



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA**

**LUIZA AGUIAR GUEDES**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETO E DA  
TEMPERATURA NA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE AÇOS UTILIZADOS EM  
ROLOS NO PROCESSO DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO**

**FORTALEZA - CE**

**Julho/2018**

LUIZA AGUIAR GUEDES

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETO E DA  
TEMPERATURA NA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE AÇOS UTILIZADOS EM  
ROLOS DO PROCESSO DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO

Monografia apresentada ao Programa de  
Graduação em Engenharia Metalúrgica da  
Universidade Federal do Ceará, como requisito  
parcial à obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

FORTALEZA - CE

Julho/2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

G957e Guedes, Luiza Aguiar.

Estudo da influência da concentração de cloreto e da temperatura na resistência a corrosão de aços utilizados em rolos do processo de lingotamento contínuo / Luiza Aguiar Guedes. – 2018.

45 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

1. Lingotamento contínuo. 2. Água de resfriamento. 3. Corrosão por pite. 4. Aço AISI 414. 5. Concentração de cloreto. I. Título.

CDD 669

---

LUIZA AGUIAR GUEDES

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETO E DA  
TEMPERATURA NA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE AÇOS UTILIZADOS EM  
ROLOS DO PROCESSO DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO

Monografia apresentada ao Programa de  
Graduação em Engenharia Metalúrgica da  
Universidade Federal do Ceará, como requisito  
parcial à obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em: \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Walney Silva Araújo (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Janaina Gonçalves Maria da Silva Machado  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Eng. MSc. Hillane Mirelle Lopes Ferreira de Lima  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais, Guedes e Teresa, por todo o amor e educação, que me proporcionaram a oportunidade de ingressar na Universidade.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por ter permitido a minha existência nesta vida, assim como a Espiritualidade, que tem me guiado e me dado forças quando pensei em desistir.

Aos meus pais, por terem me dado a vida, pelo amor e pela educação que me deram, pois são responsáveis pela minha chegada até aqui.

Aos meus familiares, em especial as minhas irmãs Cynthia e Cecília pelo carinho, pelas conversas e pelo apoio em todos esses anos e também a minha tia Olga Guedes, por me incentivar a seguir os meus sonhos e pelo acolhimento em terras inglesas.

Ao meu amor, Ricardo Vidal, por toda a paciência, compreensão, amor e apoio em todas as áreas da minha vida, especialmente nesta reta final da faculdade.

As minhas amigas de longa data que estiveram sempre ao meu lado em todos esses anos, me escutando e compreendendo a minha ausência em alguns encontros devido à faculdade.

Aos colegas de curso, que fizeram os dias se tornarem mais leves e alegres, em especial ao Lucas Moura, a Amanda Bonfim, a Rayssila Ripardo, a Raphaella Hermont e ao Júnior Nogueira.

Ao professor Dr. Walney Silva Araújo por ter concedido a estrutura do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) para a realização deste trabalho, pelos esclarecimentos e orientações durante o período de graduação, bem como pela oportunidade de estágio no LPC.

Aos colegas do laboratório, em especial a professora Dra. Adriana Oliveira, Úrsula, Otílio, Vinícius, Hillane, Daniel e Elder, por toda a atenção, paciência e ensinamentos durante toda a minha permanência no laboratório.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) pela realização de ensaios que foram fundamentais para este trabalho e a Companhia Siderúrgica do Pecém (CSP) pelo fornecimento das amostras utilizadas nos experimentos.

“Seja; não tente se tornar. ”

Osho

## RESUMO

O processo de lingotamento contínuo é uma das possíveis rotas de solidificação do aço, comumente utilizada na produção de placas, chapas, tarugos ou pré-formas. Nesse processo, o metal líquido é vazado e resfriado através de dois principais sistemas, sendo um deles realizado dentro de um molde e outro fora do molde por meio de chuveiros de água posicionados entre os diversos tipos de rolos ao longo do veio do equipamento. Tais rolos, além de serem resfriados pelos chuveiros, possuem sistemas de resfriamento interno para que possam suportar as elevadas temperaturas e tensões do processo, buscando resguardar o material ao máximo. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a influência da concentração de cloreto, encontrada na água utilizada no resfriamento secundário, e da temperatura na resistência a corrosão de três rolos, cada um com diferentes espessuras, utilizados no processo de lingotamento contínuo, que possuem como metal base o aço AISI 4140 e como revestimento o aço AISI 414. Para isso, a partir de cada corpo de prova, foi preparado um eletrodo com dimensões de aproximadamente  $1\text{ cm}^2$ . Foram utilizadas soluções utilizando cloreto de sódio contendo as seguintes concentrações de íons cloreto, em partes por milhão (ppm): 150 ppm, 250 ppm, 350 ppm e 450 ppm. Para cada solução, os eletrodos foram submetidos às temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C. As análises foram realizadas por meio de ensaios eletroquímicos, como Potencial de Circuito Aberto e Polarização Potenciodinâmica, além de micrografias com aumento de 100x realizadas em microscópio óptico antes e após os experimentos para avaliar a presença de produtos de corrosão nas amostras. A partir dos ensaios realizados observa-se uma diminuição da resistência a corrosão dos metais quando nas temperaturas e concentrações de cloreto mais elevadas, sendo mais significativa a deterioração das amostras conforme o aumento do teor de cloreto no meio.

**Palavras-chave:** Lingotamento contínuo, água de resfriamento, corrosão por pite, aço AISI 414, concentração de cloreto.

## ABSTRACT

The continuous casting process is one of the possible solidification routes of steel, commonly used in the production of slabs, sheets, billets or preforms. In this process, the liquid metal is poured and cooled through two main systems, one inside of the mold and another one outside of it with water showers positioned between the several types of rollers along the shaft of the equipment. These rollers also have an internal cooling system in order to make them able to withstand the high temperatures and tensions of the process, providing the maximum protection to the material. Therefore, the present work aims to study the influence of the chloride concentration in the water used on the secondary cooling and the temperature of the process on the corrosion resistance of three rolls, which one with different thicknesses. These materials were identified as the AISI 4140 steel for the body and as the AISI 414 steel for the coating. From each material sample, an electrode with dimensions of approximately 1 cm<sup>2</sup> was prepared. Solutions containing the following concentration of chloride ions in parts per million (ppm) were used: 150 ppm, 250 ppm, 350 ppm and 450 ppm. For each solution, the electrodes were submitted to the temperatures of 25 °C, 35 °C, 45 °C and 55 °C. The tests conducted to analyse the samples were electrochemical tests, such as Open Circuit Potential and Potentiodynamic Polarization, as well as the surface analysis by using an optical microscopy to acquire images with 100x magnification before and after the experiments. As a result, the tests shows that the corrosion resistance of the metals tend to decrease the more the temperatures gets higher and the more the chloride concentrations increases, thus the deterioration of the samples is more significant as the chloride content increases in the environment.

**Keywords:** Continuous casting, cooling water, pitting corrosion, AISI 414 steel, chloride concentration.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do processo de lingotamento contínuo.....	18
Figura 2 – Tipos de rolos utilizados no lingotamento contínuo.....	19
Figura 3 – Ciclo dos metais.....	20
Figura 4 – Dupla camada elétrica de um eletrodo.....	21
Figura 5 – Célula eletroquímica para ensaio de polarização.....	23
Figura 6 – Gráfico de polarização de Tafel obtido de forma experimental.....	24
Figura 7 – Morfologia dos pites, (a) pite profundo, (b) pite ocluso, (c) pite hemisférico.....	25
Figura 8 – Quebra da película passiva devido aos íons cloreto.....	26
Figura 9 – Endurecimento das ligas ferro-cromo.....	27
Figura 10 – Amostras dos rolos identificadas após cortadas na Cut-Off.....	31
Figura 11 – (a) Eletrodos de trabalho, (b) Eletrodo de Platina, (c) Eletrodo de referência $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$ , $\text{KCl}$ (sat.).....	31
Figura 12 – Curvas dos ensaios de polarização para a amostra LU01, mais espessa, nas concentrações de (a) 150 ppm (b) 250 ppm (c) 350 ppm e (d) 450 ppm.....	36
Figura 13 – Curvas dos ensaios de polarização para a amostra LU02, de espessura intermediária, nas concentrações de (a) 150 ppm (b) 250 ppm (c) 350 ppm e (d) 450 ppm.....	37
Figura 14 – Curvas dos ensaios de polarização para a amostra LU03, menos espessa, nas concentrações de (a) 150 ppm (b) 250 ppm (c) 350 ppm e (d) 450 ppm.....	38
Figura 15 – Curvas dos ensaios de polarização para a amostra LU01, mais espessa, nas temperaturas de (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C e (d) 55 °C.....	39
Figura 16 – Curvas dos ensaios de polarização para a amostra LU02, de espessura intermediária, nas temperaturas de (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C e (d) 55 °C.....	39
Figura 17 – Curvas dos ensaios de polarização para a amostra LU03, menos espessa, nas temperaturas de (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C e (d) 55 °C.....	40
Figura 18 – Imagens de microscópio ótico com aumento de 100x para a amostra LU01.....	41
Figura 19 – Imagens de microscópio ótico com aumento de 100x para a amostra LU02.....	42
Figura 20 – Imagens de microscópio ótico com aumento de 100x para a amostra LU03.....	43

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Análise química e classificação dos rolos estudados.....	30
Tabela 2 – Valores de $E_{corr}$ em V, obtidos para a amostra LU01 em meio de cloreto a diferentes temperaturas. ....	34
Tabela 3 – Valores de $E_{corr}$ em V, obtidos para a amostra LU02 em meio de cloreto a diferentes temperaturas. ....	35
Tabela 4 – Valores de $E_{corr}$ em V, obtidos para a amostra LU03 em meio de cloreto a diferentes temperaturas. ....	35

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Rolos e suas principais características e funções.....	19
Quadro 2 – Características e aplicações dos tipos de aços inoxidáveis martensíticos. ....	28

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AISI	American Iron and Steel Institute
CSP	Companhia Siderúrgica do Pecém
EC	Contra eletrodo
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
LACAM	Laboratório de Ensaios Mecânicos
LC	Lingotamento Contínuo
LPC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
OCP	Potencial de Circuito Aberto
PPM	Partes por milhão

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	Erro! Indicador não definido.
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral .....</b>	<b>16</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
<b>3.1</b>	<b>Processo de lingotamento contínuo.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1.1</b>	<b><i>Visão geral do processo .....</i></b>	<b>17</b>
<b>3.1.2</b>	<b><i>Rolos.....</i></b>	<b>18</b>
<b>3.2</b>	<b>Corrosão.....</b>	<b>20</b>
<b>3.2.1</b>	<b><i>Aspectos da corrosão .....</i></b>	<b>20</b>
<b>3.2.2</b>	<b><i>Polarização Eletroquímica .....</i></b>	<b>22</b>
<b>3.2.3</b>	<b><i>Corrosão em aços utilizados nos rolos do LC.....</i></b>	<b>24</b>
<b>3.3</b>	<b>Aços utilizados em rolos no LC .....</b>	<b>26</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>30</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais .....</b>	<b>30</b>
<b>4.2</b>	<b>Eletrodos .....</b>	<b>31</b>
<b>4.3</b>	<b>Microscopia Ótica.....</b>	<b>32</b>
<b>4.4</b>	<b>Ensaios eletroquímicos.....</b>	<b>32</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>34</b>
<b>5.1</b>	<b>Monitoramento do Potencial de circuito aberto .....</b>	<b>34</b>
<b>5.2</b>	<b>Curvas de Polarização.....</b>	<b>35</b>
<b>5.3</b>	<b>Análises de Microscopia Óptica .....</b>	<b>40</b>
<b>5.3.1</b>	<b><i>Amostra mais espessa .....</i></b>	<b>40</b>
<b>5.3.2</b>	<b><i>Amostra intermediária.....</i></b>	<b>41</b>
<b>5.3.3</b>	<b><i>Amostra menos espessa .....</i></b>	<b>42</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>45</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>46</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Dentro de uma usina siderúrgica, tanto integrada como semi-integrada, o processo de lingotamento é responsável pela transformação do aço líquido em um produto sólido, seja ele longo ou plano. A etapa de lingotamento contínuo (LC) que é utilizada atualmente é proveniente de diversas particularidades e avanços tecnológicos que permitiram a produção de itens de aços semi-acabados com maior qualidade e agilidade. Melhorias como a utilização de lubrificantes, sistema de oscilação no molde, sistemas de resfriamento e revestimento adequado dos rolos motorizados são responsáveis pela utilização do LC em ampla escala mundial (GARCIA et al., 2006).

