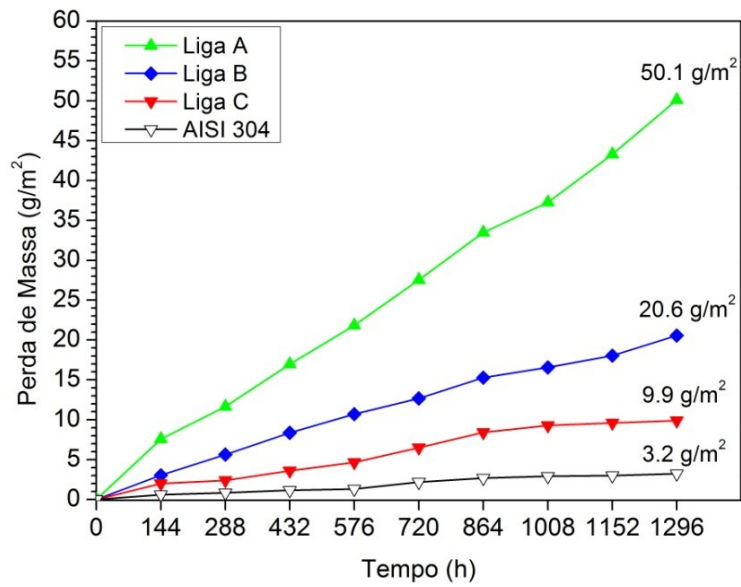
efeito negativo do Mn à sua forte atividade química, ou seja, baixa eletronegatividade, ampla faixa de pH e potencial em que os íons Mn^{2+} são estáveis no diagrama de Pourbaix, um valor bastante negativo do potencial de eletrodo padrão, e uma alta tendência de formar inclusões não metálicas. Por outro lado, o efeito benéfico do Cr em promover a formação de uma película compacta de Cr_2O_3 que protege o substrato está bem estabelecido.

É interessante ressaltar que o Cr e Mn também afetam o EMF das ligas Fe-Mn-Si. Além disso, a adição de Mn é essencial para obter o EMF nessas ligas [13,17,33]. Dessa forma, baseado nos valores de densidade de corrente passiva (i_{pass}) em altos potenciais encontrados para ligas inoxidáveis com EMF e tendo em conta que esses materiais exibem taxas de corrosão inaceitavelmente altas na região do potencial de corrosão, é possível afirmar que esses aços inoxidáveis são adequados para aplicação em ambientes fortemente oxidantes ou em condições de proteção anódica.

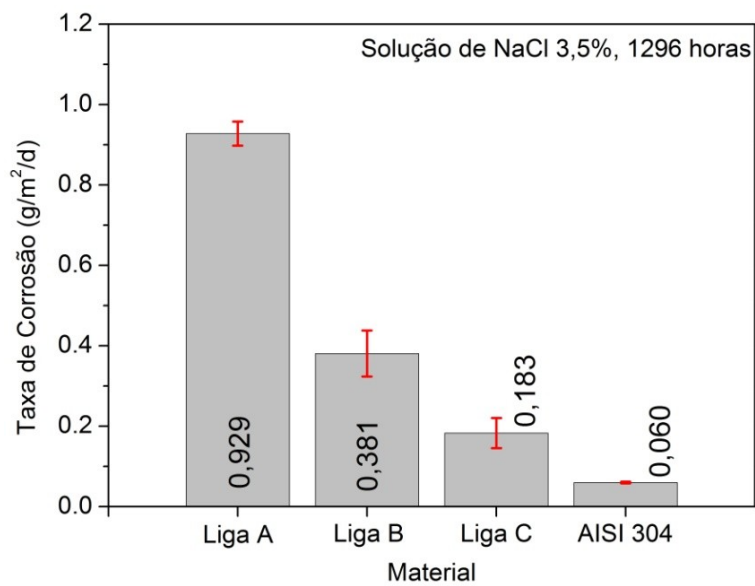
5.6.2 Ensaio de perda de massa por imersão em solução de NaCl 3,5%

A Figura 5.41 (a) mostra as curvas de perda massa em solução de NaCl 3,5% das ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304. Nota-se que a perda de massa das ligas aumenta com o tempo de imersão e que as ligas com EMF apresentaram perdas de massa maiores do que a do aço inoxidável AISI 304. A Figura 5.41 (b) apresenta as taxas de corrosão (TC) obtidas a partir das curvas de perda de massa. Nota-se que os valores de taxa de corrosão das ligas com EMF são maiores do que o do aço inoxidável AISI 304, com as ligas apresentando a seguinte ordem de TC: liga A > liga B > liga C > AISI 304.

Todas as ligas com EMF apresentaram corrosão localizada por pites após 1296 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%: A Figura 5.42 mostra a morfologia dos pites formados sobre as ligas. Como já discutido anteriormente, os pites nucleiam preferencialmente na borda de inclusões de óxidos de (Fe, Mn, Cr, Si) e de inclusões de sulfeto de (Fe,Cr,Mn) na microestrutura dessas ligas. A Tabela 5.14 apresenta a composição química das inclusões.

