



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

DARLEY DA SILVA LIMA

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS
MARTENSÍTICOS UTILIZADOS EM ROLOS DE LINGOTAMENTO
CONTÍNUO

FORTALEZA-CE

2020

DARLEY DA SILVA LIMA

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS
MARTENSÍTICOS UTILIZADOS EM ROLOS DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de concentração: Degradação de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo

FORTALEZA

2020

L697e Lima, Darley da Silva.

Estudo da resistência à corrosão de aços inoxidáveis martensíticos utilizados em rolos de lingotamento contínuo / Darley da Silva Lima. – 2020.

87 f.: il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós- Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2020.

Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

1. Técnicas eletroquímicas. 2. Aço inoxidável martensítico. 3. Lingotamento contínuo. 4. Corrosão. I. Título.

CDD 620.11

DARLEY DA SILVA LIMA

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS
MARTENSÍTICOS UTILIZADOS EM ROLOS DE LINGOTAMENTO CONTÍNUO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de concentração: Degradação de materiais.

Aprovada em: 07/02/2020

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Nélio Costa de Freitas
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

A Deus, aos meus pais, ao meu irmão e a
minha companheira por todo amor, suporte e
compreensão. Minha eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me fazer contemplar o infinito e, assim, sonhar junto à Ele.

À minha Mãe, por ser a personificação do amor em minha vida, por todo esforço e sacrifício que foram necessários para almejar essa conquista.

Ao meu Pai, por todo trabalho durante a construção de mais essa vitória, por me ensinar que a força é intrínseca a vida, que é necessário ser forte.

Ao meu Irmão, por ser exemplo e por me fazer buscar ser sempre a melhor referência possível.

Ao meu Amor, por segurar minha mão e viver esse sonho comigo.

A todos os Amigos, por serem fonte de inspiração e determinação.

Ao Professor Dr. Walney, pela oportunidade de fazer parte do Laboratório de Pesquisa em Corrosão e de conhecer um novo mundo a partir da ciência.

À todos integrantes do Laboratório de Pesquisa em Corrosão, pelas inúmeras ajudas durante a construção desse sonho.

Aos professores participantes da banca examinadora, pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

A todos que, de alguma forma, ajudaram para que esse momento fosse alcançado. Essa não é uma vitória construída só por mim, mas por um somatório infinito de contribuições, sejam elas financeiras, pessoais, físicas, espirituais ou neurológicas. O meu mais sincero OBRIGADO!

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes.”

Isaac Newton

RESUMO

O estudo da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos AISI 414 e AISI 415, utilizados como revestimentos em rolos de lingotamento contínuo, foi realizado com o objetivo de estudar a influência da temperatura e da concentração de NaCl nos fenômenos corrosivos, por meio das técnicas eletroquímicas de monitoramento de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância e cronoamperometria. A corrosão por pites e em frestas são as mais frequentes e a dissolução anódica do metal é acelerada no interior das descontinuidades promovida pela presença de NaCl, que se encontra presente na água de refrigeração. Devido às condições de trabalho, é imprescindível a utilização de revestimentos com elevada resistência mecânica, ao desgaste e boa resistência à corrosão. Os aços inoxidáveis martensíticos são os mais utilizados industrialmente, porém os mesmos estão susceptíveis a apresentar regiões fragilizadas devido ao fenômeno de sensitização e a porcentagem de ferrita δ (delta) presente na microestrutura. As análises eletroquímicas foram realizadas com eletrólitos de NaCl em concentrações de 150, 300 e 450 ppm para as temperaturas de 25, 40 e 55°C. Adicionalmente, foi realizado um estudo sobre o perfil de microdureza vickers entre metal base/interface/revestimento no intuito de caracterizar a influência da ferrita δ na resistência e na dureza do depósito do revestimento. A fim de analisar a microestrutura e a morfologia superficial foram realizadas caracterizações a partir dos microscópios ótico e eletrônico de varredura. Como tendência geral, a temperatura se apresentou como a variável que mais influenciou para a progressão do ataque corrosivo. Em todos os testes eletroquímicos realizados o AISI 415 apresentou melhor comportamento em relação à resistência à corrosão quando comparado ao AISI 414. A dureza do depósito do revestimento, para o AISI 414 foi a mais afetada pela presença da ferrita δ , apresentando os menores valores para a região.

Palavras chave: Técnicas eletroquímicas; Aço inoxidável martensítico; Lingotamento contínuo; Corrosão.

STUDY OF CORROSION RESISTANCE OF MARTENSITIC STAINLESS STEELS USED IN CONTINUOUS CASTING ROLLS

ABSTRACT

The corrosion resistance study of the martensitic stainless steels AISI 414 and AISI 415, used as continuous caster roll coatings, was carried out to study the influence of temperature and NaCl concentration on the corrosives processes by the electrochemicals techniques of the open circuit potential monitoring, potentiodynamic polarization, impedance spectroscopy and chronoamperometry. Pitting and crack corrosion are the most frequent and metal anodic dissolution is accelerated within the discontinuities promoted by the presence of NaCl, which is present in the cooling water. Due to the working conditions, it is essential to use coatings with high mechanical resistance, wear and good resistance to corrosion. Martensitic stainless steels are the most used industrially, but they are susceptible to exhibit fragile regions due to the phenomenon of sensitization and percentage of δ (delta) ferrite present in the microstructure. The electrochemical analyzes were performed with NaCl electrolytes at concentration 150, 300 and 450 ppm for temperatures of 25, 40 and 55°C. Additionally, a study was performed of the vickers microhardness profile between base metal / cladding interface / metal coating, characterizing the influence of ferrite δ in the strength and hardness of the coating. In order to analyze the microstructure and surface morphology, characterization were performed using optical and scanning electron microscopes. As a general trend, temperature presented itself as the variable that most influenced the progression of the corrosive attack. In all electrochemical tests performed, the steel AISI 415 showed better behavior in relation to corrosion resistance for all analyzes when compared to the steel AISI 414. The hardness of the coating deposit, for steel AISI 414, was the most affected by the presence of δ ferrite, presenting the lowest microhardness values for the region.

Keywords: Electrochemical techniques; Martensitic stainless steel; Continuous casting; Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da região do molde usado no processo de lingotamento.....	6
Figura 2 - Linha de segmentos de rolos de lingotamento contínuo.....	7
Figura 3 - Comparação entre a perda relativa de diâmetro para os aços inoxidáveis martensíticos AISI 420, 414 e 414N.....	9
Figura 4 - Rolos de lingotamentos com sulcos usinados.....	10
Figura 5 - Trinca em rolo de lingotamento contínuo causada devido à fadiga.....	10
Figura 6 - Diagrama de SchaefflerDelong.....	11
Figura 7 - Tensões residuais no revestimento após processo de soldagem/tratamento térmico.....	13
Figura 8 - Corrosão intergranular em rolos de lingotamento contínuo.	14
Figura 9 - Corrosão induzida por fluxo de molde.	15
Figura 10 - Corrosão intergranular sob tensão em rolos de lingotamento contínuo.	16
Figura 11 - Curva de polarização anódica esquemática mostrando zonas susceptíveis a CST.....	17
Figura 12 - Efeito do grau de sensitização na polarização anódica do aço inoxidável martensítico 304.	18
Figura 13 - Determinação esquemática do potencial crítico de pite, E_{pite} , a partir de uma polarização anódica.	19
Figura 14 - Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva.	23
Figura 15 - Figura sem escala representando sinais senoidais de potencial (—) e resposta de corrente (—) a um determinado valor de ω sobre um potencial CC (—), indicando os respectivos valores de amplitude E_o e I_o e o ângulo de fase ϕ	25
Figura 16 - Projeção voltamétrica segundo a aproximação de Butler-Volmer (a) e ampliação da região pseudo-linear no qual o potencial alternado é aplicado; (b) havendo uma aplicação de potencial alternado, o sinal resultante é uma corrente também alternada.....	26

Figura 17 - Representação do diagrama de Nyquist para um circuito RC em paralelo (ou circuito de Randles).....	28
Figura 18 - Micrografia ótica da região da interface de solda dos rolos de lingotamento dos aços AISI 414 (a-c-e) e AISI 415 (b-d-f).	33
Figura 19 – EDS para o aço AISI 415 via microscopia eletrônica de varredura após polarização anódica em meio contendo 150 ppm de NaCl para a temperatura de 55°C a partir da.....	36
Figura 20 – EDS para o aço AISI 415 via microscopia eletrônica de varredura após polarização anódica em meio contendo 300 ppm de NaCl para a temperatura de 55°C.	37
Figura 21 - EDS para o aço AISI 415 via microscopia eletrônica de varredura após polarização anódica em meio contendo 450ppm de NaCl para a temperatura de 55°C.	38
Figura 22 – EDS para o aço AISI 414 via microscopia eletrônica de varredura após polarização anódica em meio contendo 150 ppm de NaCl para a temperatura de 55°C.	39
Figura 23 – EDS para o aço AISI 414 via microscopia eletrônica de varredura após polarização anódica em meio com 300 ppm de NaCl para a temperatura de 55°C.	40
Figura 24 – EDS para o aço AISI 414 via microscopia eletrônica de varredura após polarização anódica em meio contendo 450ppm de NaCl para a temperatura de 55°C.	41
Figura 25 - Curvas de potencial de circuito aberto para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para as concentrações de 150, 300 e 450ppm de NaCl.	45
Figura 26 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para as concentrações de 150, 300 e 450 ppm de NaCl.....	49
Figura 27 - Micrografias óticas após ensaio de polarização anódica para temperatura de 25°C.....	53
Figura 28 - Micrografias óticas após ensaio de polarização anódica para temperatura de 40°C.....	54
Figura 29 - Micrografias óticas após ensaio de polarização anódica para temperatura de 55°C.....	55
Figura 30 - Curvas de polarização linear para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para as concentrações de 150, 300 e 450 ppm de NaCl.	59

Figura 31 - Diagramas de Nyquist para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para as concentrações de 150, 300 e 450 ppm de NaCl.....	61
Figura 32 - Transientes de correntes para os aços inoxidáveis martensíticos AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para as concentrações de 150, 300 e 450 ppm de NaCl.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição para os aços inoxidáveis martensíticos AISI 414, 420 e 410....	8
Tabela 2 - Alguns circuitos equivalentes comumente utilizados em EIE.	28
Tabela 3 - Composição química AISI 414 e AISI 415.....	29
Tabela 4 - Microdurezas Vickers da extensão transversal dos rolos de lingotamento contínuos.....	42
Tabela 5 - Potenciais de corrosão para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para as concentrações de 150, 300 e 450ppm de NaCl.	47
Tabela 6 – Dados cinéticos extraídos a partir das análises de polarização anódica para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para a concentração de 150 ppm de NaCl.....	51
Tabela 7 - Dados cinéticos extraídos a partir das análises de polarização anódica para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para a concentração de 300 ppm de NaCl.....	51
Tabela 8 - Dados cinéticos extraídos a partir das análises de polarização anódica para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para a concentração de 450 ppm de NaCl.....	51
Tabela 9 - Dados cinéticos extraídos a partir das curvas de polarização linear para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para a concentração de 150 ppm de NaCl.....	58
Tabela 10 - Dados cinéticos extraídos a partir das curvas de polarização linear para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para a concentração de 300 ppm de NaCl.....	58
Tabela 11 - Dados cinéticos extraídos a partir das curvas de polarização linear para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para a concentração de 450 ppm de NaCl.....	58
Tabela 12 - Dados extraídos a partir dos diagramas de Nyquist para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para a concentração de 150 ppm de NaCl.	62

Tabela 13 - Dados extraídos a partir dos diagramas de Nyquist para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para a concentração de 300 ppm de NaCl.