Sustentar as tensões exercidas pela camada sólida do lingote enquanto o mesmo ainda está em processo de solidificação, puxando-o pelo veio do equipamento e dando a forma adequada ao produto, é tarefa dos diversos rolos presentes no equipamento de lingotamento. A escolha do material utilizado no revestimento e a correta utilização do rolete é fundamental para uma boa durabilidade do mesmo, evitando paradas no processo ou possíveis defeitos no aço produzido. No entanto, garantir a qualidade dos rolos envolve investigar as condições de trabalho que englobam, por exemplo, a temperatura do processo, as substâncias presentes no ambiente e os esforços mecânicos realizados.

A utilização de materiais resistentes a corrosão, como aços inoxidáveis, pode ser uma excelente solução para evitar a degradação precoce dos roletes, entretanto, as condições atmosféricas da região onde se encontra a indústria siderúrgica são capazes de exercer forte influência na durabilidade dos equipamentos, sendo a concentração de íons cloreto uma das principais preocupações quando se trata de corrosão em metais.

Além da localização da indústria, é importante analisar o ambiente no qual os equipamentos estão submetidos, pois além das condições atmosféricas, a composição química e concentração dos fluidos que são utilizados nos processos siderúrgicos podem conter poluentes que irão acelerar o processo corrosivo.

Portanto, neste trabalho foram utilizados materiais fornecidos pela Companhia Siderúrgica do Pecém (CSP), localizada na região litorânea do estado do Ceará, para a realização de testes eletroquímicos que tem como finalidade investigar a resistência a corrosão dos rolos utilizados no LC em diferentes temperaturas e concentração de íons cloreto.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Estudar a influência da concentração de cloreto e da temperatura na resistência a corrosão de aços utilizados em três tipos de rolos no processo de lingotamento contínuo.

### 2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar a resistência a corrosão dos aços por meio de técnicas eletroquímicas como: Potencial de Circuito Aberto e Curva de Polarização;
- ✓ Investigar a superfície das amostras antes e após os ensaios eletroquímicos através da técnica de Microscopia Óptica;
- ✓ Analisar qual fator exerce mais influência na corrosão dos materiais analisados, se a concentração de cloreto presente no ambiente ou a temperatura.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Processo de lingotamento contínuo

##### 3.1.1 Visão geral do processo

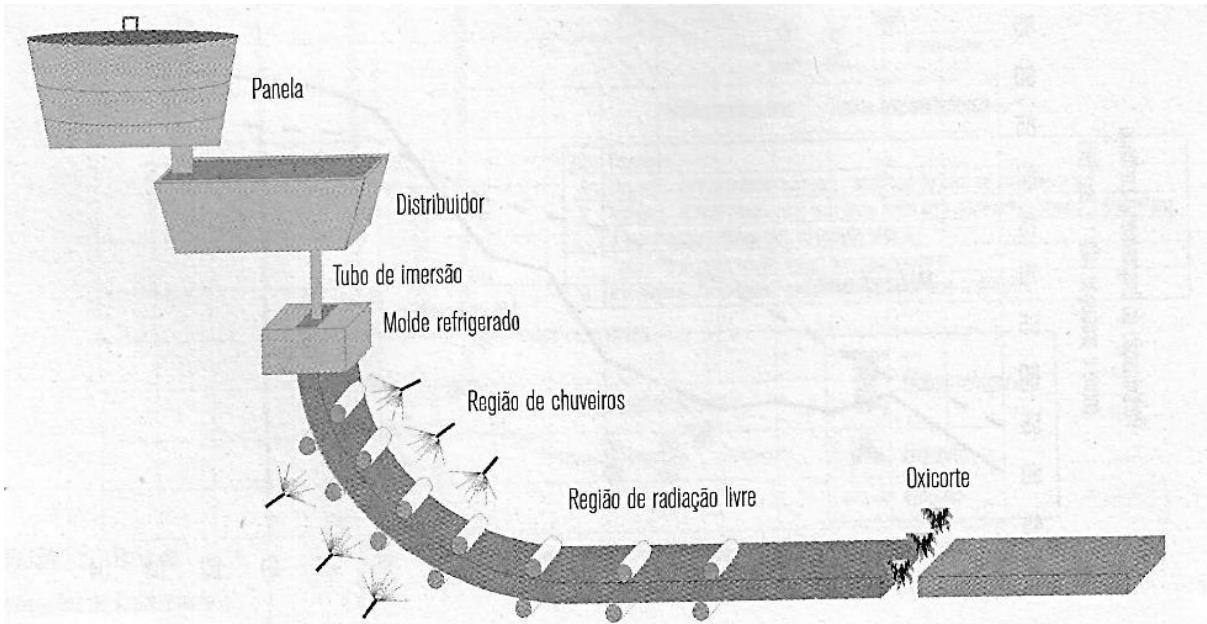
Tradicionalmente, a transformação do aço líquido em um produto sólido resultava em um lingote produzido em um grande molde de ferro fundido, que após a desmoldagem, seria aquecido novamente para se tornar um produto acabado ou semi-acabado através de diversas etapas de laminação. Com o intuito de melhorar o rendimento na produção de aço, os avanços tecnológicos permitiram a melhoria deste processo siderúrgico, culminando no que hoje é conhecido como o lingotamento contínuo. Tal sistema permitiu a diminuição de etapas e do tempo de produção, o aumento do aproveitamento do aço como consequência da continuidade do processo, melhor acabamento superficial, produzindo aços com mais regularidade e menos defeitos causados pelo lingotamento convencional, dentre outras tantas melhorias que contribuíram para que cerca de 90% de todo o aço produzido no mundo seja proveniente do processo de lingotamento contínuo (GARCIA *et al.*, 2006).

O LC é comumente utilizado para a produção dos seguintes produtos considerados semi-acabados: placas, blocos, tarugos e pré-formas. De acordo com Rizzo (2006) cerca de 40% dos aços lingotados no mundo são transformados em produtos longos e 60% em produtos planos, como placas, placas finas e tiras ou chapas finas. Tais itens podem ser diferenciados de acordo com a faixa de largura e espessura que apresentam. As placas, por exemplo, podem adquirir largura de 600 a 4000 mm e espessura de 200 a 400 mm, enquanto as placas finas assumem espessuras somente na faixa de 30 a 150 mm. A CSP, por sua vez, é especialista na produção de placas de aço que são empregados desde em plataformas de petróleo até em torres eólicas.

Sucintamente, nesse processo o aço líquido contido em uma panela é vazado para um distribuidor que é responsável por abastecer um molde através de tubos submersos. No molde ocorre a primeira etapa de resfriamento do aço devido a formação de uma camada sólida do metal, que é puxada através do veio do equipamento com a ajuda de diversos rolos motorizados (GARCIA *et al.*, 2006). O metal atravessa então diversas zonas de resfriamento, nas quais a espessura da sua casca sólida aumenta progressivamente até a completa solidificação para posterior processo de corte do esboço, nome que se dá a forma metálica que está sendo lingotado, nas dimensões adequadas, como é possível observar na Figura 1.

Na região dos chuveiros é onde ocorre o chamado resfriamento secundário do lingote, que ocorre em uma câmara de spray na qual diversos jatos d'água são lançados no produto lingotado e consequentemente nos rolos motorizados, sendo importante controlar a composição química dessa água utilizada, para que não existam íons agressivos ao material.

*Figura 1 – Esquema do processo de lingotamento contínuo.*

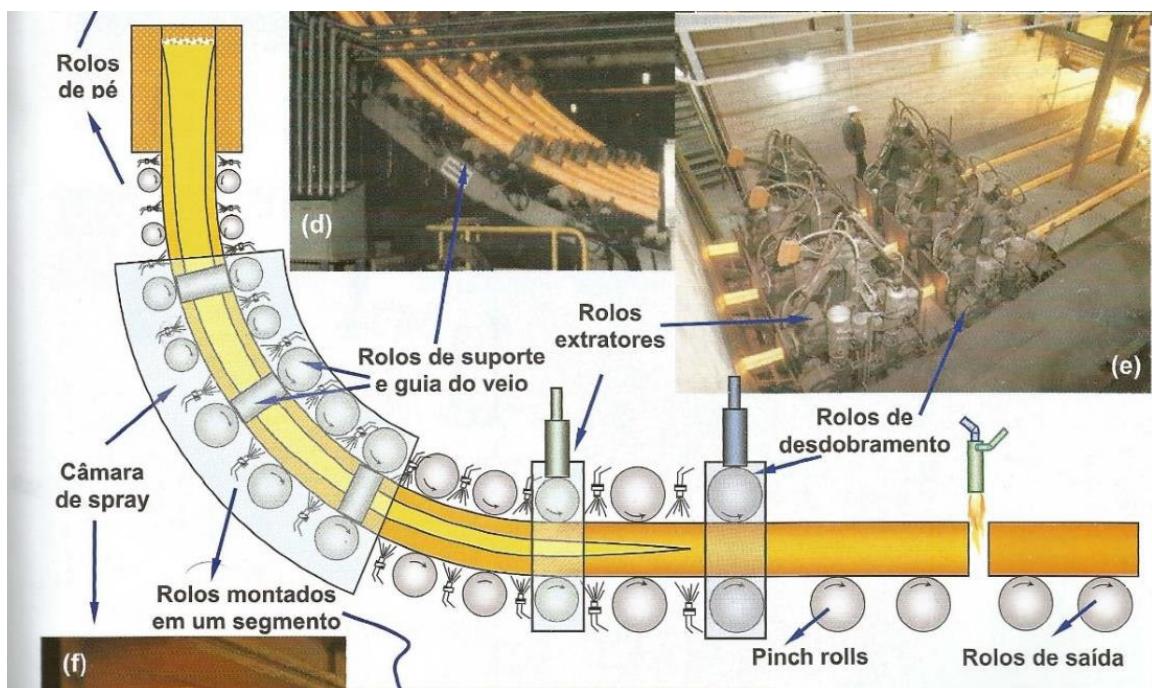


Fonte: Garcia *et al.* (2006).

### 3.1.2 Rolos

Dentre os diversos equipamentos que compõe o LC, os rolos motorizados são responsáveis por suportar o esboço em diversas regiões da máquina, fazendo com que não ocorra o rompimento da camada sólida e a forma da mesma seja preservada. Devido a isso, existem diversos tipos de rolos que são utilizados em diferentes pontos da máquina como pode ser visto na Figura 2 e possuem diferentes características e funções, indicados no Quadro 1.

Figura 2 – Tipos de rolos utilizados no lingotamento contínuo.



Fonte: Rizzo (2006).

Quadro 1 – Rolos e suas principais características e funções.

Tipo de rolos	Principais características e funções
Rolos de pé	Localizados logo após o molde, possuem diâmetros pequenos e evitam o abaulamento do esboço.
Rolos de suporte	Servem para guiar e suportar o produto lingotado do molde até os rolos extratores e se posicionam ao longo do arco formado pelo raio da máquina.
Rolos extractores	Servem para extrair o veio e introduzir ou extrair a barra falsa.
Rolos de dobramento	São responsáveis por desempenar o esboço e desconectar a barra falsa.
<i>Pinch rolls</i>	Retiram a cauda de um veio e a conduzem para o sistema de corte.
Rolos de saída	São utilizados para direcionar os produtos lingotados que já foram cortados para a mesa de transferência.

Fonte: adaptada de Rizzo (2006).