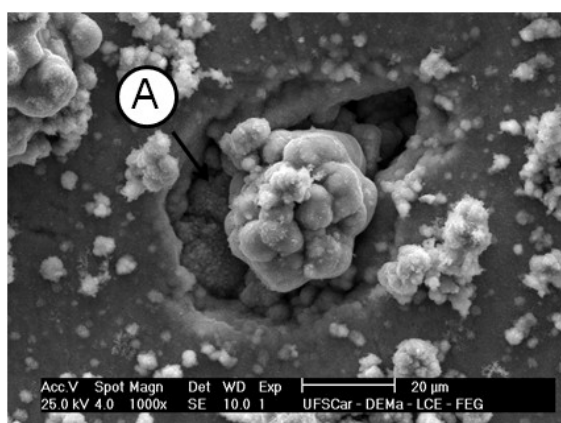


(a)

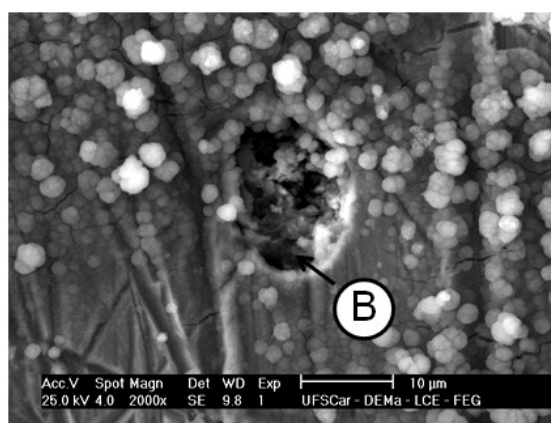


(b)

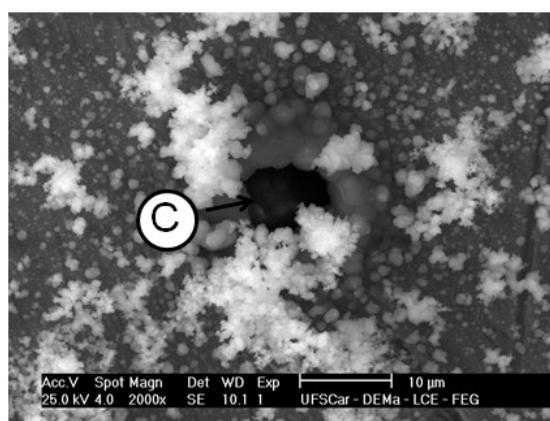
Figura 5.41 Perda de Massa em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5% e (b) taxa de corrosão para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304.



(a)



(b)



(c)

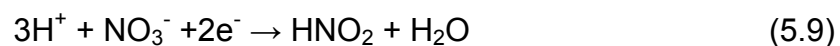
Figura 5.42 Imagens de MEV dos pites formados nas ligas inoxidáveis com EMF após 1296 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%: (a) liga A, (b) liga B e (c) liga C.

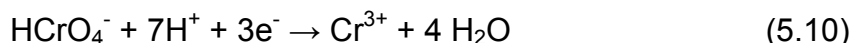
Tabela 5.14 Composição química (% em peso) das inclusões na microestrutura das ligas com EMF, obtida por EDS.

Elemento	Composição (%em peso)		
	Ponto A	Ponto B	Ponto C
Fe	42,90	65,33	57,82
Cr	12,57	17,40	14,31
Co	-	-	6,85
Mn	25,62	1,67	9,33
Si	6,54	10,45	-
Ni	0,87	2,10	-
Outros	O: 11,50	Cl: 3,06	O: 10,16 Al: 1,53

5.6.3 Ensaio de imersão em solução de HNO₃ 5M + K₂Cr₂O₇ 0,028 M em ebulição

Para investigar a resistência à corrosão em ambientes fortemente oxidantes, foram realizados ensaios de perda de massa em solução de HNO₃ 5 M + K₂Cr₂O₇ 0,028 M em ebulição (solução de Coriou). A Figura 5.43 apresenta as taxas de corrosão das ligas após 6 horas de imersão. Observa-se que as ligas com EMF apresentam taxa de corrosão menor do que o aço inoxidável AISI 304 (32,0 g/m²d), indicando que a resistência à corrosão dessas ligas é maior em ambientes fortemente oxidantes. Entre as ligas, a liga C apresenta a menor taxa (9,2 g/m²d), seguida pela liga B (10,8 g/m²d) e A (31,7 g/m²d). O melhor desempenho das ligas com EMF neste meio pode ser atribuído à adição de Si. De acordo com Kajimura *et al.* [100], na solução de Coriou, o HNO₃ e os íons Cr⁶⁺ são reduzidos através das reações (5.9) e (5.10), respectivamente:





Estas reações deslocam o potencial de corrosão do aço inoxidável para a região transpassiva, sob tal condição, o filme passivo (Cr_2O_3) do aço inoxidável começa a se dissolver de acordo com a reação (5.11). Assim, o Cr não é um elemento eficaz para aumentar a resistência à corrosão do aço inoxidável nesta região de potencial. Por outro lado, o efeito benéfico das adições de Si (> 2% em peso) no aço inoxidável é atribuído a sua capacidade de formar um filme passivo rico em Si, que suprime as reações catódicas (5.9) e (5.10), diminuindo assim a taxa de corrosão.