..... 62

Tabela 14 - Dados extraídos a partir dos diagramas de Nyquist para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para a concentração de 450 ppm de NaCl.

..... 62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CST	Corrosão sob Tensão
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EDS	<i>Dispersive Energy Spectroscopy</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica
OCP	Potencial de Circuito Aberto
ppm	Parte por milhão
SAW	<i>Submerged arc welding</i>

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVOS.....	4
2.1.	Objetivo Geral.....	4
2.2.	Objetivos específicos	4
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1.	Lingotamento Contínuo	5
3.1.1.	Corpo do rolo e materiais de revestimento.....	7
3.1.1.1.	Ferrita δ (Delta)	10
3.1.1.2.	Sensitização.....	11
3.1.2.	Desgaste dos rolos de lingotamento contínuos	12
3.1.2.1.	Tensões térmicas e mecânicas	12
3.1.2.2.	Desgaste abrasivo	13
3.2.	Mecanismos de Corrosão	14
3.2.1.	Corrosão induzida por fluxo de molde	14
3.2.2.	Corrosão sob tensão (CST)	15
3.2.3.	Corrosão intergranular	17
3.2.4.	Corrosão por pite	18
3.3.	Eletroquímica	19
3.3.1.	Filme passivo	19
3.3.2.	Potencial de Circuito Aberto	21
3.3.3.	Polarização Linear	22
3.3.4.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	24
4.	MATERAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	29
4.1.	Materiais	29
4.2.	Metodologia	29
4.3.	Caracterização Microestrutural	30
4.4.	Ensaio de Microdureza Vickers	30
4.5.	Técnicas Eletroquímicas.....	30
4.5.1.	Polarização linear e anódica	31
4.5.2.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	31
4.5.3.	Cronoamperometria	31

5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1.	Caracterização Microestrutural	32
5.1.1.	Microscópio Ótico (MO).....	32
5.1.2.	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	35
5.2.	Perfil de Microdureza Vickers.....	42
5.3.	Potencial de Circuito Aberto (OCP)	44
5.4.	Curvas de Polarização Anódica.....	48
5.5.	Curvas de Polarização Linear	56
5.6.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	60
5.7.	Cronoamperometria	63
6.	CONCLUSÕES	65
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1. INTRODUÇÃO

A Companhia Siderúrgica do Pecém localizada no município de São Gonçalo do Amarante – CE apresentou, recentemente, um eventual problema em sua linha de lingotamento contínuo. Revestimentos de rolos produzidos a partir de aços inoxidáveis martensíticos desgastaram-se prematuramente em meio às tensões induzidas no processo e mecanismos de corrosão.

Dentro do processo siderúrgico, o lingotamento contínuo constitui a etapa final da cadeia produtiva, onde o aço líquido será transformado em um produto sólido semi-acabado. Após o resfriamento primário nos moldes de cobre, o lingote pré-moldado é resfriado a partir da pulverização de água, suportado e guiado por rolos até a etapa de oxicorte. Os rolos de lingotamento são produzidos a partir de um material que constitui o corpo, como os aços baixa liga, e outro, de maior resistência, aplicado sobre a superfície, como os aços inoxidáveis martensíticos. Durante a operação os rolos são submetidos a elevadas pressões de contato, altas temperaturas, ciclos de tensões térmicas e mecânicas, desgastes abrasivos severos por arraste de óxidos/escória, ataques corrosivos e deformações plásticas, que, seja individualmente ou em combinação, induzem tensões que irão contribuir para a nucleação de novos pontos de fissuras (STEKLY; ATAMERT, 1994). Tensões flutuantes no interior das camadas superficiais dos rolos podem originar falhas por fadiga durante a operação. Tais tensões podem ser de origem mecânica, causadas pelas revoluções de cargas cíclicas com as passagens do aço lingotado, e/ou térmicas, devido à mudança de temperatura na superfície dos rolos quando suportam o fio solidificado, em temperaturas superiores a 600°C, e quando são resfriados (MERRICK, 1994; LOOSEN, 1995; KONDAPALLI, 2007).

Os tipos de ataques corrosivos mais presentes são o intergranular e por pite, e a aceleração da dissolução anódica no interior das cavidades se dá pela presença de NaCl e ácido fluorídrico (HF), que será formado a partir da reação do fluoreto de cálcio (CaF₂), componente do fluxo de molde, e água em altas temperaturas. Devido às condições extremas que são expostos, a disponibilidade de informações metalúrgicas a respeito de materiais utilizados para essa aplicação se faz necessária visando uma maior vida útil do equipamento produzido, assim como a integridade física dos colaboradores envolvidos no processo.

Aços inoxidáveis martensíticos caracterizam-se por uma combinação de alta resistência mecânica, os únicos tratáveis termicamente na classe dos inoxidáveis, moderada

resistência à corrosão e boa viabilidade econômica. Com uma microestrutura quase totalmente martensítica, são amplamente utilizados em indústrias químicas, siderúrgicas e de energia, na produção de geradores de vapor, vasos de pressão, rolos de lingotamento, ferramentas de corte, entre outros (PARK, 2007). Para essa classe de materiais a exposição a faixas de temperaturas entre 500°C – 650°C promove a precipitação de carbonetos nos limites dos contornos de grãos, tornando a matriz mais susceptível ao ataque corrosivo (D. SINGH *et al.*, 1999). Os carbonetos formam uma rede que fragiliza o material termicamente, sensibilizando-o quanto a nucleação e propagação de fissuras. Esse fenômeno ocorre preferencialmente em zonas afetadas pelo calor devido às temperaturas alcançadas no processo de soldagem ou tratamento térmico. Como resultado da formação desses carbonetos, ocorrem flutuações do teor de cromo no interior do grão, afetando a resistência à corrosão desses aços (SINGH; MENON, 1999). Conforme a literatura, a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é diretamente atribuída à formação de uma camada de óxidos (Cr_2O_3) que constitui o filme passivo formado sobre a superfície do material. Portanto, variações na estrutura desse filme afetam a resistência à corrosão localizada resultando em corrosão intergranular, por pites e sob tensão (OLSSON, 2007). Dessa forma, se faz importante a caracterização do grau de susceptibilidade ao ataque corrosivo desses materiais.

Assim, as regiões correspondentes aos potenciais de circuito aberto para os aços inoxidáveis martensíticos AISI 414 e AISI 415 foram investigadas em meios de 150, 300 e 450 ppm de NaCl, para três temperaturas distintas de 25, 40 e 55°C, por meio das técnicas eletroquímicas de monitoramento do potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância e cronoamperometria. É importante ressaltar que os eletrólitos foram produzidos a partir de análises químicas da água utilizada no resfriamento das placas, e o NaCl foi escolhido por ser o sal mais agressivo e o que se apresenta em maior concentração. O AISI 415 difere do AISI 414 quanto ao menor teor de carbono, maiores teores de cromo e níquel e presença de nitrogênio em sua composição química.

Os resultados iniciais mostraram, como tendência geral, que os potenciais de corrosão (E_{corr}) para o AISI 415 foram deslocados para valores mais positivos quando comparados às amostras do AISI 414, que tiveram como resultado a estabilização do E_{corr} para valores mais negativos, o que indica uma superfície com comportamento eletroquímico mais ativo. Nos resultados da técnica de polarização potenciodinâmica, foram observadas curvas deslocadas

para potenciais mais nobres e para menores valores de densidade de corrente para o AISI 415. Os diagramas de impedância dos aços AISI 415 apresentaram maiores valores de resistência e, também para este mesmo aço, os ensaios de cronoamperometria mostraram menores valores de transientes de corrente. Adicionalmente, um perfil de microdureza vickers entre metal base / interface / revestimento foi realizado e a resistência e a dureza do revestimento depositado, para o AISI 414, foram as mais afetadas pela presença da ferrita δ , apresentando os menores valores de microdureza para a região. As caracterizações microestruturais ótica e eletrônica de varredura, para o AISI 414, evidenciaram uma maior fração de ferrita δ e que, com a progressão do ataque corrosivo, os óxidos superficiais formados apresentaram porcentagem em peso de cromo e níquel decrescentes.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho consiste no estudo da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos AISI 414 e AISI 415, utilizados como revestimentos em rolos de lingotamento contínuo, em meios de 150, 300 e 450 ppm de NaCl, para três temperaturas distintas de 25, 40 e 55°C.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar a microestrutura para os aços AISI 414 e AISI 415 via microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Analisar o perfil de microdureza vickers entre metal base / interface / revestimento a fim de determinar de forma indireta a influência da fase ferrita δ ;
- Monitorar o potencial de circuito aberto (OCP) com o tempo para os aços AISI 414 e AISI 415;
- Determinar o comportamento da densidade de corrente em função da evolução do potencial, juntamente com os parâmetros cinéticos dos processos de corrosão, a partir das técnicas de polarização anódica e completa para os aços AISI 414 e AISI 415;
- Descrever o comportamento do sistema metal / filme / solução e suas transformações, nos respectivos potenciais estacionários, por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para os aços AISI 414 e AISI 415;
- Analisar o desenvolvimento do transiente de corrente, por meio da técnica de cronoamperometria para os aços AISI 414 e AISI 415.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