Os rolos utilizados mais próximos ao molde se localizam em uma região onde a película sólida ainda é muito fina e necessita tanto de um rápido resfriamento, como de uma estrutura que sustente o esboço mantendo-o nas dimensões adequadas, por isso tais roletes tendem a possuir diâmetros menores e maior área de contato com o metal (NORDENSTRÖM; STENBACK-LUND, 2006). O diâmetro dos rolos aumenta quanto mais o esboço se aproxima

da etapa de corte, pois a pressão metalostática e a força peso aumentam a medida que a solidificação do aço avança.

Apesar de o aço lingotado chegar a temperaturas de cerca de 1000 °C, devido a sistemas de resfriamento interno dos rolos, a temperatura na superfície dos mesmos pode superar os 500 °C, favorecendo o desgaste e a corrosão, por isso, diferentes materiais podem ser utilizados para compor os roletes, tanto em sua base, como em seu revestimento. A literatura mostra que especificamente para a aplicação em revestimentos dos rolos utilizados no LC os aços martensíticos são bastante utilizados (TOIT; NIEKERK, 2010).

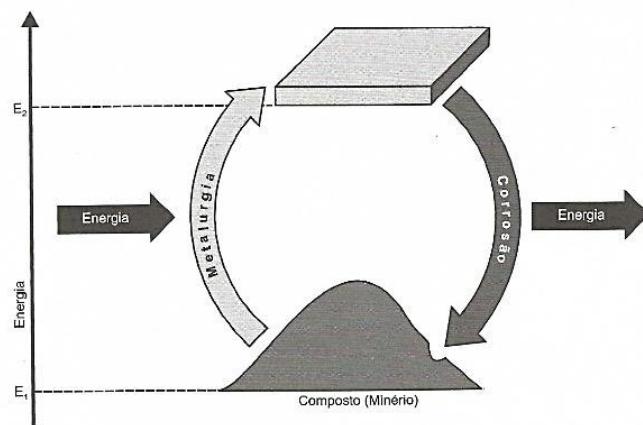
### 3.2 Corrosão

#### 3.2.1 Aspectos da corrosão

A corrosão é um fenômeno de superfície que consiste na transformação de materiais, no caso deste estudo, de materiais metálicos, através de mecanismos químicos ou eletroquímicos, que quando não avaliada corretamente pode ocasionar perdas diretas, como de equipamentos e máquinas em uma indústria, e até perdas humanas, tendo seu custo total avaliado em 4% do produto nacional bruto (GEMELLI, 2001).

É comum afirmar que a corrosão é o inverso dos processos metalúrgicos, pois a energia empregada para retirar oxigênio e enxofre dos minérios produzindo metais puros é liberada quando ocorre a degradação dos metais, que se combinam com elementos não-metálicos transformando-se em compostos parecidos aos encontrados em seu estado natural, como esquematizado na Figura 3.

Figura 3 – Ciclo dos metais.



Fonte: Nunes (2007).

Quando se trata de corrosão de metais é comum pensar na corrosão como um processo eletroquímico, onde uma diferença de potencial elétrico é estabelecida entre duas fases, por exemplo, entre um metal e uma solução diluída na qual o mesmo está imerso. No caso, essas soluções são chamadas de soluções eletrolítica ou somente de eletrólito, pois são capazes de conduzir corrente elétrica.

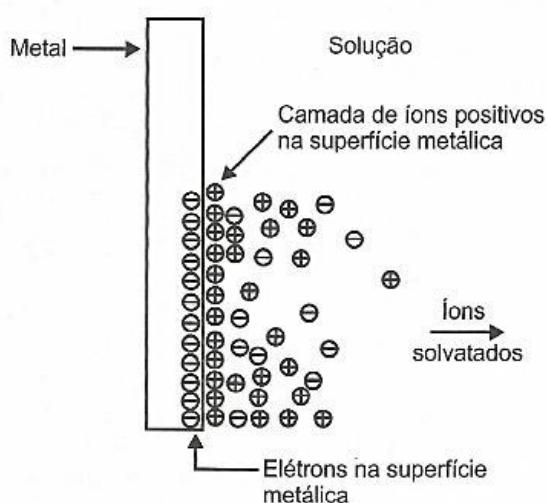
Em termos de elétrons pode-se definir a oxidação como a perda de elétrons por uma espécie química e a redução, de forma oposta, como o ganho de elétron de elétrons por uma determinada espécie química. O metal imerso em um eletrólito começa a liberar íons de acordo com a reação:



onde M é um metal, n corresponde ao número de elétrons perdidos pelo metal e tem-se o que se chama de eletrodo, que corresponde ao metal e a solução eletrolítica vizinha que o envolve. Para exemplificar, considera-se que tais íons metálicos possuem carga positiva, aderido a uma superfície metálica de carga negativa, e as moléculas da solução se orientam na interface metal-solução com carga negativa, ou seja, oposta a carga presente na superfície do metal, ficando ali adsorvidos (NUNES, 2007).

No entanto, tem-se também alguns íons do metal que não foram adsorvidos e se encontram rodeados de moléculas do eletrólito, sendo chamados de íons solvatados, quando em regiões mais distantes do metal. Dessa forma, um arranjo de cargas elétricas ordenadas é formado na interface metal-solução, constituindo a chamada dupla camada elétrica, que é mostrada na Figura 4.

Figura 4 – Dupla camada elétrica de um eletrodo.



Fonte: Nunes (2007).

Portanto, com o tempo, a liberação de íons metálicos se torna mais difícil e irá diminuindo até ocorrer a saturação do eletrólito com esses íons nas vizinhanças da interface metal-solução. Neste momento, a inserção de mais um íon em solução será capaz de provocar a redução de outro íon que se depositará, mantendo o equilíbrio das cargas e atingindo o equilíbrio entre o potencial do eletrodo e o da solução.

Quando se tem um metal puro, livre de heterogeneidades imerso em uma solução contendo seus íons, não oxidante, livre de poluentes, e atinge-se um valor estacionário para o potencial, esse valor é chamado de potencial de equilíbrio termodinâmico ou potencial reversível ( $E_{rev}$ ), que só pode ser medido em laboratório, onde se consegue obter materiais com heterogeneidade desprezível e soluções livre de poluente (GEMELLI, 2001).

Dessa forma, quando tal medida é realizada em materiais desse tipo e em condições consideradas padrão, ou seja, a temperatura de 25 °C, na pressão de 1 atm e com solução contendo concentração de 1 M de íons do metal com atividade aproximadamente igual a 1, tem-se o que se chama de potencial de eletrodo padrão. Vale ressaltar que o potencial de um eletrodo é sempre medido em relação a um eletrodo de referência (ER), sendo a medida feita com circuito aberto de forma que o material, ou eletrodo de trabalho (ET) atinja o potencial de equilíbrio (GENTIL, 2012)

### **3.2.2 Polarização Eletroquímica**

Na prática, quando se estuda corrosão, existem fatores que não podem ser desprezados, como as heterogeneidades tanto físicas quanto químicas do material e o nível de poluentes nas soluções utilizadas. De acordo com Gentil (2012), devido a isso, quando se analisa um eletrodo imerso em um eletrólito, observa-se que o potencial do eletrodo será diferente do seu potencial reversível, passando a variar com o tempo até que as reações de oxidação e redução aconteçam na mesma velocidade, atingindo o chamado potencial de equilíbrio cinético ou potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), onde nesse potencial, a corrente que circula entre as regiões catódica e anódica do eletrodo tem o nome de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ).

Quando uma corrente elétrica circula pela interface eletrodo-eletrólito, diz-se que o eletrodo está polarizado e a diferença de potencial atribuída a passagem de corrente elétrica pode ser chamada de sobretensão, ou sobrepotencial, podendo ser representada de acordo com a equação abaixo:

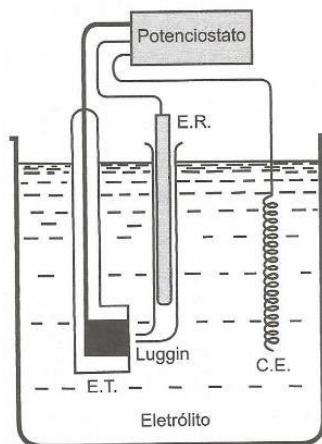
$$\eta = E' - E_{rev}$$

onde  $\eta$  é a sobretensão,  $E'$  é o potencial do eletrodo polarizado e  $E_{rev}$  é o potencial do eletrodo obtido pela equação de Nernst. Segundo Gemelli (2001), quando acontecem várias reações simultaneamente no sistema, como reações de oxidação do metal e redução do hidrogênio, tem-se um eletrodo misto, no qual a sua sobretensão corresponde a diferença entre o potencial do eletrodo misto polarizado e o seu potencial de corrosão.

Dessa forma, quando um metal está em seu estado de equilíbrio, tem-se que  $\eta$  é igual a zero, ou seja, o fluxo de carga elétrica é também igual a zero. No entanto, quando se observa uma sobretensão positiva, ou anódica, significa que a corrente elétrica global presente é anódica e ocorrem preferencialmente reações de oxidação no material, enquanto que se a sobretensão for negativa, tem-se uma corrente global catódica, indicando reações de redução.

Tais conceitos são importantes quando se deseja obter informações sobre o comportamento eletroquímico de um metal através de ensaios de polarização. A Figura 5 mostra a configuração de uma célula eletroquímica para esses ensaios, que possuem um eletrodo de referência, um eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo (CE) conectados a um potenciostato, aparelho que é capaz de variar o potencial do metal em relação ao eletrodo de referência tanto no sentido anódico como no sentido catódico (NUNES, 2007). Nesse ensaio, é possível observar as relações entre a densidade de corrente, que representa a quantidade de corrente que atravessa uma determinada área no metal do ET e é normalmente dada em ampere por centímetro quadrado, e a sobretensão do eletrodo, dada em volts.

Figura 5 – Célula eletroquímica para ensaio de polarização.

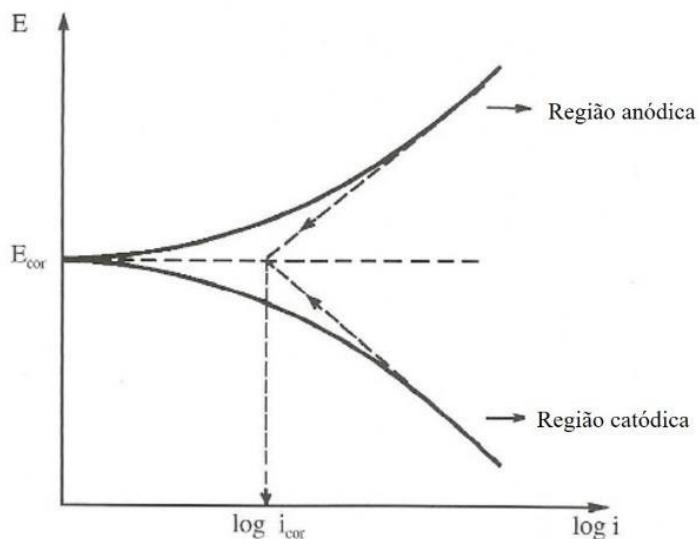


Fonte: Nunes (2007).

A curva de polarização produzida possibilita então observar o efeito das reações que ocorrem simultaneamente em um eletrodo, sendo a lei de Tafel responsável por estabelecer

experimentalmente uma relação entre o sobrepotencial aplicado a um eletrodo e a densidade de corrente (GENTIL, 2012). Um exemplo de curva de polarização pode ser mostrado na Figura 6, com o gráfico do potencial versus o logaritmo da densidade de corrente, onde a densidade de corrente de corrosão ( $i_c$ ) foi determina através da extração das retas de Tafel com relação ao potencial de corrosão.

Figura 6 – Gráfico de polarização de Tafel obtido de forma experimental.



Fonte: adaptada de Gentil (2012).