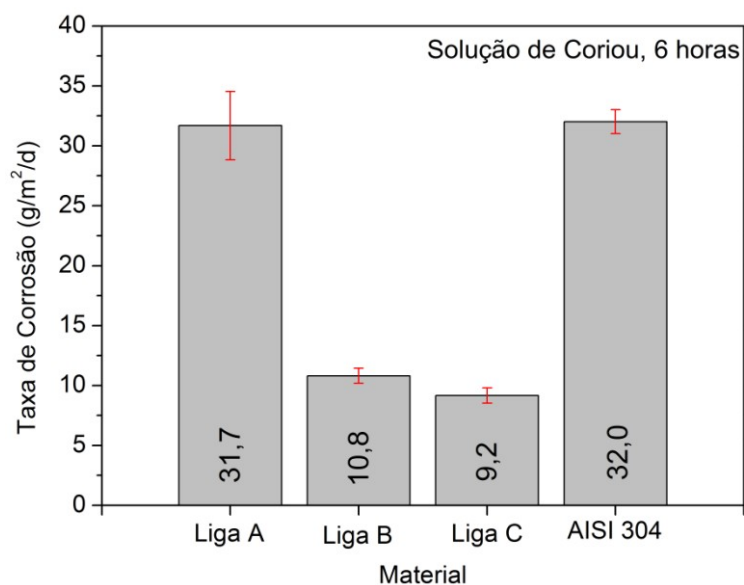
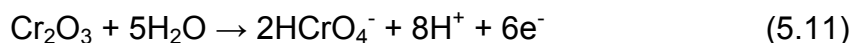


Figura 5.43 Taxa de corrosão das ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304 em solução de HNO_3 5 M + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,028 M em ebulição.

A Figura 5.44 mostra as microestruturas das ligas com EMF e aço inoxidável AISI 304, após 6 h de imersão na solução de HNO_3 5 M + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,028 M em ebulição. As micrografias confirmam os níveis de perda de massa, e um ataque generalizado pode ser observado em todas as ligas com EMF. No

entanto, a liga A apresenta o ataque mais acentuado, com um ataque significativo nas interfaces metal – inclusões de óxido, provavelmente devido à segregação preferencial de impurezas nestes locais [48]. Um ataque mais leve foi observado na liga C, seguido pela liga B. O aço inoxidável AISI 304 exibiu o ataque mais severo, que ocorreu preferencialmente nos contornos de grãos. Considerando que o aço inoxidável AISI 304 está na condição solubilizado e que possui um teor de Si baixo (0,39% em peso), esta forma de corrosão intergranular não está associada à sensitização, mas pode ser atribuída à segregação de Si nos contornos de grão e da resultante formação de sítios ativos. Por outro lado, a ausência de ataque intergranular nas ligas com EMF, que contém um teor de Si relativamente elevado (~ 5% em peso), pode ser atribuída à distribuição homogênea do Si na matriz e ao conseqüente comportamento eletroquímico similar das faces e dos contornos de grãos. Essas suposições são suportadas pelos estudos de Robin *et al.* [87], Mayuzumi *et al.*[107] e Kasparova [108], que observaram que o teor de Si e a sua distribuição na matriz metálica exercem uma influência significativa sobre a susceptibilidade à corrosão intergranular do aço inoxidável em ambientes fortemente oxidantes.

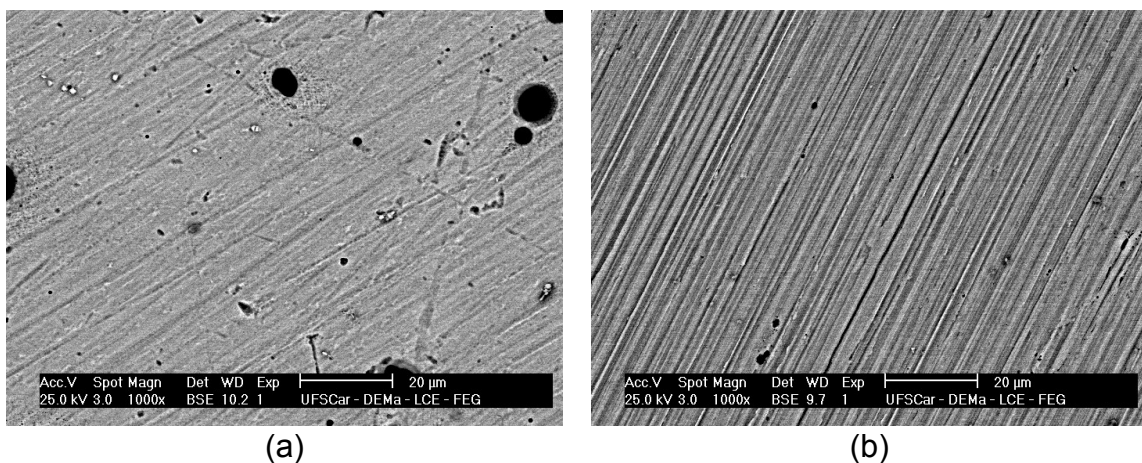


Figura 5.44 Imagens de MEV da microestrutura das ligas após 6 h de imersão em solução de HNO_3 5 M + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,028 M em ebulição: (a) liga A, (b) liga B, (c) liga C e (d) aço inoxidável AISI 304.