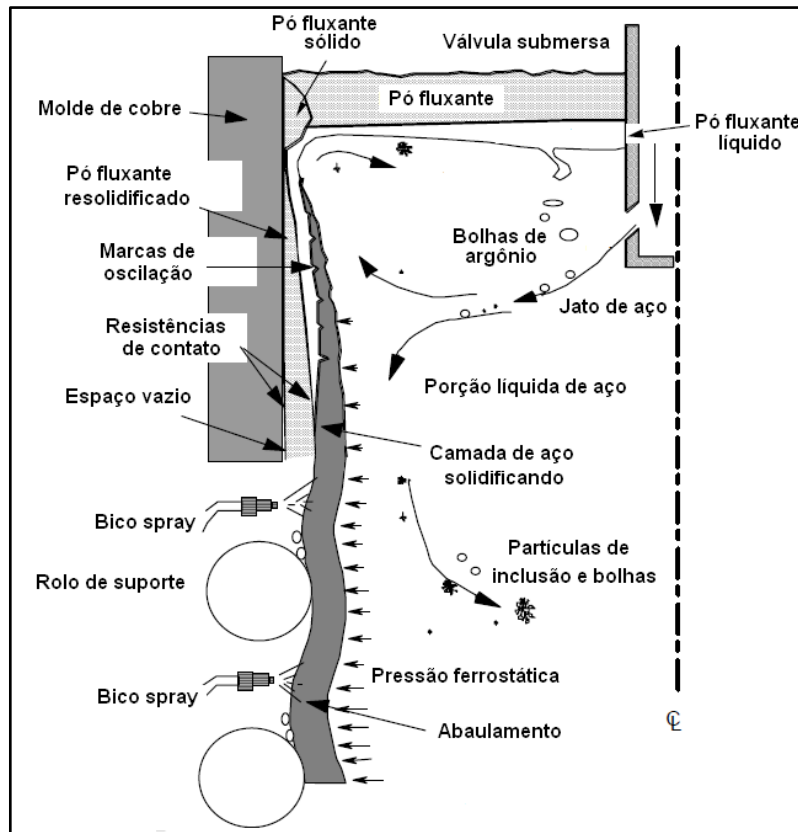
3.1. Lingotamento Contínuo

O lingotamento contínuo pode ser considerado essencialmente um processo de transferência de calor no qual o metal líquido é transformado em um produto sólido semi-acabado (NORDENSTRÖM; STENBACK, 2006). No geral, o processo compreende ao vazamento do aço líquido verticalmente a partir de uma panela, a caminho do distribuidor, que por sua vez se encarrega de alimentar o molde de cobre refrigerado, que será responsável por dar forma ao produto semi-acabado e por resfriá-lo inicialmente, formando assim um fio sólido capaz de suportar a pressão metalostática.

O resfriamento ocorre em três etapas: a primeira no molde refrigerado, a segunda no conjunto de *sprays* d'água e a terceira ao ar, através da radiação. A solidificação inicia-se no molde com a formação de um fio sólido, que deve ser espesso o suficiente para suportar a pressão interna do metal líquido e as tensões mecânicas de extração do lingote (etapa de resfriamento primário). Na Figura 1 podemos observar um modelo esquemático do processo na região do molde. Para evitar a adesão da camada solidificada à superfície interna do molde é necessária a adoção de um sistema de lubrificação por meio de pós fluxantes, bem como um movimento oscilatório do molde. Na sequência, o lingote é resfriado diretamente através de *sprays*, que pulverizam uma mistura de água e ar, ao longo de uma série sequencial de zonas de resfriamento. Nesta fase o risco de *breakout*, quando a superfície solidificada rompe e o aço líquido vaza, é maior. A solidificação é geralmente completada nessa região e o processo de resfriamento continua até a etapa de radiação livre, culminando com o corte do lingote em comprimentos pré-determinados (NORDENSTRÖM; STENBACK, 2006).

As condições de trabalho são extremamente severas, submetendo os rolos de lingotamento a cargas de até 100 toneladas, contato com temperaturas de até 650°C e esforços mecânicos que podem variar dependendo da localização dos rolos dentro do rodízio. Todos os rolos presentes são submetidos a ambientes abrasivos e corrosivos, temperaturas elevadas e altos ciclos de tensões, porém, os posicionados ao longo do eixo, onde ocorre a mudança de direção vertical para horizontal, são mais sensíveis à falha por fadiga (HANDERHAN; HINKEL, 1989).

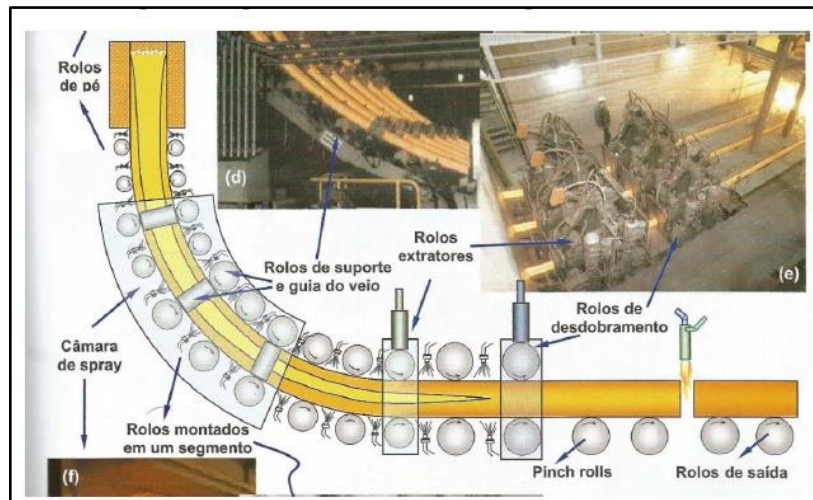
Figura 1 - Esquema da região do molde usado no processo de lingotamento.



Fonte: THOMAS, 2004.

Na Figura 2 podemos observar um modelo típico de disposição de uma linha de rolos de lingotamento contínuo. O diâmetro dos rolos aumenta de acordo com que a solidificação evolui, pois quanto mais solidificado o material, maior será o esforço mecânico, pois a pressão metalostática e a força peso aumentam à medida que a solidificação avança. Os primeiros rolos, após o molde, são chamados de rolos de segmento superior, localizam-se em uma região onde a película sólida ainda é pouco espessa e necessita tanto de um rápido resfriamento, como de uma estrutura que sustente o esboço, mantendo-o nas dimensões adequadas, evitando assim o risco de *breakout*. Por isso tais rolos tendem a possuir diâmetros menores e maior área de contato com o metal (NORDENSTRÖM; STENBACK, 2006). Em sequência, estão os rolos de suporte, que são posicionados ao longo do arco formado pelo raio da máquina e tem como finalidade guiar e suportar o produto lingotado do molde até os rolos extratores. Esses, por sua vez, têm a função de extrair o veio e introduzir ou extrair a barra falsa. Os rolos de dobramento, que vêm em sequência, são responsáveis por desempenar o esboço e desconectar a barra. Os *pinch rolls* conduzem para o sistema de corte, e por fim os rolos de saídas.

Figura 2 - Linha de segmentos de rolos de lingotamento contínuo.



Fonte: RIZZO, 2006.

3.1.1. Corpo do rolo e materiais de revestimento

Rolos de lingotamento são geralmente constituídos de um corpo sólido e de um revestimento aplicado sobre a superfície do primeiro. Os materiais utilizados industrialmente para produção do corpo do rolo são os aços baixa liga, como o aço AISI 4140, que apresentam alta tenacidade à fratura, alta integridade de forjamento e boa resistência à têmpera. Propriedades essas que irão garantir que os rolos possam suportar todo o esforço mecânico e térmico exigido durante o processo (HORN, 1996). Comumente, os aços-ferramenta forjados são utilizados para essa finalidade (SANZ, 2004). Normalmente, o carbono varia de 0,13 a 0,40% e está diretamente relacionado com a posição do rolo na linha de lingotamento, de maneira que no segmento superior são utilizados baixos teores de carbono, para amenizar os efeitos do ataque corrosivo, e em segmentos inferiores faz-se uso de aços com altos teores de carbono, visando uma melhor resistência mecânica (HANDERHAN; HINKEL, 1989).

Para o revestimento são necessários materiais com maior resistência à corrosão, mecânica e ao desgaste, devido ao contato direto com o fio solidificado. Aços como o AISI 414N são utilizados, pois apresentam propriedades necessárias para a aplicação, dentre elas, resistência à corrosão por pite, resistência à fadiga térmica, resistência ao desgaste, boa soldabilidade e estabilidade da microestrutura em temperaturas elevadas (CHUDZICKI; HORN, 1994). Os materiais comumente utilizados para essa aplicação são os aços inoxidáveis martensíticos, pois combinam as propriedades desejadas e um custo viável (SANZ, 2004). Uma estrutura martensítica garante elevada dureza, alta resistência mecânica, resistência ao

desgaste, bem como um baixo coeficiente de expansão térmica, e, portanto, melhor resistência à fadiga térmica. Um mínimo de 13% de cromo fornece a resistência à corrosão adequada em altas temperaturas. A composição deve ser ajustada para garantir a mínima retenção de austenita, pois os coeficientes de expansão/contração da austenita e martensita são incompatíveis, e uma quantificação de ferrita δ inferior a 10%. Acredita-se que a ferrita δ reduza a dureza e a resistência do depósito (revestimento), porém em pequenas frações pode garantir uma melhor usinabilidade (STEKLY; ATAMERT, 1994). Alguns exemplos de aços inoxidáveis martensíticos:

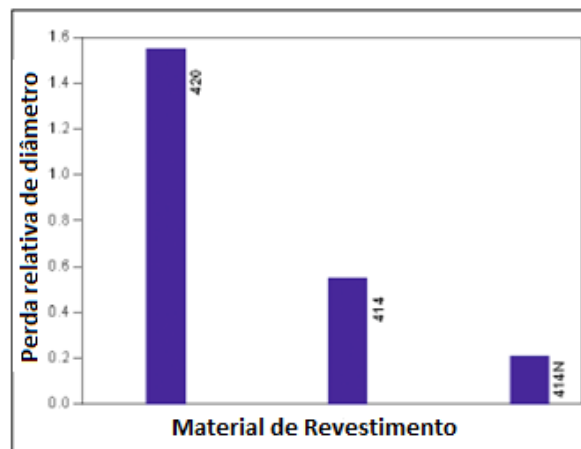
Tabela 1 - Composição para os aços inoxidáveis martensíticos AISI 414, 420 e 410.