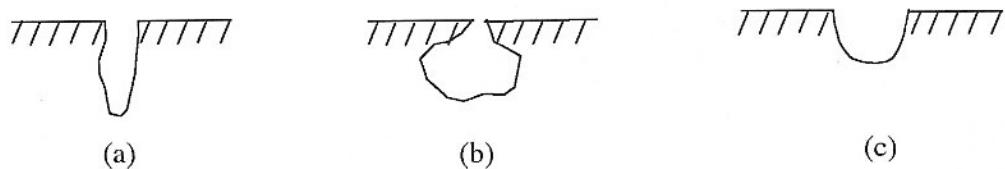
### 3.2.3 Corrosão em aços utilizados nos rolos do LC

A corrosão pode ser classificada de acordo com a sua morfologia, causas e mecanismos, fatores mecânicos, meio corrosivo ou localização do ataque. Segundo Nordenström e Stenback-lund (2006), as formas de corrosão mais presentes em rolos de lingotamento contínuo são a corrosão por pite, mais característica de aços inoxidáveis, e a corrosão sob fadiga. Os autores afirmam que a corrosão por fadiga é mais frequente quando o material está em contato com a água, água salgada ou com soluções ácidas, tendo o pite como local de início da trinca.

A corrosão por pite é um tipo de corrosão localizada em uma superfície devido a presença de íons agressivos, como o cloreto, no eletrólito. O pite aparece na superfície metálica como pequenos pontos, ou cavidades, que podem ser profundos, oclusos ou hemisféricos conforme Figura 7. Este tipo de corrosão é muito importante de ser estudado, pois atinge até os aços inoxidáveis, que são conhecidos por formar uma fina película de óxido de cromo quando

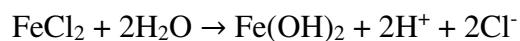
expostos a meios corrosivos, fenômeno também chamado de passividade (CHIAVERINI, 2008).

Figura 7 – Morfologia dos pites, (a) pite profundo, (b) pite ocluso, (c) pite hemisférico.

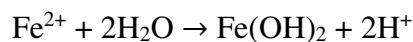


Fonte: Gemelli (2001).

Quando um íon agressivo adentra tal película formada na superfície do aço, ocorre um aumento na condutividade iônica dessa fina camada, resultando no ataque localizado com a formação de um pite. Dentro do pite, a oxidação do aço resulta em um excesso de cargas positivas devido a dissolução de cátions de ferro, cromo e níquel. Isso faz com que íons cloreto, que possuem carga negativa, se desloquem para o interior da cavidade produzida para compensar as cargas. Como consequência, tem-se a formação e o aumento da concentração de um sal, o  $\text{FeCl}_2$ , que sofre hidrólise produzindo ácido clorídrico de acordo com as reações abaixo (GENTIL, 2012):

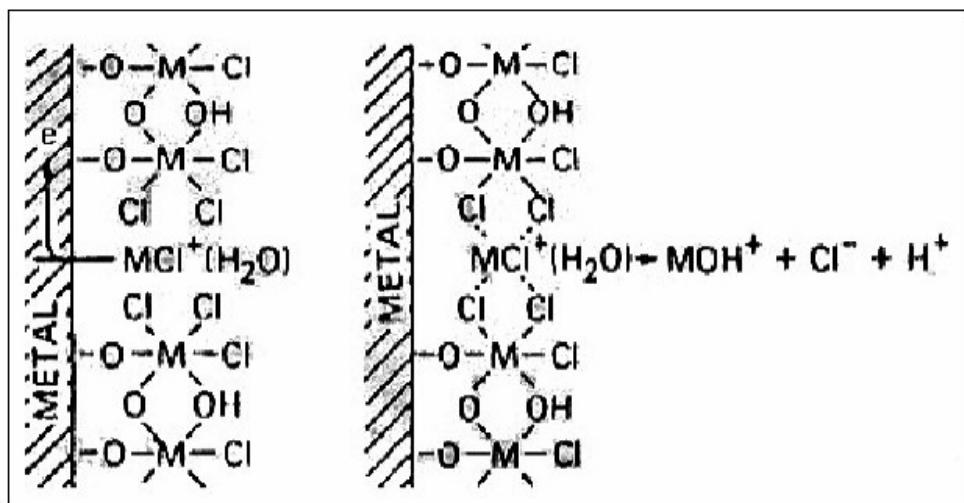


ou



Dessa forma, o ácido clorídrico produzido reage com o ferro no interior do pite, produzindo novamente  $\text{FeCl}_2$ , que sofrerá hidrólise fazendo com que as reações de corrosão prossigam e degradem cada vez mais o material. A formação de pites é considerada um processo lento, mas que uma vez formado possui condições para o contínuo crescimento do pite, conforme mostrado na Figura 8, podendo também ser agravado se houver a existência de inclusões no aço.

Figura 8 – Quebra da película passiva devido aos íons cloreto.



Fonte: Sedriks (1986).

Dentre os fatores que influenciam na taxa de corrosão de metais, além da concentração de íons cloreto, a temperatura merece atenção especial principalmente quando se considera a utilização de materiais em um ambiente industrial. A literatura mostra que a temperatura pode interferir de diferentes formas, tanto favorecendo a corrosão como retardando a mesma. Gentil (2012) afirma que, por um lado, o aumento da temperatura pode diminuir a velocidade de degradação de um metal, pois resulta também em uma queda na solubilidade do oxigênio na água; em contraste, com a elevação da temperatura, a condutividade do eletrólito tende a aumentar, assim como a velocidade de difusão dos íons, favorecendo a corrosão.

### 3.3 Aços utilizados em rolos no LC

Quando trata de aços utilizados nos rolos no LC, espera-se um material com as seguintes propriedades: boa resistência a corrosão, resistência a fadiga e soldabilidade, além de um bom limite de escoamento a altas temperaturas. Devido ao excelente desempenho em meios corrosivos e as boas propriedades mecânicas, os aços inoxidáveis são uma alternativa para esta aplicação.

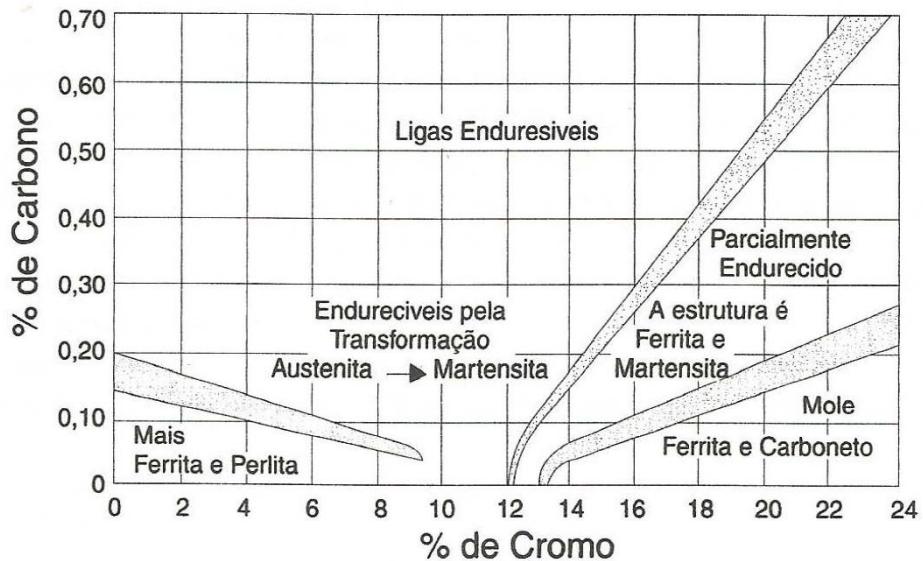
O cromo, principal elemento químico presente nos aços inoxidáveis, é utilizado em teores de pelo menos 10% para garantir a passividade, produzindo uma película de óxido na superfície metálica. Admite-se que essa película possui no máximo dois centésimos de micrôn, podendo ter sua espessura e até mesmo seu teor de cromo aumentados quanto mais perfeito for

o polimento da amostra. Além do cromo, elementos como o níquel, o alumínio e o molibdênio também são conhecidos por elevar a resistência a corrosão nesses aços (CHIAVERINI, 2008).

Contudo, quando em contato com o ácido clorídrico, a película protetora pode ser facilmente removida, trazendo ao aço um comportamento mais susceptível a corrosão do que o ferro. O teor de carbono também precisa ser adequado para que não ocorra a precipitação de carbonetos nos contornos de grão, que podem levar os aços inoxidáveis contendo cromo e níquel a desintegrar. Além disso, o autor ressalta que a corrosão localizada deve ser dada a devida atenção, pois cria regiões de concentração de tensões no material que favorecem a formação de trincas, facilitando a falha por fadiga (NORDENSTRÖM; STENBACK-LUND, 2006).

Os aços inoxidáveis podem ser classificados com a microestrutura que possuem à temperatura ambiente, sendo quatro principais tipos os martensíticos, os ferríticos, os austeníticos e os duplex, que possuem em sua microestrutura a ferrita e a austenita. Os dois primeiros são considerados ligas de ferro e cromo, enquanto o terceiro também pode ser lembrado como uma liga ferro-cromo níquel. A Figura 9 abaixo mostra a influência do carbono e do cromo no tipo de aço inoxidável no endurecimento desses aços.

*Figura 9 – Endurecimento das ligas ferro-cromo.*



Fonte: Chiaverini (2008).

São considerados aços inoxidáveis martensíticos aqueles que contém de 11,5% até 18% de cromo e são endurecidos pela têmpera, responsável por produzir uma microestrutura conhecida como martensita, considerada bastante dura e resistente (CHIAVERINI, 2008). O

Quadro 2 resume as principais características e aplicações dos aços inoxidáveis martensíticos designados de acordo com o sistema do *American Iron and Steel Institute* (AISI).

*Quadro 2 – Características e aplicações dos tipos de aços inoxidáveis martensíticos.*

Tipos	Características	Aplicações
403 e 410	Fáceis de conformar a frio, possuem baixo teor de carbono	Compressores, lâminas forjadas, indústria petroquímica, etc.
414 e 431	Alta dureza e resistência mecânica	Molas, parafusos, peças para aviões, hélices marítimas, etc.
416, 416 Se e 420 F	Fácil usinagem	Porcas, hastes de válvulas, lâminas de turbina, etc.
420	Alta dureza e razoável tenacidade	Eixos de bomba, peças de motores a jato, cutelaria, etc.
440 A, 440 B e 440 C	Alto teor de carbono e boa resistência ao desgaste	Instrumentos cirúrgicos, válvulas, mancais de esfera, etc.

Fonte: adaptado de Chiaverini (2008).

Segundo Schweitzer (2003) quando o aço possui a martensita em sua microestrutura é necessário submeter o material ao tratamento térmico de revenimento, normalmente realizado entre 149 e 371 °C, aliviando as tensões induzidas pelo rápido resfriamento e garantindo propriedades como boa resistência a corrosão e resistência ao impacto. Mesmo sendo considerados um dos aços com maior resistência mecânica de todos do tipo inoxidável, é importante ressaltar que seu elevado nível de dureza tem como consequência uma certa perda de ductilidade.

Em contraste, Chiaverini (2008) relata que após a tempa se aplica o revenido, nas temperaturas entre 150 e 400°C. De acordo com o autor, estudos revelaram que a corrosão atmosférica apresentada por um material depende mais fortemente da composição do mesmo, do que da espessura, demonstrando que é mais inteligente a escolha de materiais com elementos de liga que sejam capazes de minimizar a taxa de corrosão do metal, do que optar por peças com grandes espessuras ou diâmetros.

Neste trabalho, verificou-se que o material estudado possui teores consideráveis de molibdênio, que segundo Chiaverini (2008), é um elemento capaz de aumentar a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis mesmo em meios contendo cloreto e ácido sulfúrico. Além disso, estudos sugerem que o molibdênio, tanto em elemento de liga no material como na presença de

íons molibdato em uma solução, atuariam de forma semelhante aumentando a proteção do aço contra meios corrosivos (LEMAITRE *et al.*, 1993).

Portanto, para compor o revestimento de rolos utilizados no lingotamento contínuo, aços inoxidáveis martensíticos, de preferência com algum teor de molibdênio deveriam apresentar boas propriedades mecânicas e boa resistência a corrosão.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Foram recebidas três amostras de rolos escolhidos pela CSP, com três espessuras diferentes, utilizados no processo de lingotamento contínuo da Companhia. Tais rolos possuem revestimento aplicado pelo processo de *cladding overlay* e foram identificados da seguinte forma: a amostra referente ao rolo com maior espessura foi denominada de 01, a de espessura intermediária foi chamado de 02 e o rolo com menor espessura foi intitulado de 03.