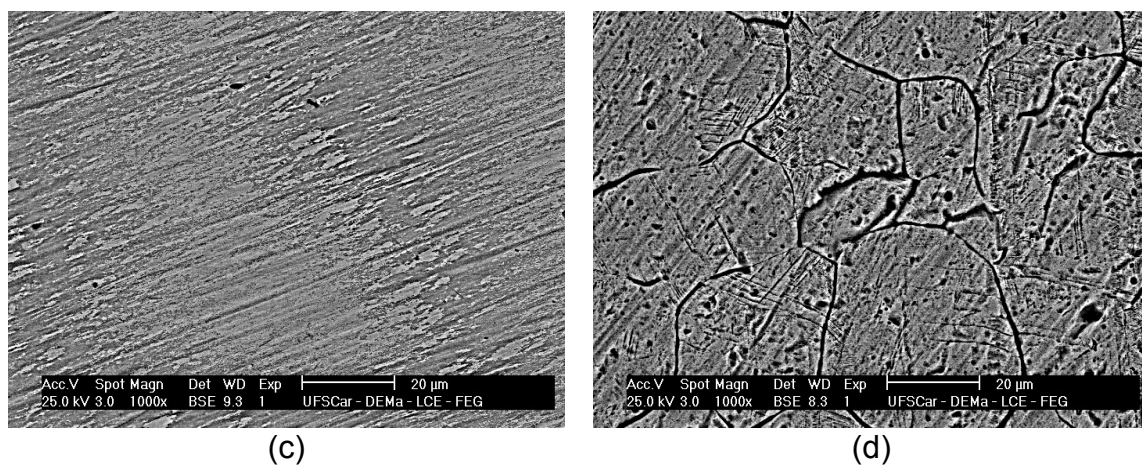


Figura 5.43 (continuação) Imagens de MEV da microestrutura das ligas após 6 h de imersão em solução de HNO_3 5 M + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,028 M em ebulição: (a) liga A, (b) liga B, (c) liga C e (d) aço inoxidável AISI 304.

6 CONCLUSÕES

1. O comportamento anódico e a taxa de corrosão em solução de H_2SO_4 0,5 M das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF não se altera significativamente com o aumento da fração volumétrica de martensita- ϵ .
2. As três ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF apresentam uma região passiva similar, no entanto, o comportamento anódico das ligas na região de dissolução ativa é diferente.
3. As ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF apresentam uma menor capacidade de formar filmes passivos em relação ao aço inoxidável AISI 304.
4. A proteção dos filmes passivos formados anodicamente sobre as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF é semelhante à do aço inoxidável AISI 304.
5. A estabilidade dos filmes passivos formados anodicamente sobre as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF é inferior à do aço inoxidável AISI 304.
6. A taxa de corrosão das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF é muito maior do que a do aço inoxidável AISI 304 em solução de H_2SO_4 0,5 M.
7. Os teores de Cr e Mn têm grande influência na resistência à corrosão das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF.
8. As ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF possuem baixa resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5% em comparação ao aço inoxidável AISI

9. Devido ao elevado teor de Mn, as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF são altamente propensas à corrosão por pites em ambientes com cloretos.
10. As análises por XPS revelam que um teor elevado de Si^{4+} (cerca de 40% at.) está presente nos filmes passivos formados anodicamente sobre as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF em solução de H_2SO_4 0,5 M.
11. A elevada proteção dos filmes passivos formados anodicamente sobre as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF em solução de H_2SO_4 0,5 M resulta de um filme protetor que consiste de um oxi-hidróxido de Cr^{III} com cátions de Si^{4+} incorporados na forma química de silicato.
12. O Si^{4+} age como um dopante nos filmes passivos formados anodicamente sobre as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF, tornando-os menos defeituosos e mais espessos do que os filmes formados sobre o aço inoxidável AISI 304.
13. As ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF exibem melhor resistência à corrosão do que o aço inoxidável AISI 304 em ambientes fortemente oxidantes.
14. Devido ao alto teor de silício, as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF não são suscetíveis ao ataque intergranular em ambientes fortemente oxidantes.

7 SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar o comportamento anódico e a taxa de corrosão das fases martensítica e austenítica individualmente por meio de medidas microeletroquímicas.
2. Elaborar ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) variando apenas os teores de Cr e Mn, buscando encontrar um equilíbrio entre EMF e resistência à corrosão.
3. Investigar a influência da adição de elementos terras raras e de Cu na passivação em ambientes contendo cloretos e no EMF das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co).
4. Estudar o potencial de pite em regiões livres de inclusões por meio de medidas microeletroquímicas.
5. Desenvolver o estudo do perfil de concentração por profundidade do Si, Cr e Fe no filme passivo por meio de análises de XPS.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials**. 1ªed. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
2. YANG, J. H.; CHEN, H.; WAYMAN, C. M. Development of iron based shape memory alloys associated with FCC to HCP martensitic transformations: Part I, Shape memory behavior. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 23, p.1431-1437, 1992.
3. NISHIYAMA, Z. **Martensitic Transformation**. Editado por Morris E. Fine, M. Meshii, C. M. Wayman. 1ªed. New York: Academic Press, 1978.
4. GU, Q.; HUMBEECK, J.V.; DELAEY, L. A review on the martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys. **Journal de Physique IV**, Coloque C3, n.4, p.135-144, 1994.
5. OTUBO, J.; MEI, P. R.; KOSHIMIZU, S.; SHINOHARA, A. H.; SUZUKI, C. K.. Relations between thermomechanical treatment, microstructure and α' martensite in Fe based stainless shape memory alloys. **Materials Science & Engineering A**, v.273, p.533-537, 1999.
6. KAJIWARA, S. Characteristic features of shape memory effect and related transformation behaviour in Fe-based alloys. **Materials Science & Engineering A**, v.273, p.67-88, 1999.
7. WAN, J.; CHEN, S. Martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si based alloys. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.9, p.303-312, 2005.
8. HUIJUN, L.; DUNNE, D.; KENNON, N. Factors influencing shape memory effect and phase transformation behaviour of Fe-Mn-Si based shape