	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	P	Cu	S	Fe
AISI 420	12,50	0,16	0,01	0,47	0,38	0,24	0,02	0,09	< 0,03	Bal.
AISI 414	11,50	1,80	-	1,00	0,50	0,13	< 0,04	-	< 0,03	Bal.
AISI 410	12,50	0,17	0,02	0,31	0,50	0,07	0,02	0,04	< 0,03	Bal.

Fonte: STEKLY; ATAMERT, 1994.

O desenvolvimento de novos tipos de revestimentos tem como objetivo retardar a taxa de nucleação/crescimento de trincas de fadiga, que são induzidas térmica e mecanicamente, através de um aumento na resistência ao desgaste em altas temperaturas. Novos materiais estão sendo desenvolvidos a partir de aços inoxidáveis martensíticos com o teor de carbono ultrabaixo a fim de melhorar as propriedades de fadiga térmica do material e reduzir a ocorrência do fenômeno de sensitização, mesmo com maiores frações de ferrita δ (SINGH; MENON, 1999). Também com o intuito de se reduzir a ocorrência do fenômeno de sensitização, adicionam-se elementos como V, W, Mo, Nb e Ti que formarão carbonetos preferencialmente ao cromo (HORN, 1996). O molibdênio é adicionado com o objetivo de melhorar a estabilidade dos átomos substitucionais e a resistência à corrosão (SINGH; MENON, 1999). O nitrogênio, quando adicionado, tem a função de compensar o baixo teor de carbono, melhorar a resistência ao desgaste a partir da formação de nitretos e carbonitretos, como TiN – V(C-N), além de aumentar a resistência através do fortalecimento intersticial. Outros fatores positivos da presença do nitrogênio estão no fato dos nitretos precipitados inibirem o crescimento de grão e aumentarem a faixa de estabilidade da camada passiva. Isso resulta em uma melhor resistência a corrosão, melhor resistência ao impacto e elevada resistência à têmpera. Estas propriedades melhoradas são responsáveis por uma menor perda de material durante o processo de lingotamento, como pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 - Comparação entre a perda relativa de diâmetro para os aços inoxidáveis martensíticos AISI 420, 414 e 414N.



Fonte: KONDAPALLI, 2007.

A fim de otimizar a vida útil dos revestimentos, usam-se sulcos na superfície, como na Figura 4, que atuam promovendo alívio de tensões, ampliando a área de contato com o fluido refrigerante e minimizando a susceptibilidade de formação de trincas devido à fadiga térmica (LAMBERT; DHERS, 1990). Outro benefício está no fato de que os mesmos promovem uma diminuição da superfície de contato com o fio (camada solidificada), reduzindo a transferência de calor entre ambos e minimizando os efeitos do desgaste térmico. No entanto, esses mesmos sulcos podem tornar-se locais propensos à formação de fissuras, devido à concentração de tensões intrínsecas ao processo de usinagem, como pode ser visto na Figura 5.

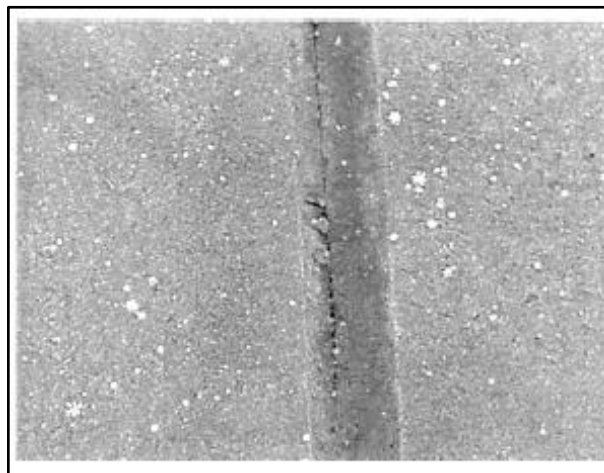
O revestimento é geralmente aplicado via soldagem à arco-submerso (SAW) ou *cladding overlay*. Em ambos os casos o material deve ser pré-aquecido a temperaturas em torno de 250 - 300°C, caso contrário, a primeira camada, que possui alto teor de carbono e baixo teor de cromo, devido à diluição, terá formação preferencial de martensita, que pode vir a tornar-se ponto de nucleação de trincas (LOOSEN, 1995). Após o processo de soldagem o material é tratado termicamente para temperar a martensita do revestimento, isto faz com que o material se torne mais resistente e homogêneo em relação à microestrutura. Por fim, o material é submetido a um tratamento térmico de revenimento em temperaturas em torno de 500 - 620°C por algumas horas.

Figura 4 - Rolos de lingotamentos com sulcos usinados.



Fonte: MALMSTRÖM, 2000.

Figura 5 - Trinca em rolo de lingotamento contínuo causada devido à fadiga.



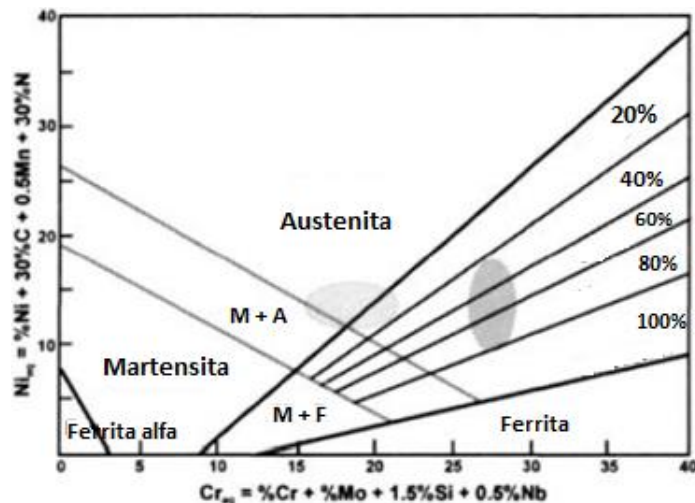
Fonte: MALMSTRÖM, 2000.

3.1.1.1. Ferrita δ (Delta)

A ferrita δ é a primeira fase a se formar durante a solidificação do aço e interfere quanto à susceptibilidade à corrosão do material e dureza do depósito do revestimento. Com o resfriamento mais acentuado, a austenita passa a se formar tanto na fase líquido como na ferrita δ . Após o arrefecimento adicional, a austenita é transformada em martensita e a microestrutura final é totalmente martensítica ou com alguma fração de ferrita δ primária. Passes adicionais durante a soldagem do revestimento afetarão a microestrutura final, de maneira que, se o aquecimento ocorre na região bifásica ferrita-austenita, a ferrita δ primária se transformará em ferrita δ intergranular e, no resfriamento subsequente, a austenita será

transformada em martensita. Por outro lado, se o material for aquecido até a região austenítica, de apenas uma fase, a ferrita δ se transformará completamente ou parcialmente em austenita, e no resfriamento subsequente, essa austenita se tornará martensita, ou martensita com ilhas isoladas de ferrita δ . Recomenda-se manter a porcentagem de ferrita δ na matriz martensítica abaixo de 10%. Cerca de 5% acarreta melhorias em relação à resistência mecânica, devido à alta ductilidade (CHUDZICKI; HORN, 1994). Porém a mesma não é resistente à corrosão, e em um percentual acima de 10% forma uma rede interconectada, que será responsável por tornar o material susceptível a ataques corrosivos e à fratura frágil. Os equivalentes de cromo e níquel são calculados a partir da composição do metal e, portanto, a porcentagem de ferrita δ pode ser estimada usando um diagrama de SchaefflerDelong como o da Figura 6.

Figura 6 - Diagrama de SchaefflerDelong.



Fonte: DURAND-CHARRE, 2003.

3.1.1.2. Sensitização

A sensitização é a precipitação de carbonetos, principalmente Cr_{23}C_6 , nos limites dos contornos de grãos, tornando a matriz de carbono deficiente em cromo, e assim, mais susceptível ao ataque corrosivo (SINGH; MENON, 1999). Isso ocorre em temperaturas elevadas e os carbonetos são responsáveis por formar uma rede que fragilizará o material termicamente, sensibilizando-o quanto a nucleação de fissuras. Nos aços inoxidáveis martensíticos esse fenômeno ocorre em zonas afetadas termicamente, quando o material é submetido a temperaturas de 500 – 650°C, devido às altas temperaturas alcançadas durante os processos de soldagem e/ou tratamentos térmicos.

3.1.2. Desgaste dos rolos de lingotamento contínuos

Rolos de lingotamento contínuo deterioram-se durante o serviço e podem sofrer falha catastrófica através de diversos mecanismos de falha. Elevadas pressões de contato, altas temperaturas, ciclos de tensões térmicas e mecânicas, desgastes abrasivos severos por óxidos/escória e deformações plásticas induzem tensões que irão contribuir para a nucleação de novos pontos de fissuras nos rolos de rodízio em serviço (STEKLY; ATAMERT, 1994). Falta de periodicidade ou manutenção insuficiente também podem vir a se tornar causas de falhas catastróficas. (NORDENSTRÖM; STENBACK, 2006).