Um laudo produzido pelo Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) com o objetivo de identificar a composição química e o tipo dos aços utilizados, concluiu que o material do corpo dos três rolos se aproxima do aço AISI 4140. Já o material do revestimento se aproxima da composição do aço AISI 414, porém com maiores teores de molibdênio, cobre, conforme apresentado na Tabela 1.

*Tabela 1 – Análise química e classificação dos rolos estudados.*

MATERIAL DO CORPO										
Amostras	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	P	S
Rolo 01	0,341	0,214	0,677	0,056	0,878	0,174	0,072	0,004	0,011	0,008
Rolo 02	0,336	0,214	0,677	0,060	0,878	0,174	0,072	0,008	0,011	0,004
Rolo 03	0,348	0,220	0,717	0,026	0,934	0,203	0,017	0,006	0,007	0,006
<b>AISI 4140 *</b>	<b>0,38- 0,43</b>	<b>0,15- 0,30</b>	<b>0,75- 1,00</b>		<b>0,80 – 1,10</b>	<b>0,15- 0,25</b>			<b>0,035</b>	<b>0,04</b>

MATERIAL DO REVESTIMENTO										
Amostras	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	P	S
Rolo 01	0,142	0,405	1,241	1,923	11,706	0,860	0,039	0,000	0,012	0,060
Rolo 02	0,133	0,425	1,223	2,031	11,139	0,830	0,038	0,000	0,011	0,005
Rolo 03	0,164	0,440	1,240	1,984	11,825	0,843	0,011	0,001	0,003	0,003
<b>AISI 414 *</b>	<b>0,0 - 0,15</b>	<b>&lt;1,00</b>	<b>&lt;1,00</b>	<b>1,3 – 2,0</b>	<b>11,5- 13,5</b>				<b>&lt;0,040</b>	<b>&lt;0,03</b>

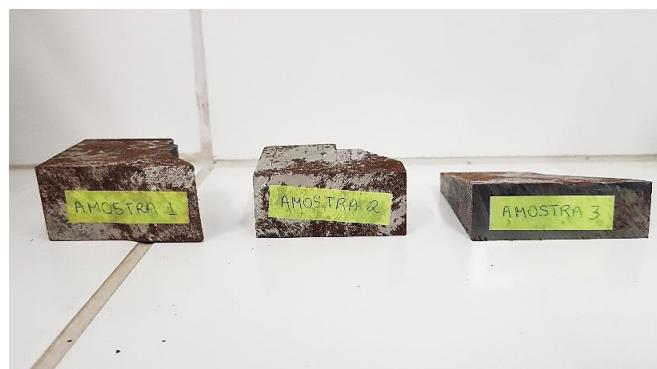
Nota: \* Composição referente a uma formulação padrão.

Fonte: adaptado de LACAM (2018).

## 4.2 Eletrodos

As amostras, mostradas na Figura 10, foram cortadas em uma cortadora metalográfica (Cut-Off) adquirindo dimensões de aproximadamente  $1\text{cm}^2$ , soldadas com um fio de cobre para possibilitar a passagem de corrente elétrica através das amostras, e embutidas com resina.

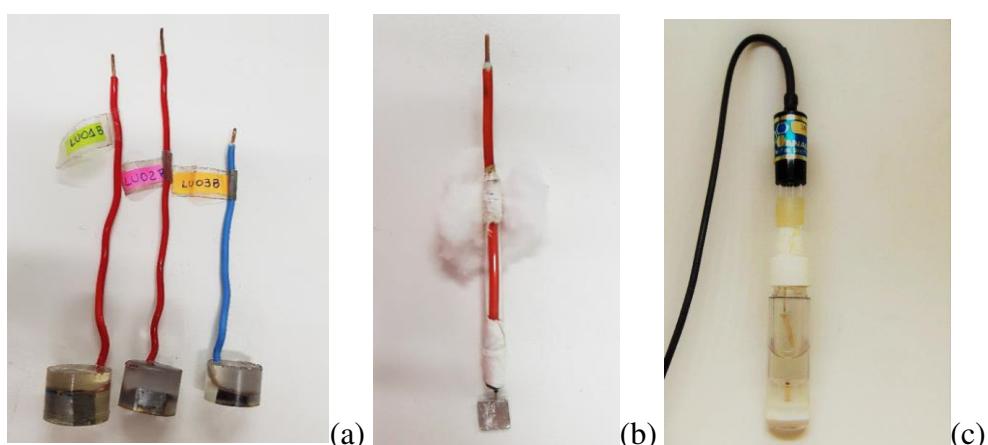
Figura 10 – Amostras dos rolos identificadas após cortadas na Cut-Off.



Fonte: elaborado pela autora (2018).

O eletrodo LU01, representa a amostra mais espessa, LU02, como a amostra intermediária e LU03, identificando a amostra de menor espessura, além disso, a área dos eletrodos de trabalho utilizada para a realização dos ensaios foi de  $0.5\text{ cm}^2$  em média. Como eletrodo de referência, tem-se o eletrodo de Ag/AgCl e como contra eletrodo, o eletrodo de Platina com área superficial de  $1\text{cm}^2$ . A Figura 11 ilustra os eletrodos utilizados.

Figura 11 – (a) Eletrodos de trabalho, (b) Eletrodo de Platina, (c) Eletrodo de referência  $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$ ,  $\text{KCl}$  (sat.).



Fonte: elaborado pela autora (2018).

Quatro soluções foram utilizadas como eletrólito e foram preparadas utilizando o cloreto de sódio, NaCl, diluído em água deionizada com o objetivo de atingir as seguintes concentrações de cloreto: 150 ppm, 250 ppm, 350 ppm e 450 ppm. As concentrações foram escolhidas com base em possíveis teores de cloreto presentes na água de resfriamento utilizada na indústria; entretanto segundo especificação do fabricante dos rolos, a concentração máxima de cloreto que tal material é capaz de suportar chega somente a 70 ppm.

#### 4.3 Microscopia Ótica

As amostras foram lixadas na Lixadeira e Politriz modelo PLF da Fortel, com lixas d'água de carbeto de silício com granulometrias de 100, 200, 400, chegando até 600 *mesh*. Após delimitada a área para análise, foram feitas imagens, antes e após os ensaios eletroquímicos, através do microscópio ótico Leica DMI 3000 com aumento de 100x.

#### 4.4 Ensaio eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados, em duplicata, em um potenciómetro, modelo AUTOLAB PGSTAT302N, do fabricante METROHM, conectado a um computador contendo o software NOVA 1.11, responsável pela obtenção e processamento dos dados. A célula eletroquímica de corpo de vidro utilizada foi também conectada ao equipamento Lauda ECO RE 1050, que possibilitou o aquecimento do eletrólito às temperaturas desejadas, e possui capacidade para trabalhar com aproximadamente 200 mL de solução.

Para a realização das análises, os eletrodos foram devidamente conectados ao AUTOLAB e à célula eletroquímica, que foi preenchida com cerca de 180 mL do eletrólito na temperatura desejada. Para cada uma das soluções utilizadas as análises foram feitas nas temperaturas de 25 °C, 35° C, 45 °C e 55 °C, pois se adequam às possibilidades de operação dos equipamentos utilizados em laboratório.

Primeiramente foram realizadas medidas do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), ou potencial irreversível, do eletrodo em relação ao eletrodo de referência sem a aplicação de um potencial externo ao circuito. Tal medida é chamada de potencial de circuito aberto (OCP) e o tempo de monitoramento foi de 1800 s (30 minutos).

Após o monitoramento do potencial de circuito aberto, os ensaios de polarização foram realizados em cada uma das amostras, com as diferentes soluções e temperaturas citadas anteriormente, pela varredura do potencial aplicado de -0.1 V Ag<sub>(s)</sub>/AgCl<sub>(s)</sub>, KCl (sat.), seguindo

na direção anódica para 3 V Ag<sub>(s)</sub>/AgCl<sub>(s)</sub>, KCl (sat.), na velocidade de 1 mV/s e encerrando automaticamente o ensaio no momento em que o valor da corrente excedeu 1 mA.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Monitoramento do Potencial de circuito aberto

O comportamento observado quando o material é imerso em uma solução eletrolítica, estabelece-se uma interface condutor- metálico-condutor iônico, caracterizado por uma distribuição não homogênea de cargas. Em consequência, este potencial de eletrodo denota processos de superfície e de transferência de carga. No caso avaliado foi observado que os potenciais de eletrodo das amostras variaram com a concentração, como também com a temperatura de ensaio. Os ensaios de OCP foram realizados nas diversas temperaturas e concentrações de cloreto estudadas com tempo de ensaio de 1800 segundos.

Analizando os valores de OCP na Tabela 2 para a amostra mais espessa foi possível verificar que, em cada temperatura os potenciais de eletrodo tiveram um moderado aumento, no sentido de potenciais menos nobres, com o aumento da concentração de cloreto. Avaliando este comportamento mantendo a concentração fixa, foi observado que o potencial de eletrodo tem também uma moderada tendência a assumir valores ainda mais negativos, entretanto, muito próximos entre si.

*Tabela 2 – Valores de  $E_{corr}$  em V, obtidos para a amostra LU01 em meio de cloreto a diferentes temperaturas.*

	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
150 ppm	-0.16376	-0.14642	-0.14844	-0.15625
250 ppm	-0.17813	-0.17795	-0.19547	-0.22809
350 ppm	-0.1886	-0.19177	-0.21375	-0.22903
450 ppm	-0.18411	-0.17911	-0.20474	-0.18948

Fonte: elaborada pela autora (2018)

Para a amostra de espessura intermediária, os valores de OCP tiveram comportamento similar a amostra espessa, com valores de potencial mais negativos com o aumento da concentração de cloreto, com algumas ressalvas em determinados experimentos devido a possíveis interferências operacionais, bem como heterogeneidades no material, conforme apresentado na Tabela 3.

*Tabela 3 – Valores de  $E_{corr}$  em V, obtidos para a amostra LU02 em meio de cloreto a diferentes temperaturas.*

	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
150 ppm	-0.11615	-0.15967	-0.17603	-0.16724
250 ppm	-0.19412	-0.17758	-0.21219	-0.22015
350 ppm	-0.16251	-0.17065	-0.21118	-0.28275
450 ppm	-0.1871	-0.17102	-0.21951	-0.20578

Fonte: elaborada pela autora (2018)

Para a amostra de menor espessura, os valores de OCP tiveram tendência a apresentar valores mais negativos conforme o aumento da concentração de cloreto, ainda que em alguns experimentos tal aumento só pode ser observado na temperatura mais elevada, conforme apresentado na Tabela 4.