- memory alloys. **Materials Science & Engineering A**, v.273, p.517-523, 1999.
9. SMALLMAN, R.E.; NGAN, A.H.W. **Physical Metallurgy and Advanced Materials**. 7^aed. Londres: Elsevier, 2007.
10. BRACKE, L.; MERTENS, G.; PENNING, J.; COOMAN B.C.; LIEBEHERR, M.; AKDUT, N. Influence of phase transformations on the mechanical properties of high-strength austenitic Fe-Mn-Cr steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 37, p.307-317, 2006.
11. OTUBO, J. **Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: elaboração e caracterização**. Tese (Doutorado em Engenharia de Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
12. MIYAZAKI, S.; OTSUKA, K. Development of shape memory alloys. **ISIJ International**, v.29, n.5, p.353-377, 1989.
13. OTSUKA, H.; YAMADA, H.; MARUYAMA, T.; TANAHASHI, H.; MATSUDA, S.; MURAKAMI, M. Effects of alloying additions on Fe-Mn-Si shape memory alloys. **ISIJ International**, v.30, n.8, p.674-679, 1990.
14. **Characteristics and applications of Shape Memory Alloy**. Disponível em: <http://www.awaji-m.jp/english/r_and_d/pdf/memory_alloy.pdf> Acesso em: 06 fev. 2011.
15. SATO, A.; CHISHIMA, E.; SOMA, K.; MORI, T. Shape memory effect in $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ transformation in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals. **Acta Metallurgica**, v.30, p.1177-1183, 1982.

16. SATO, A.; YAMAJI, Y.; MORI, T. Physical properties controlling shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys. **Acta Metallurgica**, v.34, p.287-294, 1986.
17. MURAKAMI, M.; OTSUKA, H.; SUZUKI, H. G.; MATSUDA, S. Complete shape memory effect in polycrystalline Fe-Mn-Si alloys. In: The international conference on martensitic transformations, ICOMAT 86, 1986, Sendai. **Proceedings...** Sendai: The Japan Institute, 1986, p.985.
18. MORIYA, Y.; KIMURA, H.; HASHIZUME, S.; SUZUKI, S.; SUZUKI, H.; SAMPEI, T. Properties of Fe-Cr-Ni-Mn-Si(-Co) shape memory alloys. **Journal de Physique IV**, Colloque C4, 1, p.433-437, 1991.
19. RONG, L. J.; PING, D. H.; LI, Y. Y.; SHI, C. X. Improvement of shape memory effect in Fe-Mn-Si alloy by Cr and Ni addition. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v.32, n.12, p.1905-1909, 1995.
20. HUANG, X.; CHEN, S.; HSU, T. Y.; ZUYAO, X. Corrosion behavior of Fe₂₅Mn₆Si₅Cr shape memory alloys modified with rare earth in a NaCl solution. **Journal of Materials Science**, v.39, p.6857-6859, 2004.
21. LI, J.C.; ZHAO, M.; JIANG, Q. Alloy Design of FeMnSiCrNi Shape-Memory Alloys Related to Stacking-Fault Energy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31, p.581-584, 2000.
22. HAMERS, A. A. H.; WAYMAN, C. M. Shape memory behavior in Fe-Mn-Co alloys. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v.25, p.2723-2728, 1991.
23. YANG, J. H.; CHEN, H.; WAYMAN, C. M. Development of iron based shape memory alloys associated with FCC to HCP martensitic transformations: Part II, Transformation behavior. **Metallurgical Transactions A**, v. 23, p.1439-1444, 1992.

24. NASCIMENTO, F. C. **Efeito do tamanho de grão nas propriedades mecânicas e na recuperação de forma de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma**. Tese (Doutorado em Engenharia de Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
25. ZHANG, W.; LI, N.; WEN, Y. H.; HUANG, S. K. Grain refinement and carbide precipitation in Fe–Mn–Si–Cr–Ni–C shape memory alloy fabricated by equal channel angular pressing. **Materials Science and Technology**, v. 26, n. 6, p. 691–694, 2010.
26. LI, J. C.; LU, X. X.; JIANG, Q. Shape memory effects in a Fe₁₄Mn₆Si₉Cr₅Ni alloy for joining pipe. **ISIJ International**, v.40, p.1124-1126, 2000.
27. DAI, P.; ZHOU, L. Investigation on the connecting strength of Fe-Mn-Si-C shape memory alloy pipe coupling. **Journal of Materials Science**, v.41, p.3441-3443, 2006.
28. MARUYAMA, T.; KURITA, T.; KOZAKI, S.; ANDOU, K.; FARJAMI, S.; KUBO, H. Innovation in producing crane rail fishplate using Fe-Mn-Si-Cr based shape memory alloy. **Materials Science and Technology**, v.24, n.8, p.908-912, 2008.
29. SAWAGUCHI, T.; SAHU, P.; KIKUCHI, T.; OGAWA, K.; KAJIWARA, S.; KUSHIBE, A.; HIGASHINO, M.; OGAWA, T. Vibration mitigation by the reversible fcc/hcp martensitic transformation during cyclic tension–compression loading of an Fe–Mn–Si-based shape memory alloy. **Scripta Materialia**, v.54, p.1885-1890, 2006.