3.1.2.1. Tensões térmicas e mecânicas

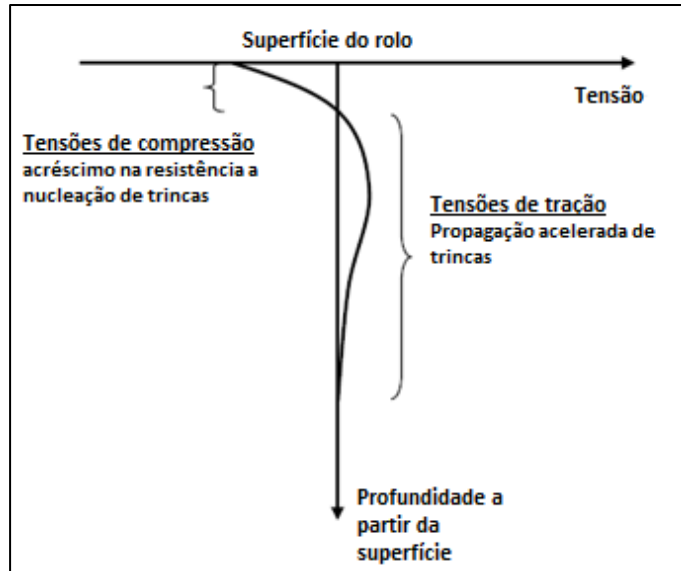
Devido às características agressivas de desgaste durante o processo de lingotamento, diversas tensões são induzidas nos rolos através de processos térmicos e/ou mecânicos. De acordo com (HANDERHAN; HINKEL, 1989), os rolos de lingotamento estão sujeitos a determinados tipos de tensões, entre elas:

- Tensões térmicas cíclicas, devido aos ciclos de aquecimento e resfriamento aos quais os rolos são submetidos;
- Tensões mecânicas de flexão, devido à pressão ferrostática e peso da placa;
- Tensões residuais associadas aos processos de fabricação, processos de recuperação via soldagem, tratamentos térmicos, etc.;

Tensões flutuantes no interior das camadas superficiais dos rolos de lingotamento podem dar origem a falhas por fadiga durante a operação. Tais tensões podem ser de origem mecânica, causadas pelas revoluções de cargas cíclicas com as passagens do aço lingotado, ou de origem térmica, devido à mudança de temperatura na superfície dos rolos quando suportam o fio solidificado, que pode alcançar temperaturas superiores a 650°C, e quando são resfriados pelo arrefecimento interno e externo (MERRICK, 1994; LOOSEN, 1995; KONDAPALLI, 2007). Além dessas, pode-se citar tensões residuais remanescentes, que não apresentam efeito significativo no desempenho dos rolos, mas podem ter influência sobre a nucleação e propagação de trincas. Tensões residuais compressivas quando induzidas sobre a superfície dos rolos tem a finalidade de maximizar a resistência à iniciação de trincas. Contudo, em zonas logo abaixo da superfície, as tensões de compressão transformam-se em tensões de

tração, que podem acelerar o processo de propagação de trincas, como pode ser visto na Figura 7 (WOLF; STUCKER, 1977).

Figura 7 - Tensões residuais no revestimento após processo de soldagem/tratamento térmico.



Fonte: NORDENSTRÖM; STENBACK, 2006.

3.1.2.2. Desgaste abrasivo

O desgaste abrasivo na superfície dos rolos é causado pelo arraste de escórias, óxidos superficiais e depósitos minerais, que somados a temperaturas elevadas de processos e mecanismos de corrosão, promovem um acréscimo na taxa de desgaste. Nas etapas de acabamento e nos segmentos inferiores das linhas de lingotamento, a oxidação da superfície do aço, na presença de vapor de água, produz óxidos que irão potencializar o desgaste abrasivo. Tal oxidação promove um aspecto de “pele de elefante” nos rolos, isso devido ao ataque corrosivo nos limites dos contornos de grãos das camadas externas revestidas, assim como pontos de fissura superficiais no revestimento (DU TOIT; NIEKERK, 2010). Um exemplo de rolos desgastados é mostrado na Figura 8. O risco de falhas por oxidação e desgaste abrasivo pode ser reduzido garantindo que a camada de revestimento apresente um teor de cromo superior a 13%, o que irá facilitar a formação de uma camada de passiva estável com capacidade de se regenerar espontaneamente. Ligas com nitrogênio apresentam um melhor desempenho devido a formação de uma fase espinélio estável $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$, que garante um coeficiente de fricção menor e uma maior resistência ao desgaste adesivo (STEKLY; ATAMERT, 1994; KONDAPALLI, 2007; NORDENSTRÖM; STENBACK, 2006).

Figura 8 - Corrosão intergranular em rolos de lingotamento contínuo.



Fonte: STEKLY; ATAMERT, 1994; KONDAPALLI, 2007; NORDENSTRÖM; STENBACK, 2006.

3.2. Mecanismos de Corrosão

A resistência à fadiga de rolos de lingotamento contínuo é reduzida devido à ação conjunta de tensões cíclicas e ataques corrosivos. A junção dessas variáveis é denominada de corrosão por fadiga, ocorre preferencialmente em ambientes salinos ou ácidos e têm como características a nucleação e coalescência de múltiplas fissuras (REVIE, 2000). O mecanismo de fadiga, propriamente dito, tem como consequência a nucleação e propagação de fissuras e trincas transgranulares, ou seja, pelo interior dos grãos que compõe a microestrutura do material. A corrosão por fadiga, por sua vez, promove trincas transgranulares, intragranulares, ou ainda uma combinação de ambas. Tais processos de falha são originados, frequentemente, a partir de ataques corrosivos que tem como produto a nucleação de pites.

3.2.1. Corrosão induzida por fluxo de molde

Fluxo é um composto de mistura de pós, utilizado no interior dos moldes de cobre, que tem como objetivos produzir uma escória, entre o veio solidificado e o molde, impossibilitando a aderência entre ambos e evitando o rompimento do veio (*breakout*). Temperaturas elevadas, grande volume de água e a presença do fluxo tornam o segmento superior um ambiente agressivo quanto ao ataque corrosivo (KONDAPALLI, 2007). Dentre os componentes do fluxo está o fluoreto de cálcio, CaF_2 , que é insolúvel em água, porém, em altas temperaturas, reage com a mesma para formar o HF, que será o principal responsável por tornar o meio agressivo quanto ao ataque corrosivo para os segmentos superiores. A formação do ácido fluorídrico diminui o pH da água de refrigeração e cria um ambiente severamente corrosivo em contato com a superfície do rolo. Um exemplo de corrosão induzida por fluxo

de molde pode ser visualizado na Figura 9. Estas reações são ilustradas abaixo pelas Equações 1 e 2:



Figura 9 - Corrosão induzida por fluxo de molde.

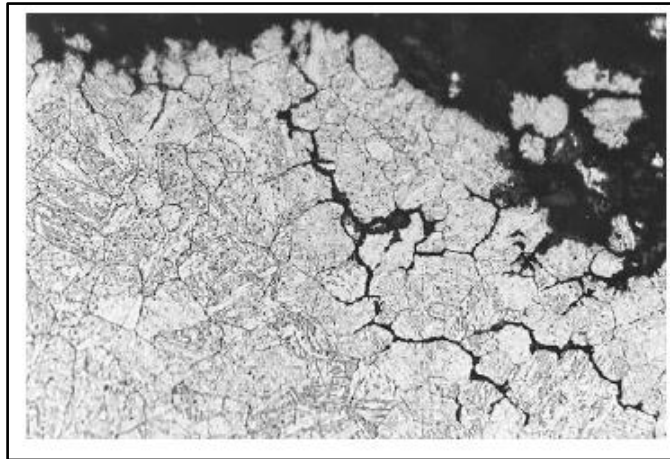


Fonte: KONDAPALLI, 2007; DU TOIT; NIEKERK, 2010.

3.2.2. Corrosão sob tensão (CST)

A corrosão sob tensão é oriunda de uma falha frágil decorrente de esforços de tração constantes e de baixa intensidade quando uma determinada liga está exposta em um ambiente corrosivo. Faz-se necessário a presença de três condições simultâneas para que haja a ocorrência de CST: um ambiente crítico, uma liga susceptível ao ataque corrosivo e um componente de tensão de tração (JONES, 1996). A maior causa dos colapsos em rolos de lingotamento está relacionada à nucleação de falhas como resultado do surgimento de fissuras e pites, principalmente nas zonas reaquecidas e sobrepostas dos cordões de solda. Essas zonas podem ser sensibilizadas devido aos ciclos térmicos, tornando-se mais susceptíveis ao fenômeno de sensitização e ao ataque intergranular (DU TOIT; NIEKERK, 2010). Uma micrografia exibindo CST ao longo dos contornos de grãos em uma camada de revestimento é ilustrada na Figura 10.

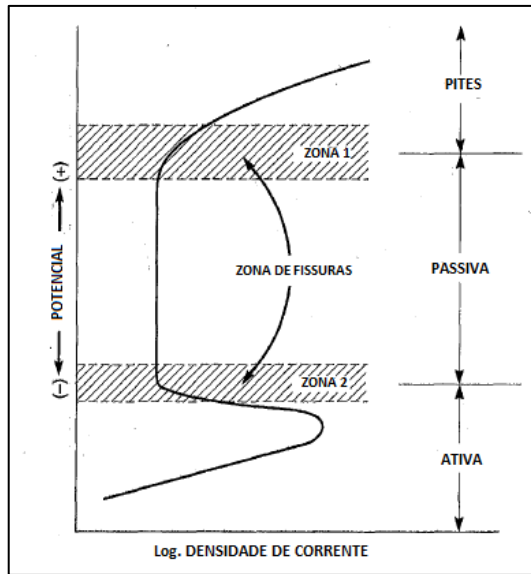
Figura 10 - Corrosão intergranular sob tensão em rolos de lingotamento contínuo.



Fonte: KONDAPALLI, 2007; DU TOIT; NIEKERK, 2010.

O potencial eletroquímico tem um efeito crítico na CST. Na Figura 11 é mostrada uma curva de polarização anódica esquemática para uma liga passivo-ativa resistente à corrosão. A formação de um filme passivo é um aparente pré-requisito para a ocorrência da CST, mas as duas zonas susceptíveis ao fenômeno se estabelecem em faixas de potenciais onde o filme passivo é instável. Na Zona 1, a CST e a formação de pites estão associadas a faixas de potenciais adjacentes ou sobrepostos. A CST ocorre para uma faixa estreita de potencial, com pites presentes em potenciais ligeiramente nobres e passividade em potenciais levemente ativos. Embora as fissuras por CST possam iniciar em cavidades de pites, a partir da intensificação das tensões, pode haver a ocorrência do fenômeno sem a presença dos mesmos. No entanto, soluções oxidantes que são instáveis na superfície exposta podem acumular-se nas cavidades e promover a nucleação de fissuras. Na Zona 2, mais distante da faixa de potenciais de pite, a CST ocorre quando o filme passivo ainda é pouco protetivo e em potenciais não adequados para uma formação homogênea do mesmo. Observa-se CST mesmo nas regiões ativas, entretanto, como as correntes anódicas decrescem com o tempo, a formação e crescimento do filme passivo se dão mesmo para faixas de potenciais ativos.

Figura 11 - Curva de polarização anódica esquemática mostrando zonas susceptíveis à CST.



Fonte: JONES, 1996.