*Tabela 4 – Valores de  $E_{corr}$  em V, obtidos para a amostra LU03 em meio de cloreto a diferentes temperaturas.*

	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
150 ppm	-0.16281	-0.13287	-0.16901	-0.17831
250 ppm	-0.15176	-0.15784	-0.15179	-0.16693
350 ppm	-0.15469	-0.15781	-0.15457	-0.22479
450 ppm	-0.14435	-0.15811	-0.19888	-0.20621

Fonte: elaborada pela autora (2018)

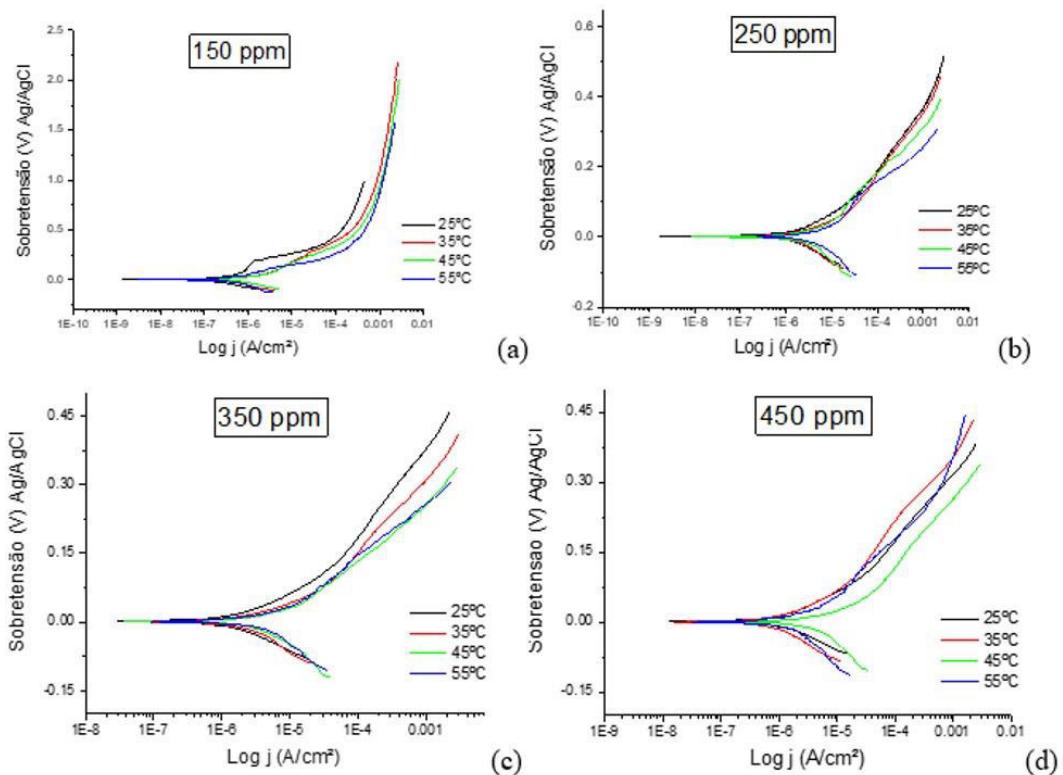
Portanto, o declínio do potencial de eletrodo, assumindo valores de potenciais menos nobres, observado em todas as amostras pode ser um indicativo de que mudanças na superfície do aço estejam ocorrendo, de modo que o material ficou mais suscetível à corrosão com o aumento da temperatura e da concentração de cloreto.

## 5.2 Curvas de Polarização

Os ensaios de polarização foram realizados a fim de verificar a faixa do potencial em que as amostras sofrem corrosão no meio estudado. Na Figura 12, nota-se que para uma

mesma concentração, as densidades de corrente do ramo anódico embora baixas, apresentam uma tendência a aumentar com o aumento da temperatura do ensaio.

Figura 12 – Curvas dos ensaios de polarização para a amostra LU01, mais espessa, nas concentrações de (a) 150 ppm (b) 250 ppm (c) 350 ppm e (d) 450 ppm.

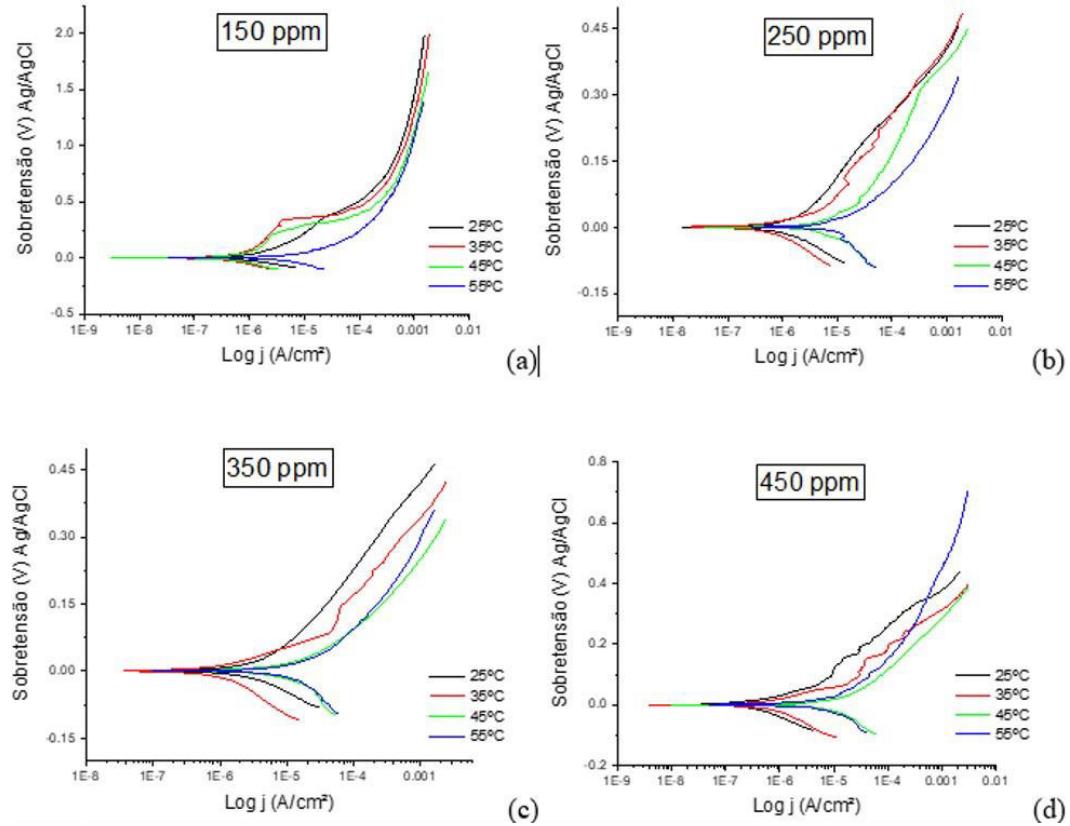


Fonte: elaborado pela autora (2018).

Observando as curvas de polarização na Figura 13, foi possível notar que na concentração de 150 ppm, não houve um aumento da densidade de corrente com o aumento da temperatura, fato observado na Figura 13 (a), onde as temperaturas de 35 e 45 °C tiveram densidades de corrente menores do que quando comparados ao ensaio realizado a 25 °C.

Analizando as curvas de polarização das concentrações de 250 a 450 ppm, foi observado que embora a diferença entre as densidades de corrente para as temperaturas estudadas seja baixa, existe uma tendência ao valor da densidade de corrente se elevar com o aumento da temperatura de ensaio, configurando a existência de um maior processo corrosivo sobre a amostra ensaiada.

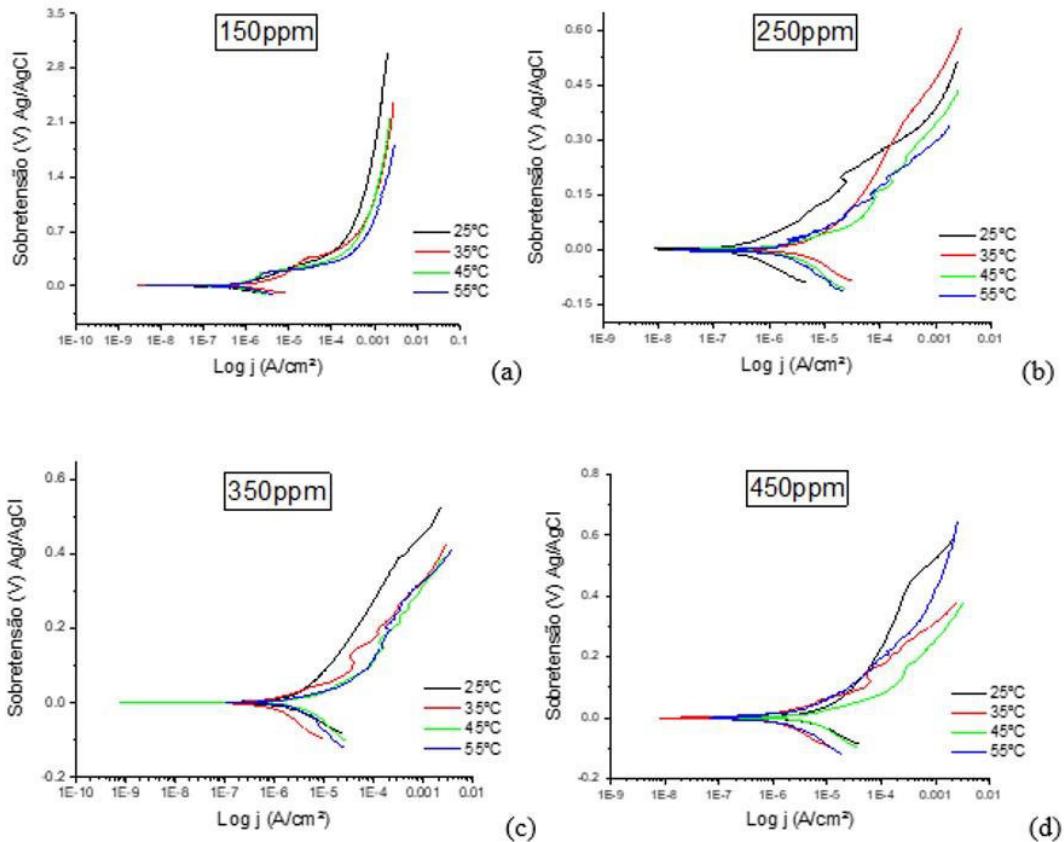
Figura 13 – Curvas dos ensaios de polarização para a amostra LU02, de espessura intermediária, nas concentrações de (a) 150 ppm (b) 250 ppm (c) 350 ppm e (d) 450 ppm.



Fonte: elaborado pela autora (2018).

Observando as curvas de polarização em todas as concentrações ensaiadas para a amostra menos espessa, nota-se que as densidades de corrente, embora também baixas, se elevam com o aumento da temperatura de ensaio, configurando um maior processo corrosivo sobre as amostras, como visto na Figura 14.

Figura 14 – Curvas dos ensaios de polarização para a amostra LU03, menos espessa, nas concentrações de (a) 150 ppm (b) 250 ppm (c) 350 ppm e (d) 450 ppm.



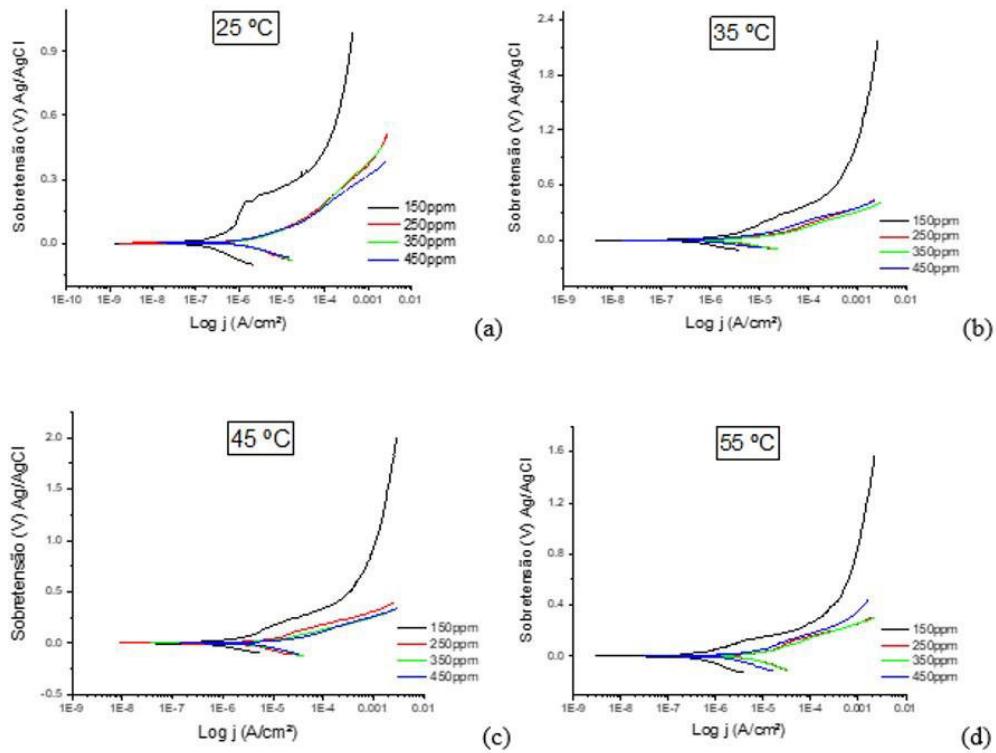
Fonte: elaborado pela autora (2018).