30. JANKE, L.; CZADERSKI, C.; MOTAVALLI, M.; RUTH, J. Applications of shape memory alloys in civil engineering structures – Overview, limits and new ideas. **Materials and Structures**. v.38, p.578-592, 2005.
31. XUEMEI, Z.; YANSHENG Z. Effect of ϵ -martensite on the electrochemical corrosion behaviour of Fe-Mn-Si shape memory alloy in aqueous solutions. **Journal of Materials Science Letters**, v.16, p.1516-1517, 1997.
32. CHARFI, A.; BOURAOUI, T.; FEKI, M.; BRADAI, C.; NORMAND, B. Surface treatment and corrosion behaviour of Fe-32Mn-6Si shape memory alloy. **Comptes Rendus Chimie**, v.12, p.270-275, 2009.
33. SÖDERBERG, O.; LIU, X.W.; YAKOVENKO, P.G.; ULLAKKO, K.; LINDROOS, V.K. Corrosion behaviour of Fe–Mn–Si based shape memory steels trained by cold rolling. **Materials Science and Engineering A**, v.273–275, p.543–548, 1999.
34. LECIS, G. C.; LENARDI, C.; SABATINI, A. The effect of Mn-depleted surface layer on the corrosion resistance of shape memory Fe-Mn-Si-Cr alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 28, p. 1219-1222, 1997.
35. LIN H. C.; LIN K. M.; LIN C. S.; OUYANG T. M. The corrosion behavior of Fe-based shape memory alloys. **Corrosion Science**, v.44, p.2013-2026, 2002.
36. MAJI, B. C.; DAS, C. M.; KRISHNAN, M.; RAY, R. K. The corrosion behaviour of Fe–15Mn–7Si–9Cr–5Ni shape memory alloy. **Corrosion Science**, v.48, p.937-949, 2006.
37. ZHANG, Y. S.; ZHU, X. M.; ZHONG, S. H. Effect of alloying elements on the electrochemical polarization behavior and passive film of Fe–Mn base

- alloys in various aqueous solutions. **Corrosion Science**, v.46, p. 853-876, 2004.
38. ZHANG, Y. S.; ZHU, X. M. Electrochemical polarization and passive film analysis of austenitic Fe–Mn–Al steels in aqueous solutions. **Corrosion Science**, v.41, p. 1817-1833, 1999.
39. HU, B.; BAI, P.; DONG, Z.; CHENG, J. Effect of Cu addition on corrosion resistance and shape memory effect of Fe-14Mn-5Si-9Cr-5Ni alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.19, p.149-153, 2009.
40. LI, H.; DUNNE, D. New corrosion resistance iron-based shape memory alloys. **ISIJ International**, v.37, n.6, p.605-609, 1997.
41. SILVA, C. E.; OTUBO, J. A influência do tempo e da temperatura de austenitização e da composição química na microestrutura de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 1, p. 33-37, 2010.
42. STANFORD, N.; DUNNE, D. P.; Martensite/particle interactions and the shape memory effect in an Fe–Mn–Si-based alloy. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 4334–4343, 2007.
43. CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 2^aed. Addison-Wesley Publ. Co. Inc. Reading, 1978.
44. STANFORD, N.; DUNNE, D. P. Effect of Si on the reversibility of stress-induced martensite in Fe–Mn–Si shape memory alloys. **Acta Materialia**, v.58, p.6752-6762, 2010.

45. **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)**. G102: Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
46. BRIGGS, D.; SEAH, M. P. **Practical Surface Analysis: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy**. 2^aed. Chichester: John Wiley & Sons, 1990.
47. NASCENTE P. A. P. Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 228, p.145-150, 2005.
48. MURALEEDHARAN, P.; SCHNEIDER, F.; MUMMERT, K. Segregation effects on the corrosion behaviour of a phosphorus-doped AISI type 304L stainless steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 270, p. 342-348, 1999.
49. BRUEMMER, S. M. Grain Boundary Composition Effects on Environmentally Induced Cracking of Engineering Materials. **Corrosion**, v.44, p.364-371, 1988.
50. **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)**. G31: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.
51. NASCIMENTO, F. C.; BUENO, J. C.; LEPIENSKI, C. M.; OTUBO, J.; MEI, P. R. Determinação das propriedades mecânicas da martensita- ϵ por indentação instrumentada em ligas inoxidáveis com memória de forma. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 1, p. 39-44, 2010.
52. Pourbaix, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. 2. ed. Houston: NACE International, 1974, p. 644.
53. SONG, G. Transpassivation of Fe-Cr-Ni stainless steels. **Corrosion Science**, v.47, p.1953-1987, 2005.

54. OSOZAWA, K.; ENGELL, H. J. The anodic polarization curves of iron-nickel-chromium alloys. **Corrosion Science**, v.6, p.389-393, 1966.
55. SEDRIKS, A. J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. **Corrosion**, v.42, p.376-389, 1986.
56. MORIYA, Y.; KIMURA, H.; ISHIZAKI, S.; HASHIZUME, S.; SUZUKI, S.; SUZUKI, H.; SAMPEI, T. Properties of Fe-Cr-Ni-Mn-Si(-Co) shape memory alloys. **Journal de Physique IV, Colloque C4**, v.1, p.433–437, 1991.
57. ZHANG, Y. S.; ZHU, X. M.; LIU, M.; CHE, R. X. Effect of anodic passivation on the constitution, stability and resistance to corrosion of passive film formed on an Fe-24Mn-4Al-5Cr alloy. **Applied Surface Science**, v.222, p. 89-101, 2004.
58. REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and Corrosion Control**. 4thed. New York: Wiley-Interscience, 2008. 512 p.
59. BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7/8, p. 1073-1082, 1996.
60. LAVIGNE, O.; ALEMANY-DUMONT, C.; NORMAND, B.; BERGER, M. H.; DUHAMEL, C.; DELICHÉRE, P. The effect of nitrogen on the passivation mechanisms and electronic properties of chromium oxide layers. **Corrosion Science**, v. 53, p. 2087-2096, 2011.
61. QIAO, Y. X.; ZHENG, Y. G.; KE, W.; OKAFOR, P. C. Electrochemical behaviour of high nitrogen stainless steel in acid solutions. **Corrosion Science**, v. 51, p. 979-986, 2009.

62. METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; BABIĆ R.; GRUBAČ, Z.; PETROVIĆ, Ž.; LAJČI, N. High corrosion resistance of austenitic stainless steel alloyed with nitrogen in an acid solution. **Corrosion Science**, v. 53, p. 2176-2183, 2011.
63. TERADA, M.; ANTUNES, R. A.; PADILHA, A. F.; MELO, H. G.; COSTA, I.; Comparison of the corrosion resistance of DIN W. Nr. 1.4970 (15%Cr-15%Ni-1,2%Mo-Ti) and ASTM F-138 (17%Cr-13%Ni-2.5%Mo) austenitic stainless steels for biomedical applications. **Materials Research**, v. 9, n. 3, p. 281-286, 2006.
64. FREIRE, L.; CARMEZIM, M. J.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F. The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 6174-6181, 2010.
65. BRUG, G. J.; EEDEN, A. L. G.; SLUYTERS-REHBACH, M.; SLUYTERS, J. H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v.176, p.275-295, 1984.
66. OSÓRIO, W. R.; PEIXOTO, L. C.; GARCIA, L. R.; GARCIA, A. Electrochemical corrosion response of a low carbon heat treated steel in a NaCl solution. **Materials and Corrosion**, v. 60, p.805-812, 2009.
67. OSÓRIO, W. R.; PEIXOTO, L. C.; GARCIA, A. Electrochemical corrosion behaviour of a Ti-IF steel and a SAE 1020 steel in a 0.5M NaCl solution. **Materials and Corrosion**, v. 61, p. 407-411, 2010
68. SHUKLA, A. K.; BALASUBRAMANIAM, R. Effect of surface treatment on electrochemical behavior of CP Ti, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys in simulated human body fluid. **Corrosion Science**, v. 48, p. 1696-1720, 2006.

69. OLSSON, C. O. A.; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels: chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1093-1104, 2003.
70. GE, H. H.; ZHOU, G. D.; WU, W. Q. Passivation model of 316 stainless steel in simulated cooling water and the effect of sulfide on the passive film. **Applied Surface Science**, v. 211, p. 321–334, 2003.
71. MAURICE, V.; YANG, W. P.; MARCUS, P. XPS and STM study of passive films formed on Fe-22Cr(110) single-crystal surfaces. **Journal of Electrochemical Society**, v. 143, p. 1182-1200, 1996.
72. MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. 1^aed. New York: Springer, 2010. 575 p.
73. HAUPT, S.; STREHBLOW, H. H. A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on Fe/Cr alloys in 0.5 M H₂SO₄. **Corrosion Science**, v. 37, p. 43-54, 1995.
74. CARMEZIM, M.J.; SIMÕES, A.M.; MONTEMOR, M.F.; DA CUNHA BELO, M. Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 47, p. 581-591, 2005.
75. FENG, Z.; CHENG, X.; DONG, C.; XU, L.; LI, X. Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott-Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 52, p. 3646-3653, 2010.
76. NICIC, I.; MACDONALD, D. D. The passivity of type 316L stainless steel in borate buffer solution. **Journal of Nuclear Materials**, v. 379, p. 54-58, 2008.

77. DI PAOLA, A. Semiconducting properties of passive films on stainless steels. **Electrochimica Acta**, v. 34, p. 203–210, 1989.
78. ASAMI, K.; HASHIMOTO, K.; SHIMODAIRA, S. An XPS study of the passivity of iron-chromium alloys in sulphuric acid. **Corrosion Science**, v. 18, p. 151-160, 1978.
79. KRUGER, J. The nature of the passive film on iron and ferrous alloys. **Corrosion Science**, v. 29, p. 149-162, 1989.
80. FATTAH-ALHOSSEINI, A.; SOLTANI, F.; SHIRSALIMI, F.; EZADI, B.; ATTARZADEH, N. The semiconducting properties of passive films formed on AISI 316 L and AISI 321 stainless steels: A test of the point defect model (PDM). **Corrosion Science**, v.53, p. 3186–3192, 2011.
81. Ha, H.; Jang, H.; Kwon, H.; Kim, S. Effects of nitrogen on the passivity of Fe–20Cr alloy. **Corrosion Science**, v. 51, p.48-53, 2009.
82. MARTINI, E. M. A.; MULLER, I. L. Characterization of the film formed on iron in borate solution by electrochemical impedance spectroscopy. **Corrosion Science**, v.42, p.433-454, 2000.
83. TAVEIRA, L. V.; MONTEMOR, M. F.; DA CUNHA BELO, M.; FERREIRA, M. G.; DICK, L. F. P. Influence of incorporated Mo and Nb on the Mott–Schottky behavior of anodic films formed on AISI 304L. **Corrosion Science**, v.52, p.2813-2818, 2010.
84. FATTAH-ALHOSSEINI, A.; ALEMI, M. H.; BANAEI, S. Diffusivity of point defects in the passive film on stainless steel. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, p. 1-6, 2011. Disponível em: <<http://www.sage-hindawi.com/journals/ijelc/2011/968512/cta/>>. Acesso em: 20 fev. 2011.