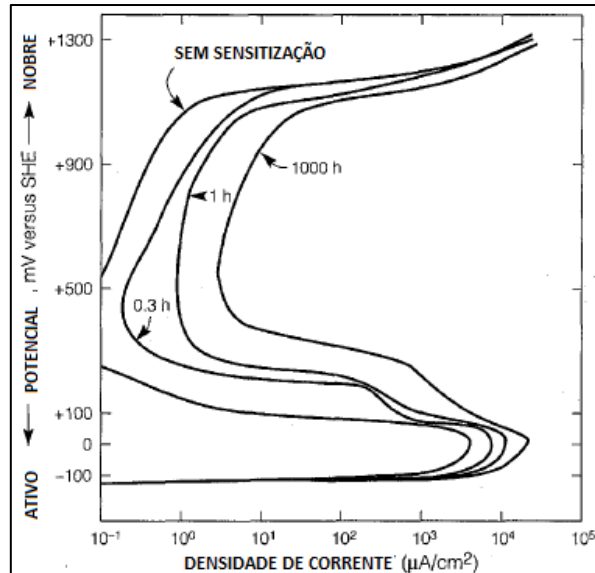
3.2.3. Corrosão intergranular

A corrosão para os aços inoxidáveis martensíticos pode ser o resultado da sensibilização decorrente da exposição a faixas de temperaturas entre 500 – 650°C. Múltiplos passos de soldagem e resfriamento lento promoverão a precipitação de carbonetos Cr_{23}C_6 , ricos em cromo nos limites anteriores de grãos de austenita ou nas ripas de martensita. O fenômeno ocorre de maneira que o carbono difunde-se para o interior dos grãos, enquanto a difusão do cromo se dá em direção aos contornos. Na faixa de temperatura indicada o Cr_{23}C_6 é insolúvel e precipita da solução sólida, empobrecendo-a quanto ao elemento. Com isso, zonas adjacentes aos contornos de grão serão empobrecidas de cromo e se tornarão mais susceptíveis ao ataque corrosivo, propagação de fissuras e até perda de massa considerável devido ao destacamento do grão (CHUDZICKI; HORN; TSAI, 1994). A formação de carbonetos é de difícil prevenção, principalmente em zonas reaquecidas ou entre cordões de solda (DU TOIT; NIEKERK, 2010). Uma redução no teor de carbono, tanto quanto nos teores de cromo, retardará os ataques e a formação desses precipitados.

A Figura 12 mostra o efeito da sensitização para o aço inoxidável Tipo 304. Apesar do fato de que a corrente anódica é afetada apenas nos limites dos contornos de grãos, observa-se um aumento significativo da mesma para toda faixa passiva, especialmente logo acima da densidade de corrente crítica para a formação do filme passivo. É notado que, com a evolução do tempo, as curvas deslocam-se para valores de densidade de correntes mais elevados,

evidenciando a menor resistência a passagem de corrente elétrica do material quanto maior o grau de sensibilização.

Figura 12 - Efeito do grau de sensibilização na polarização anódica do aço inoxidável martensítico 304.



Fonte: JONES, 1996.

3.2.4. Corrosão por pite

Pites são oriundos de ataques corrosivos pontuais, onde a camada de óxido de cromo foi danificada e atacada por íons cloreto presentes no ambiente. A dissolução anódica do aço pode ser acelerada no interior das descontinuidades, promovida pela acidificação progressiva de fissuras e pites, como ilustrado pelas Equações 3 e 4. A presença de um oxidante forte, para que haja a formação da camada passiva, uma solução ácida e uma quantidade considerável de íons cloreto, resulta em um ambiente agressivo para ligas de aço inoxidáveis, quanto à ataques pontuais. O pite tem origem quando alcançado um determinado potencial de pite, E_{pite} , que é utilizado como medida de resistência à corrosão por pite. A presença de cloreto em soluções ácidas, geralmente, causa um aumento nas correntes anódicas potencioestáticas ou potenciodinâmicas, mas a característica mais singular é o pico da densidade de corrente no potencial crítico, como visto na Figura 13. Este aumento da densidade de corrente, acima do E_{pite} , mede a dissolução anódica de baixa sobretensão dentro das descontinuidades, que se inicia e torna-se visível no E_{pite} (JONES, 1996).

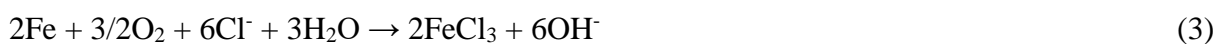
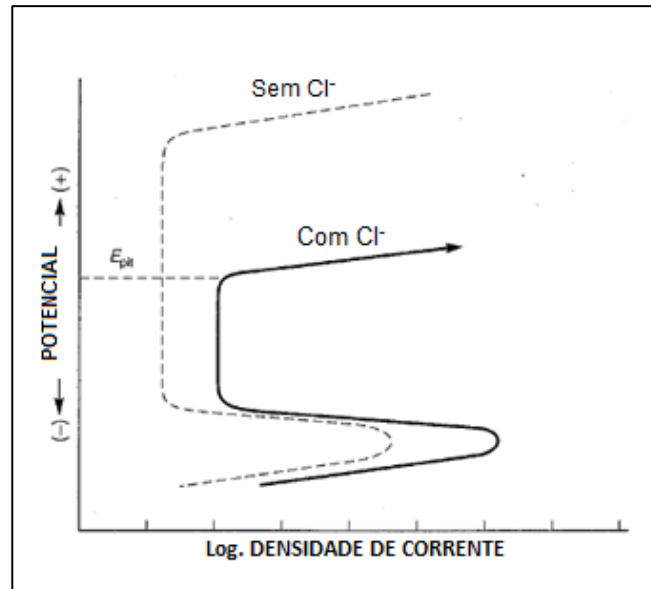


Figura 13 - Determinação esquemática do potencial crítico de pite, E_{pite} , a partir de uma polarização anódica.



Fonte: JONES, 1996.

3.3. Eletroquímica

3.3.1. Filme passivo

A maioria dos metais e ligas de engenharia oxida e frequentemente passiva mesmo em condições aquosas, formando um fino filme de óxido na superfície metálica em contato com o ambiente, o qual possui maior estabilidade que o próprio metal. A formação desse filme é espontânea e os materiais tornam-se passivos se a camada de óxidos formada resistir à processos de corrosão sob condições em que o metal não passivado reagiria significativamente (SATO, 1990). O interesse nessa investigação é principalmente relacionado a dois aspectos da resistência à corrosão de materiais metálicos: a inibição da cinética de dissolução metálica e a estabilidade termodinâmica dos filmes (AMARAL, 2001; DE LIMA, 2017).

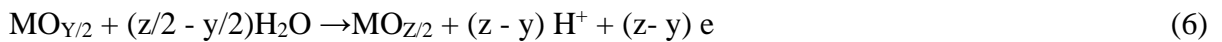
Esses filmes, que em muitos casos não passam da escala nanométrica, agem como uma barreira à reatividade entre a superfície metálica e o ambiente ao qual o metal está

exposto. São as características do filme, em termos das propriedades de transporte iônico e eletrônico ou em termos da sua estrutura e química, que determinam a taxa de dissolução de metais passivos em um ambiente específico (SCHMUKI, 2002; SCHULTZE, 2000; DE LIMA, 2017).

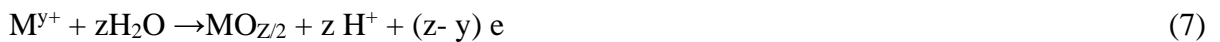
Os filmes passivos são formados a partir da interação do próprio metal e componentes do ambiente (oxigênio, água), podendo ocorrer sem passagem de corrente em água, em contato com o ar ou anodicamente com a água (SCHULTZE, 2000).



A densidade de corrente anódica pode ser fornecida a partir de um circuito externo ou compensada por correntes catódicas como pela evolução de hidrogênio ou redução de oxigênio em condições de circuito aberto. A reação (5) pode prosseguir por etapas através de um óxido inferior $MO_{y/2}$ que será oxidado para óxido superior $MO_{z/2}$ numa segunda etapa:



Além da reação (5), os íons podem ser depositados a partir do eletrólito:



Nos últimos anos tem havido um progresso considerável no desenvolvimento do conhecimento da passividade. Novas técnicas de análise de superfície tem permitido o entendimento da natureza molecular dos filmes passivos de óxidos. A espectroscopia eletrônica tem sido utilizada desde o início da década de 1970 para o estudo da composição e espessura das camadas passivas, incluindo a determinação dos estados de oxidação e da distribuição em profundidade dos diferentes elementos constituintes do filme. A espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de elétrons Auger (AES), além de outros métodos como espectroscopia de massa de íons secundários e íons espalhados também têm fornecido importantes informações (DE LIMA, 2017).

As propriedades físicas e químicas que conferem a passividade da camada de óxidos em aços inoxidáveis têm sido um assunto de intenso interesse entre os cientistas de materiais e tecnólogos de corrosão na última década. A camada passiva de um aço inoxidável é significativamente afetada pelo teor de cromo na liga. Outro elemento de liga comumente encontrado nos aços inoxidáveis duplex, austeníticos e martensíticos é o níquel. Além da dependência da composição, o filme depende do potencial de passivação da liga (OLSSON, 2007; QIU, 2002; DE LIMA, 2017).

3.3.2. Potencial de Circuito Aberto

O potencial de circuito aberto (*open circuit potential*, sigla em inglês comumente utilizada em eletroquímica juntamente com seu acrônimo OCP) nada mais é do que a aplicação de potencial externo em um sistema de eletrodos contendo eletrodo de trabalho e eletrodo de referência, sendo o contato do contra-eletródo colocado em curto em relação ao contato do eletrodo de referência (BARD; FAULKNER, 2000; SKOOG et al., 2003). Assim, o eletrodo indicador será propriamente o eletrodo de trabalho. Como parte da termodinâmica, a potenciometria segue as mesmas leis daquela, mas aplicada aos fenômenos eletroquímicos (PILLA, 1980). Sendo assim, a equação mais importante da termodinâmica eletroquímica é a equação de Nernst, no qual é derivada da equação da energia de Gibbs constituinte de uma determinada reação química (BARD; FAULKNER, 2000; PILLA, 1980; SKOOG et al., 2003):

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln(\prod_n a_R / \prod_k a_P) \quad \text{Equação 1}$$

em que $\Delta_r G$ é a variação de energia de Gibbs da reação, $\Delta_r G^{\circ}$ a variação de energia de Gibbs padrão e $RT \ln(\prod_n a_R / \prod_k a_P)$ o produto entre a constante dos gases ideais e a temperatura do sistema e o logaritmo da razão dos produtos das concentrações do n-ésimo reagente consumido e do k-ésimo produto formado. Substituindo na Equação 1 a equação fundamental da eletroquímica (BARD; FAULKNER, 2000; PILLA, 1980; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2005; CAMPOS, 2017):

$$\Delta_r G^{\circ} = - n F E^{\circ} \quad \text{Equação 2}$$

ao fazer as devidas correções algébricas e conversões de base logarítmica, a Equação 1 torna-se:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_o + (0,05916/n) \cdot \log(\Pi_n a_R / \Pi_k a_P) \quad \text{Equação 3}$$

em que a Equação 3 é a conhecida equação de Nernst (BARD; FAULKNER, 2000; PILLA, 1980). Considerando $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T = 298,15 \text{ K}$ e $\ln x = 2,303 \log x$, obtêm-se o valor $0,05916/n$. A unidade obtida é em volts, e n representa o número de elétrons envolvidos.