Após a análise das densidades de corrente para as amostras LU01, LU02 e LU03, foi possível destacar que não ocorre diferenças quanto a resistência a corrosão entre si, quando se observa a variação da temperatura em cada concentração de cloreto. Todavia, os resultados demonstram que a resistência a corrosão em todos os casos foi comprometida com o aumento da temperatura.

Estudando as densidades de corrente para as amostras LU01, LU02 e LU03, observou-se que a menor concentração de cloreto no meio possui a menor densidade de corrente, quando comparado com as demais. Além disso, observou-se que embora as amostras apresentem espessuras diferentes, o comportamento eletroquímico das mesmas se mostrou semelhante.

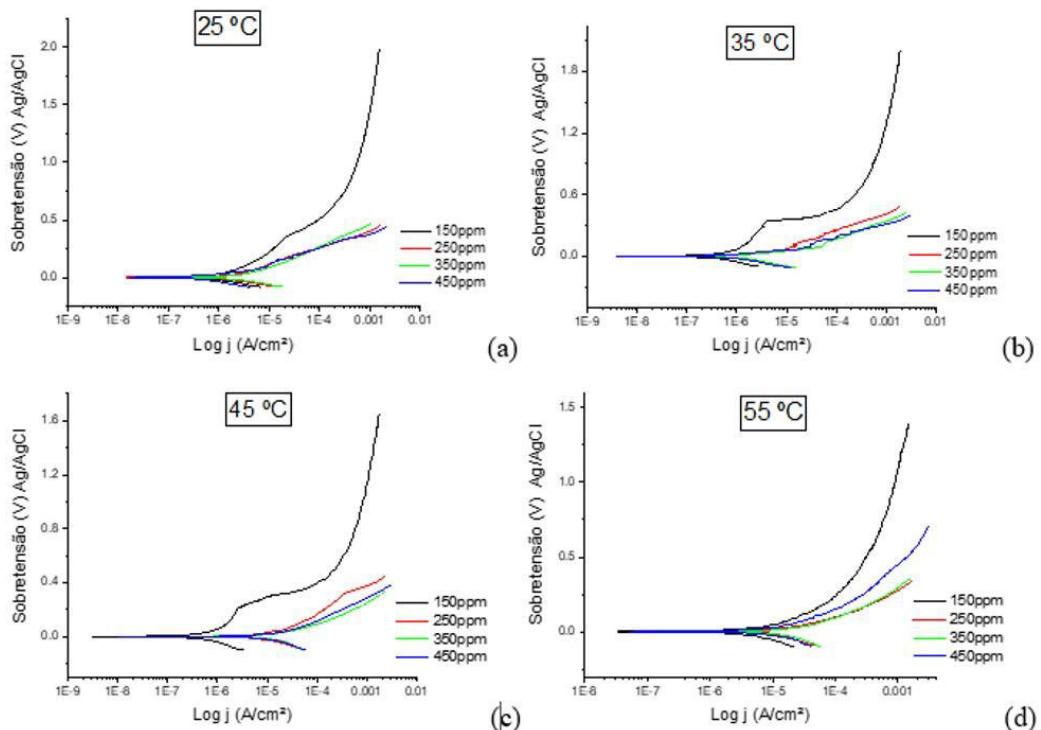
Observando as curvas de polarização das amostras em uma mesma temperatura, mas variando a concentração, foi percebido uma maior diferença nos valores de densidade de corrente quando o teor de cloreto é elevado. Estes comportamentos podem ser visualizados nas Figura 15, Figura 16 e Figura 17.

Figura 15 – Curvas dos ensaios de polarização para a amostra LU01, mais espessa, nas temperaturas de (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C e (d) 55 °C.



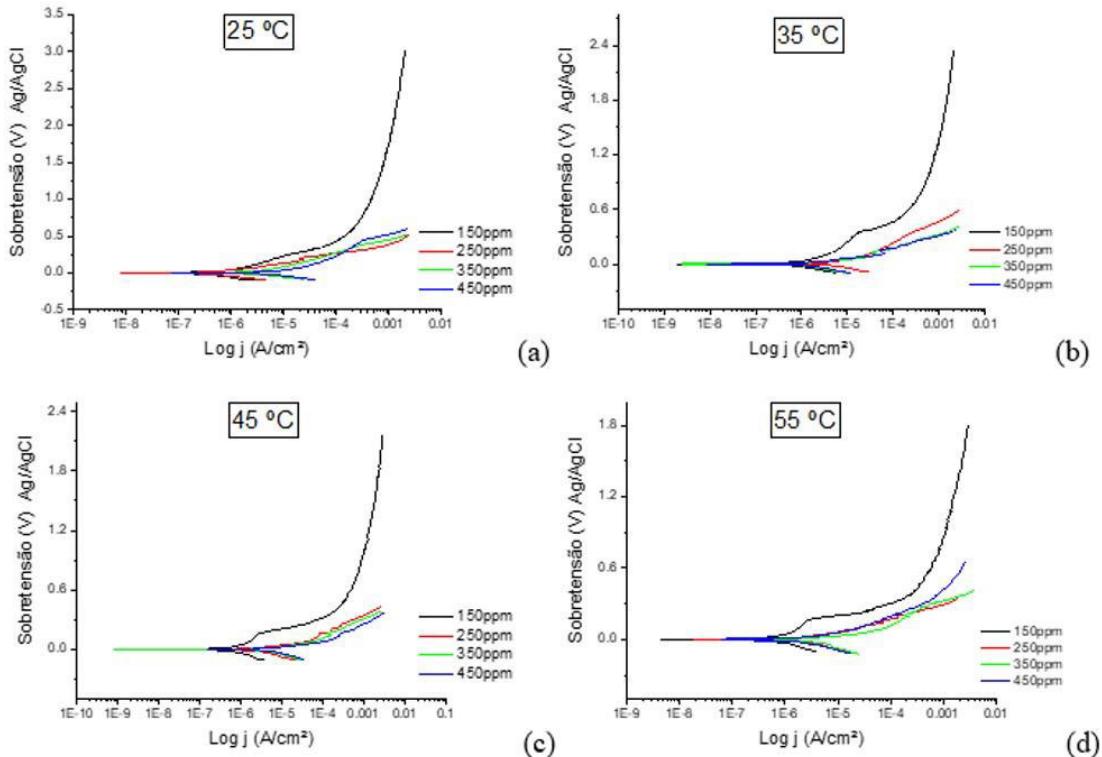
Fonte: elaborado pela autora (2018).

Figura 16 – Curvas dos ensaios de polarização para a amostra LU02, de espessa intermediária, nas temperaturas de (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C e (d) 55 °C.



Fonte: elaborado pela autora (2018).

Figura 17 – Curvas dos ensaios de polarização para a amostra LU03, menos espessa, nas temperaturas de (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C e (d) 55 °C.



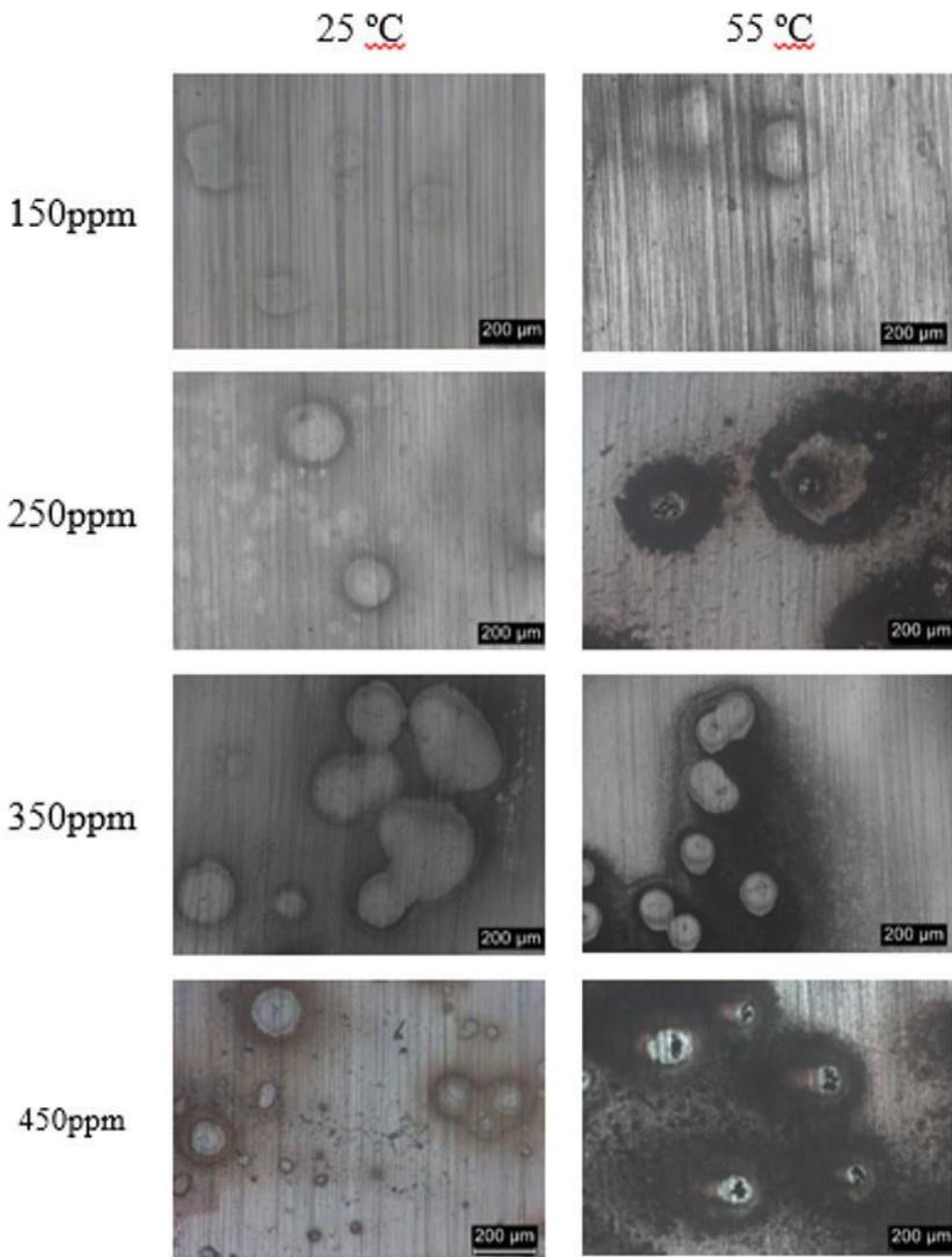
Fonte: elaborado pela autora (2018).

### 5.3 Análises de Microscopia Óptica

#### 5.3.1 Amostra mais espessa

Na Figura 21 são apresentadas as micrografias para a amostra LU01 após os ensaios de polarização variando a concentração nas temperaturas de 25 °C e 55 °C. Observa-se que a 25 °C as amostras apresentam processo corrosivo em sua superfície, entretanto em menor intensidade do que as amostras a 55 °C. Assim como as amostras expostas em maiores concentrações de cloreto, apresentam-se mais deterioradas do que as submetidas a 150 ppm.

Figura 18 – Imagens de microscópio ótico com aumento de 100x para a amostra LU01.