85. ALVES, V. A.; BRETT, C. M. A. Characterisation of passive films formed on mild steels in bicarbonate solution by EIS. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 2081–2091, 2002.
86. XU, J.; LIU, L.; LU, X.; JIANG, S. Effect of carbon doping on electrochemical behavior of nanocrystalline Ti_5Si_3 film in NaCl solution. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p. 102-105, 2011.
87. HAKIKI, N. E.; BOUDIN, S.; RONDOT, B.; DA CUNHA BELO, M. The electronic structure of passive films formed on stainless steels. **Corrosion Science**, v.37, p.1809-1822, 1995.
88. HAKIKI, N. E.; MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S.; DA CUNHA BELO, M. **Corrosion Science**, v.42, p.687-702, 2000.
89. GOODLET, G.; FATY, S.; CARDOSO, S.; FREITAS, P. P.; SIMÕES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S.; DA CUNHA BELO, M. The electronic properties of sputtered chromium and iron oxide films. **Corrosion Science**, v.46, p.1479-1499, 2004.
90. JIANGA, Z.; DAIA, X.; MIDDLETON, H. Effect of silicon on corrosion resistance of Ti–Si alloys. **Materials Science and Engineering B**, v. 176, p. 79-86, 2011.
91. METIKOS-HUKOVIC, M.; KWOKAL, A.; PILJAC, J. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. **Biomaterials**, v. 24, p. 3765-3775, 2003.
92. SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2^aed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1996.
93. SZKLARSKA-SMIALWSKA, Z. **Pitting corrosion of metals**. 1^aed. Houston: NACE, 1986.

94. PARK, K.; KWON, H. Effects of Mn on the localized corrosion behavior of Fe–18Cr alloys. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 3421-3427, 2010.
95. KNUSTSEN, R. D.; BALL, A. The influence of inclusions on the corrosion behavior of a 12 wt% chromium steel. **Corrosion**, v.47, p.359-368, 1991.
96. RYAN, M. P.; WILLIAMS, D. E.; CHATER, R. J.; HUTTON, B.M.; MCPHAIL, D. S. Why stainless steel corrodes. **Nature**, v.415, p.770-774, 2002.
97. FREDRIKSSON, W.; EDSTRÖM, K.; OLSSON, C.-O. A. XPS analysis of manganese in stainless steel passive films on 1.4432 and the lean duplex 1.4162. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2505-2510, 2010.
98. ROBIN, R.; MISERQUE, F.; SPAGNOL, V. Correlation between composition of passive layer and corrosion behavior of high Si-containing austenitic stainless steels in nitric acid. **Journal of Nuclear Materials**, v. 375, p. 65-71, 2008.
99. SURVILIENĖ, S.; JASULAITIENĖ, V.; ČEŠŪNIENĖ, A.; LISOWSKA-OLEKSIK, A. The use of XPS for study of the surface layers of Cr–Co alloy electrodeposited from Cr(III) formate–urea baths. **Solid State Ionics**, v.179, p. 222–227, 2008.
100. KAJIMURA, H.; USUKI, N.; NAGANO H. Dual layer corrosion protective film formed on Si bearing austenitic stainless steel in highly oxidizing nitric acid. In: Symposium on Passivity and its Breakdown, 1997, Paris. **Proceedings...** New Jersey: The Electrochemical Society, Inc., 1997. p. 332-343.

101. HIO, K.; ADACHI, T.; YAMADA, T.; TSUCHIDA, Y.; NAKAJIMA, K.; HOSOI, Y. Effects of Al, Si and Mo on passivation characteristics of Fe-10Cr alloys. **Materials Transactions**, v. 42, p. 1723-1730, 2001.
102. MOSSER, A.; HUMBERT, P. Étude par XPS de l'oxydation et de la ségrégation induite à la surface d'aciers inoxydables. **Applied Surface Science**, v. 14, p. 260-270, 1983.
103. MODI, O. P.; MUNGOLE, M. N.; SINGH, K. P. Potentiodynamic studies of modified 9Cr-1Mo ferritic steel in sulphuric acid and seawater. **Corrosion Science**, v. 30, p.941-947, 1990.
104. GRAJCAR, A.; KOŁODZIEJ, S.; KRUKIEWICZ, W. Corrosion resistance of high-manganese austenitic steels. **Archives of Materials Science and Engineering**, v. 41, n.2, p. 77-84, 2010.
105. KANNAN, M. B.; SINGH RAMAN, R. K.; KHODDAM, S. Comparative studies on the corrosion properties of a Fe–Mn–Al–Si steel and an interstitial-free steel. **Corrosion Science**, v. 50, p. 2879–2884, 2008.
106. WU, X. Q.; XU, S.; HUANG, J. B.; HAN, E. H.; KE, W.; YANG, K.; JIANG, Z. H. Uniform corrosion and intergranular corrosion behavior of nickel-free and manganese alloyed high nitrogen stainless steels. **Materials and Corrosion**, v. 59, p. 676-684, 2008.
107. MAYUZUMI, M.; OHTA, J.; KAKO, K.; KAWAKAMI, E. Effect of Silicon and Manganese Additions on the transpassive Corrosion of High-Purity Fe-18% Cr-1.4% Ni Alloys. **Corrosion**, v. 56, p.910-920, 2000.
108. KASPAROVA, O. V. Peculiarities of Intergranular Corrosion of Silicon-Containing Austenitic Stainless Steels. **Protection of Metals**, v. 40, p. 425–431, 2004.