É válido lembrar que a equação de Nernst pode ser utilizada para determinar a relação entre a composição química da dupla camada elétrica e o potencial medido ou aplicado. A equação de Nernst ilustra que a magnitude do potencial, E , é determinada pela concentração de íons na dupla camada elétrica e pelo coeficiente de atividade iônica do metal. Assim, qualquer alteração em um desses parâmetros, ou em ambos, causará uma alteração na magnitude do potencial medido.

Os valores de OCP variam quando um metal é exposto inicialmente a um eletrólito. A direção da mudança potencial, para valores mais negativos ou mais positivos, é determinada através da interação química da dupla camada elétrica e o eletrólito. Logo, quando a superfície do metal se comporta de maneira a formar um filme passivo que o protegerá contra mecanismos de corrosão adicionais, o OCP terá um comportamento crescente, o que indica uma superfície menos reativa. Por outro lado, se a superfície do metal formar uma camada de hidróxidos porosos, que apenas diminuem a taxa de corrosão, não haverá proteção adicional aos processos de corrosão, e o OCP será decrescente, indicando, assim, uma superfície mais susceptível à danos por corrosão (TAIT, 1979; MACDONALD; SONG; MAKELA; YOSHIDA, 1993).

3.3.3. Polarização Linear

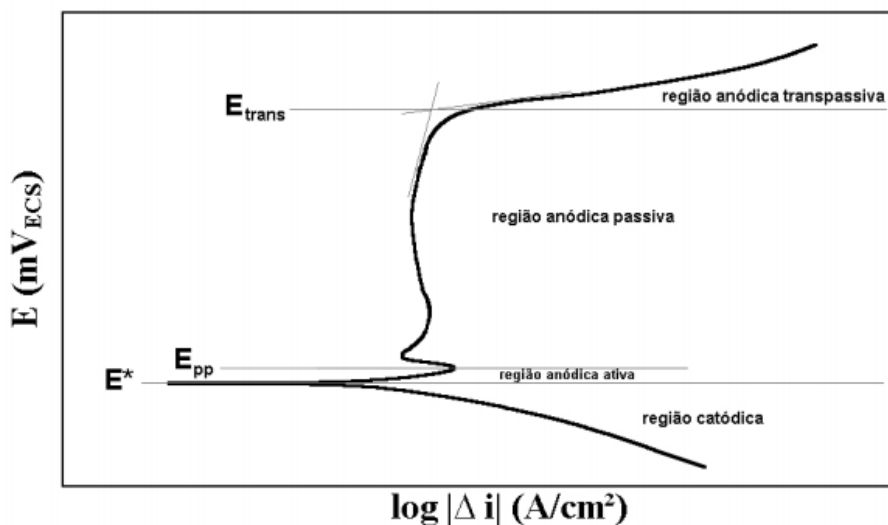
As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo de prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e o estudo destas

reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas, anódicas e catódicas, que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material a partir de análises da curva de polarização gerada. (STANSBURY, 1985; SEDRIKS, 1986).

Na Figura 14 tem-se um esquema típico de uma curva de polarização de aço inoxidável em meio ácido, onde podem ser observadas regiões denominadas catódica e anódica, esta última subdividida em regiões: ativa, passiva e transpassiva. Na porção catódica, ou nos potenciais abaixo do potencial de corrosão (E_{corr}), a taxa de dissolução de metal é mais lenta, devido à predominância de reações catódicas. Com o aumento do potencial há reversão de corrente no E_{corr} , e a partir daí tem início da varredura do ramo anódico da curva de polarização.

Todo o trecho anódico da curva de polarização representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a dissolução anódica do metal ou reações de interface metal / solução, podendo haver oxidação de compostos da solução utilizada. Na região anódica ativa a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando a dissolução do metal. Em alguns materiais, como os aços inoxidáveis, após atingir um valor máximo de corrente tem-se o início da região anódica passiva, caracterizada nos aços inoxidáveis por baixa densidade de corrente, e, portanto, baixa ou praticamente nenhuma taxa de corrosão (MAGNABOSCO, 2010).

Figura 14 - Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva.



O contínuo aumento do potencial leva ao início da região anódica transpassiva, marcada pelo aumento da densidade de corrente causado pela desestabilização das películas ou dos equilíbrios formados na região passiva, indicado na Figura 14 por E_{trans} . Nos aços inoxidáveis, por exemplo, as películas formadas predominantemente por Cr_2O_3 podem se dissolver na forma de íons cromato, CrO_4^{2-} . Pode ainda ocorrer a reação de evolução de oxigênio (WEST, 1970; SOLOMON; DEVINE, 1982).

3.3.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica eletroquímica que utiliza das variações de permissividade dielétrica da interface eletrodo/solução em função da variação de frequência de um sinal de potencial alternado, sobre um valor pré-estabelecido de potencial contínuo aplicado ao eletrodo de trabalho. Supondo que haja um experimento de impedância potenciostática, a equação de aplicação de potencial será (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008; CAMPOS, 2017):

$$E_t = \tilde{E} + \bar{E} \quad \text{Equação 1}$$

em que \tilde{E} representa o sinal de potencial alternado (AC) e \bar{E} representa o sinal de potencial contínuo (CC). O sinal de perturbação senoidal é aplicado sobre o valor de potencial AC, sendo descrito pela seguinte equação:

$$\tilde{E} = E_o \sin(\omega\tau) \quad \text{Equação 2}$$

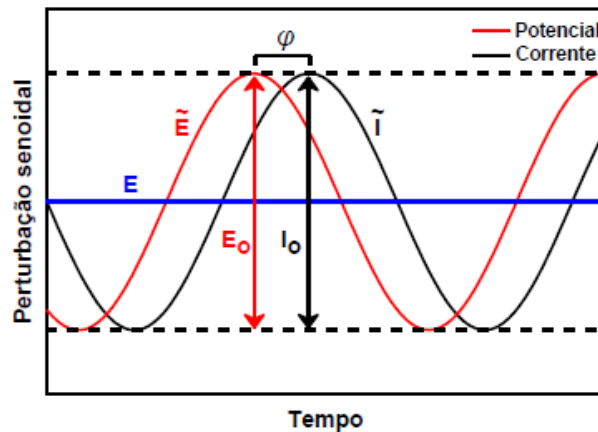
em que E_o representa a amplitude do sinal senoidal, ω representa a frequência angular e τ representa o período. Se uma perturbação elétrica é estimulada em um sistema eletroquímico, este terá uma resposta de corrente elétrica alternada cuja equação é igual a:

$$\tilde{I} = I_o \sin(\omega\tau + \phi) \quad \text{Equação 3}$$

em que \tilde{I} representa o sinal de corrente elétrica alternada e I_o a amplitude do sinal senoidal. A nova grandeza que surge é ϕ , denominada ângulo de fase que representa em graus o

deslocamento entre as ondas senoidais de potencial e corrente. A Figura 15 mostra a representação geométrica de ambas as formas de sinal anteriormente descritas.

Figura 15 - Figura sem escala representando sinais senoidais de potencial (—) e resposta de corrente (—) a um determinado valor de ω sobre um potencial CC (—), indicando os respectivos valores de amplitude E_o e I_o e o ângulo de fase ϕ



Fonte: CAMPOS, 2017.

De uma forma geral, a equação da impedância (Z) é uma equação análoga à lei de Ohm. Ou seja, podemos definir impedância como sendo a razão entre o sinal de potenciais e corrente alternados:

$$Z = \tilde{E} / \tilde{I} \quad \text{Equação 4}$$

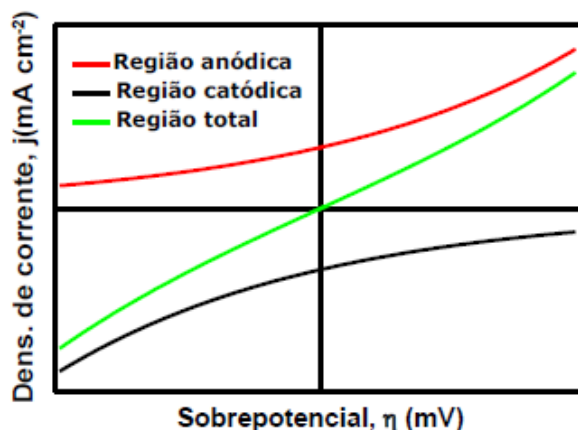
em que \tilde{E} representa o potencial alternado aplicado, \tilde{I} a resposta de corrente alternada e Z a razão entre essas grandezas. Logo, a impedância é definida como a medida de resistência em corrente alternada. Inserindo as Equações correspondentes às duas grandezas, \tilde{E} e \tilde{I} , temos que:

$$Z = E_o \sin(\omega\tau) / I_o \sin(\omega\tau + \phi) \therefore Z(\omega) = Z_o [\sin(\omega\tau) / \sin(\omega\tau + \phi)] \quad \text{Equação 5}$$

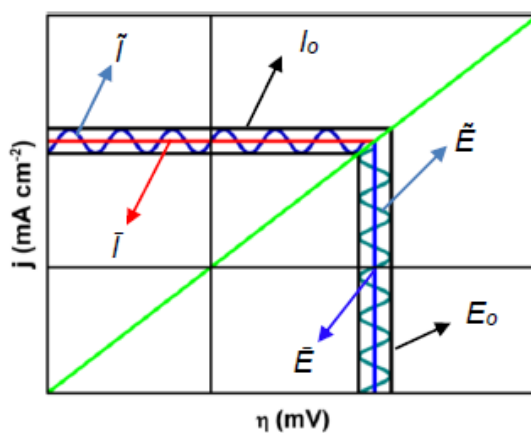
em que $Z(\omega)$ representa a dependência da impedância em função da frequência da perturbação de potencial aplicada e Z_o a razão entre as amplitudes de corrente e potencial. A impedância possui unidades de resistência (ohm, Ω), tal qual a resistência ôhmica (BARD; FAULKNER, 2000; ORAZEM; TRIBOLLET, 2008; CAMPOS, 2017). Normalmente, os experimentos são realizados uma faixa de frequência decrescente, e a determinação da frequência é

experimental, variando entre 40 kHz até 100 mHz, a depender do que se irá estudar (GABRIELLI, 1998; ORAZEM; TRIBOLLET, 2008; CAMPOS, 2017). A Figura 16 mostra como o sinal de potencial e corrente alternados são obtidos ao utilizar um potencial CC.