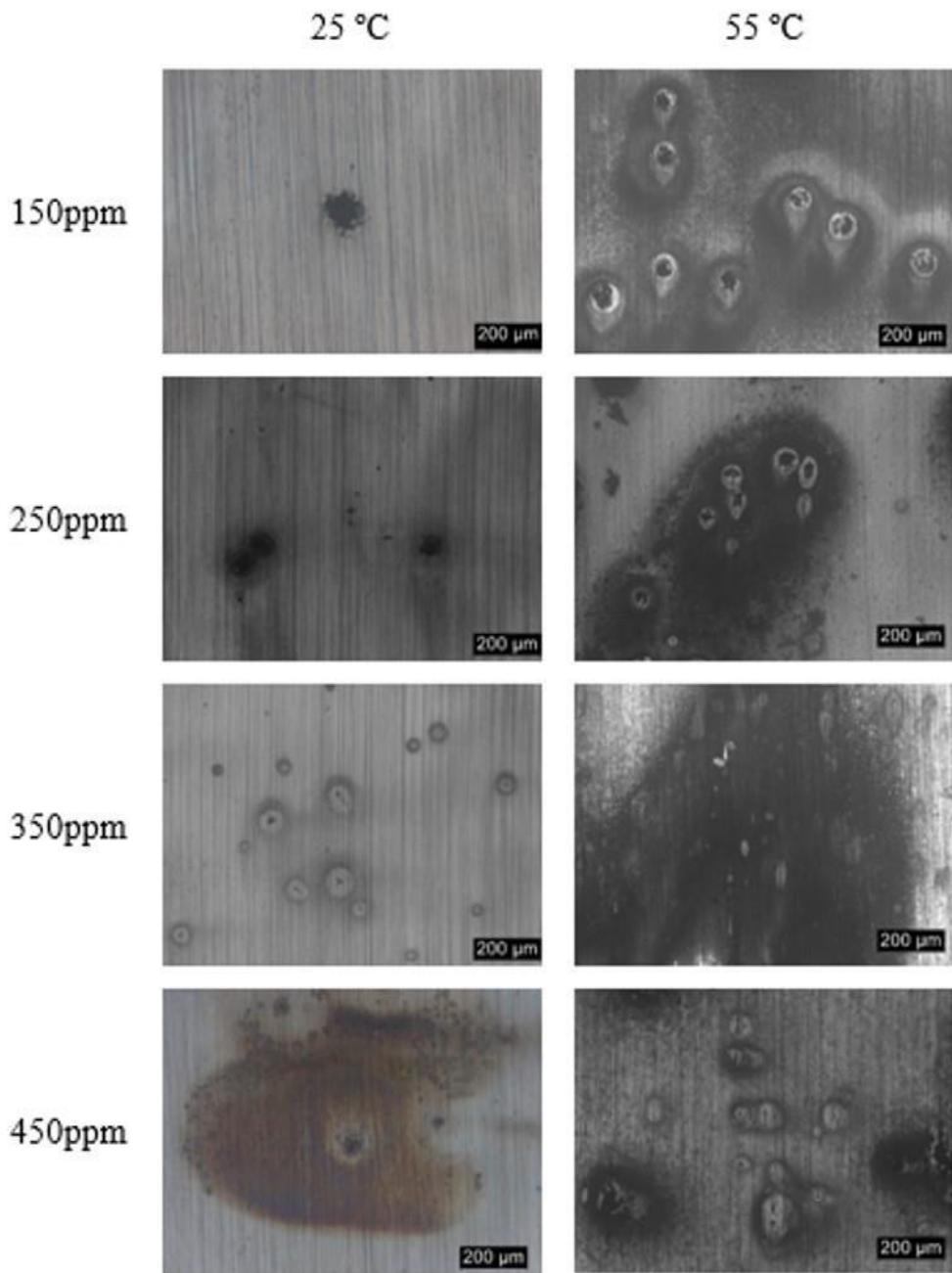


Fonte: elaborado pela autora (2018).

### 5.3.2 Amostra intermediária

Analizando as micrografias para a amostra LU02 após os ensaios de polarização verifica-se que o processo corrosivo acontece já a 25 °C e apresenta maior intensidade nas temperaturas de 55 °C. Contudo, na concentração de 150 ppm de cloreto já se observa uma intensa degradação da amostra de espessura intermediária, como ilustrado na Figura 22.

Figura 19 – Imagens de microscópio ótico com aumento de 100x para a amostra LU02.



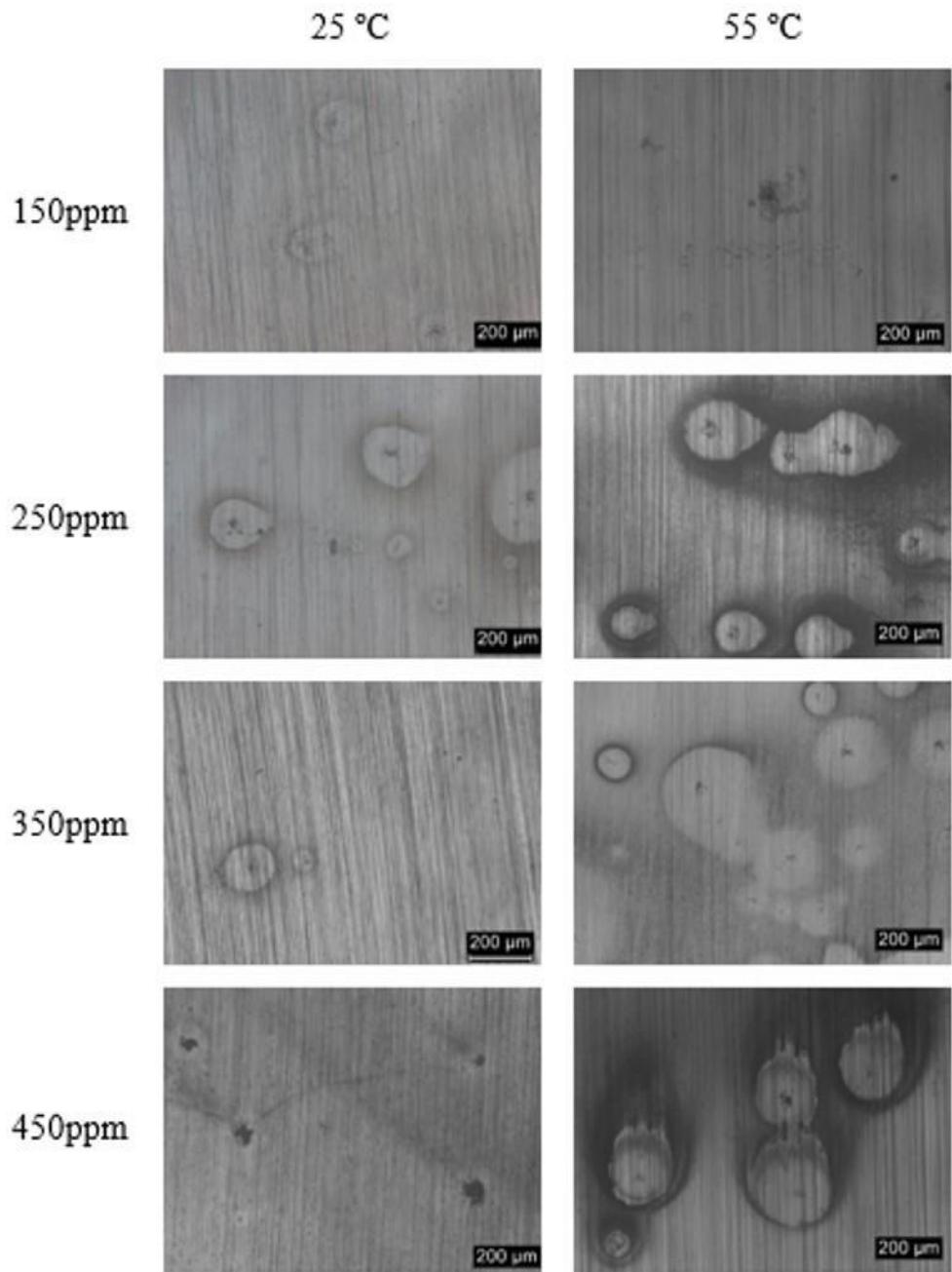
Fonte: elaborado pela autora (2018).

### 5.3.3 Amostra menos espessa

Na Figura 23 são apresentadas as micrografias para a amostra LU03 após a realização dos ensaios de polarização, variando a concentração de cloreto nas temperaturas de 25 °C e 55 °C. De forma semelhante a amostra mais espessa, nota-se que a 25 °C é possível observar a ocorrência de um processo corrosivo na superfície metálica, embora em menor intensidade do que quando se compara aos ensaios realizados a 55 °C. Observa-se também que

quando submetida a maiores concentrações de cloreto, a amostra se mostra mais deteriorada do que quando ensaiada na concentração de 150 ppm.

Figura 20 – Imagens de microscópio ótico com aumento de 100x para a amostra LU03.



Fonte: elaborado pela autora (2018).

Após analisadas as micrografias, é possível destacar que para as três amostras estudadas, mesmo na concentração mais baixa, foi observado um processo corrosivo na superfície do aço mesmo na temperatura de 25 °C e, de forma geral, se intensifica quando se eleva a temperatura para 55 °C. Nota-se também que a degradação do material foi mais

acentuada nas concentrações acima de 150ppm para as amostras LU01 e LU03. Entretanto, para a amostra LU02, a corrosão se mostrou intensa mesmo nas concentrações mais baixas.

## 6 CONCLUSÃO

Através do ensaio de monitoramento do circuito aberto, foi possível concluir que todas as amostras se mostraram mais susceptíveis a corrosão com o aumento da temperatura e da concentração de cloreto, pois em todas as amostras o potencial de eletrodo teve tendência a declinar conforme o aumento da temperatura e da concentração, assumindo valores mais negativos e menos nobres.

Já as curvas de polarização mostraram que houve uma maior diferença nos valores de densidade de corrente quando o teor de cloreto foi elevado, embora tenha sido observado que o aumento da temperatura ocasionou deterioração na superfície metálica. Logo, conclui-se que o aumento da concentração de cloreto é responsável por causar uma diferença mais significativa na resistência a corrosão das amostras.

Além disso, as análises de superfície realizadas através de micrografias com aumento de 100x revelaram que a corrosão se mostrou mais intensa quando os ensaios foram realizados nas temperaturas mais altas, a 55 °C, porém se acentuaram principalmente quando a concentração de cloreto ultrapassou os 150 ppm, indicando uma maior influência do teor dos íons cloreto na resistência a corrosão das amostras.

Conclui-se também que a espessura dos rolos não mostrou exercer influência significativa na resistência a corrosão dos mesmos, visto que o comportamento dos materiais estudados foi semelhante nos ensaios realizados.

## REFERÊNCIAS

AMAURI, Garcia *et al.* **Lingotamento contínuo de aços.** São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006.

CHIAVERINI, Vicente. **Aços e Ferros Fundidos:** Características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos. 7. ed. ampl e ver. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008.

COMPANHIA SIDERÚRGICA DO PECÉM. Produtos. **Placas.** Disponível em <<http://www.cspecem.com/produtos/placas/>>. Acesso em: 4 junho 2018.

GENTIL, Vicente. **Corrosão.** 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GEMELLI, Enori. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização.** Rio de Janeiro: LTC, 2001.

LACAM. **Relatório de ensaio.** Natureza do serviço: ensaio de dureza, microdureza, análise química e metalografia (micrografia). Fortaleza (CE): Fundação ASTEF; 31 de janeiro de 2018. No.: AS nº 002/18. Departamento de engenharia metalúrgica e de materiais.

LEMAITRE, C. *et al.* A statistical study of the role of molybdenum in the pitting resistance of stainless steels. **Corrosion Science**, Great Britain, v. 34, n. 11, p. 1913-1922, 1993.

NIEKERK, J. V.; TOIT, M. D. Improving the life of continuous casting rolls through submerged arc cladding with nitrogen-alloyed martensitic stainless steel. **Welding in the World**, v. 54, n. 11/12, p. R342-R349, 2010.

NORDENSTRÖM, H.; STENBACK-LUND, E. **Technology and Market Study on Continuous Casting Rolls.** 2006. Thesis (Master of Science Programme) - Division of Engineering Materials, Luleå University of Technology, Luleå, 2006.

NUNES, Laerce de Paula. **Fundamentos de Resistência à Corrosão.** Rio de Janeiro: Editora

Interciênciam: IBP: ABRACO, 2007.

RIZZO, Ernandes Marcos da Silveira. **Introdução aos processos de lingotamento dos aços.** São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006.

SCHWEITZER, Philip. **Metallic Materials: Physical, Mechanical and Corrosion Properties.** New York: Marcel Dekker Inc, 2003.

SEDRIKS, A. J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainkess steels. **Corrosion**, n.7, v.42, p. 376-89, jul. 1986.