Figura 16 - Projeção voltamétrica segundo a aproximação de Butler-Volmer (a) e ampliação da região pseudo-linear no qual o potencial alternado é aplicado; (b) havendo uma aplicação de potencial alternado, o sinal resultante é uma corrente também alternada.



(a)



(b)

Fonte: CAMPOS, 2017.

Pela Figura 16, pode-se observar que o potencial alternado é aplicado sobre uma região pequena da curva quase-linear, prevista pela equação de Butler-Volmer, em que o sistema é considerado em estado estacionário (BARD; FAULKNER, 2000; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2005). É também notável que a corrente elétrica alternada é consequência direta da aplicação de potencial alternado, mas convém observar que a única variável neste sistema é a frequência. Logo, o potencial contínuo aplicado e a resposta de corrente alternada

são as mesmas do início até o final do experimento, sendo este mais um exemplo de técnica eletroquímica no estado estacionário (COGGER; WEBB, 1999; GABRIELLI, 1998; ORAZEM; TRIBOLLET, 2008; CAMPOS, 2017). Caso o potencial, ou corrente, CC varie durante o experimento, ocorre o que se chama dispersão dos pontos do espectro e, neste caso, considera-se o sistema em “evolução”, ou seja, fora do estado estacionário.

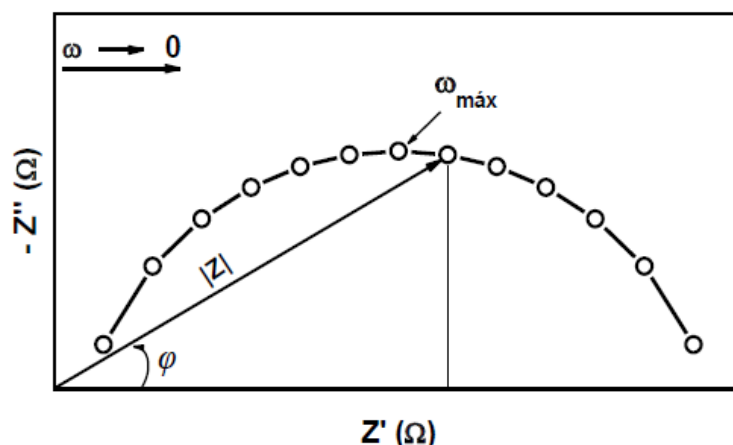
É possível representar a impedância, Z , a partir de vetores em um plano de Argand-Gauss aplicando-se números complexos, sendo representada por:

$$Z = Z' - iZ'' \dots\dots\dots\text{Equação 6}$$

em que Z representa o número complexo, Z' a parte real, Z'' a parte imaginária e i o número imaginário ($i = \sqrt{-1}$) e j é a densidade de corrente, conforme a notação adotada pela IUPAC (SLUYTERS-REHBACH, 1994). A representação do espectro utilizando números complexos possui o nome de diagrama de Nyquist, cujo nome remete ao engenheiro da Bell Laboratories que desenvolveu o modo de exibição deste gráfico (WIKIPEDIA, 2002). A Figura 17 mostra o diagrama de Nyquist comum em diversos sistemas eletroquímicos. No canto superior esquerdo da figura está indicado o sentido de diminuição da frequência. Também estão indicados o vetor impedância a partir da origem do gráfico, além do módulo da impedância $|Z|$ e o ângulo de fase φ . Em destaque, o ponto do espectro que apresenta a frequência máxima, $\omega_{\text{máx}}$. Z' a parte real do gráfico e Z'' a parte imaginária (SLUYTERS-REHBACH, 1994; CAMPOS, 2017).

O tratamento matemático para impedância eletroquímica é idêntico àquele que os livros-texto de eletricidade básica demonstram (HALLIDAY; RESNICK; KRANE, 2004). É possível associar os fenômenos observados na interface eletrodo/solução a alguns circuitos, tais como alguns descritos na Tabela 2.

Figura 17 - Representação do diagrama de Nyquist para um circuito RC em paralelo (ou circuito de Randles).



Fonte: CAMPOS, 2017.

Tabela 2 - Alguns circuitos equivalentes comumente utilizados em EIE.

Fenômeno	Circuito equivalente	Representação	Equação da impedância associada
Resistor	Resistor (R)		$Z_R = R_o$
Capacitor	Capacitor (C)		$Z_C = \frac{1}{j\omega C}$
Resistividade/ capacitância	Elemento de fase constante (Q ou CPE)		$Z_{Q/CPE} = \frac{R_o}{(j\omega)^\eta}$
Difusão	Elemento de Warburg (W)		$Z_W = \frac{R_o}{\sqrt{j\omega}}$

* η = coeficiente do elemento de fase constante que varia entre 0 (para um resistor) e 1 (para um capacitor)

Fonte: CAMPOS, 2017.

Os fenômenos eletroquímicos podem ser analogamente associados aos circuitos equivalentes correspondentes. Os dois circuitos mais utilizados são o circuito RC para determinação da resistência da solução e da resistência à polarização, também chamada de resistência de transferência de carga (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Convém lembrar que a utilização dos circuitos equivalentes em eletroquímica deve ser considerada como análoga ao sistema elétrico, uma vez que, para a descrição dos fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/solução, é necessário introduzir outras grandezas, como concentração e resistência do eletrólito, pH da solução, área ativa do eletrodo etc., grandezas estas, que não são previstas no modelo puramente elétrico (CAMPOS, 2017).

4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1. Materiais

Os aços inoxidáveis martensíticos, AISI 414 e AISI 415, foram fornecidos pelo Laboratório de Pesquisa em Corrosão. Na Tabela 3 são apresentadas as composições químicas dos materiais. Em relação à porcentagem em peso, as principais diferenças entre esses são os teores de carbono, cromo, níquel e nitrogênio.

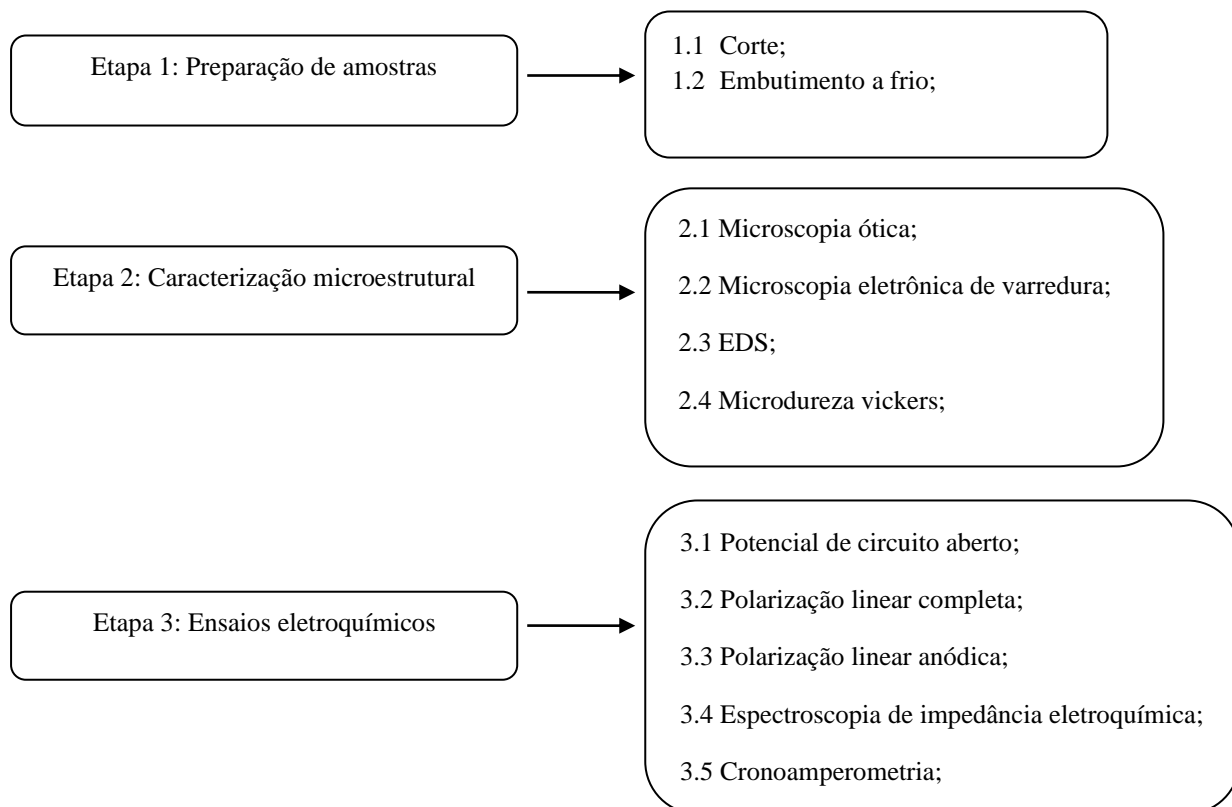
Tabela 3 - Composição química AISI 414 e AISI 415.

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	P	S	N	Nb	V	Fe
AISI 414	0,14	0,40	1,20	1,90	12,4	0,8	0,039	-	0,012	0,06	-	0,1	0,2	Bal.
AISI 415	0,05	0,70	1,50	4,50	14,0	0,7	-	0,07	0,04	0,03	0,035	0,1	0,2	Bal.

Fonte: Autor.

4.2. Metodologia

O fluxograma apresentado abaixo ilustra a metodologia adotada nesse trabalho. A seguir, cada etapa é detalhada nos tópicos correspondentes.



4.3. Caracterização Microestrutural

As investigações metalográficas foram realizadas a partir dos microscópios ótico e eletrônico de varredura. Para caracterização ótica as amostras foram preparadas com lixas de carboneto de silício com granulações de 120 a 2000 grãos. Em seguida foram polidas com pasta de diamante de 6 μm , 3 μm , 1 μm , desgorduradas com álcool, lavadas com água destilada, secadas ao ar quente e finalmente tiveram suas microestruturas reveladas sob o ataque reagente vilella para o revestimento (1 g de ácido pícrico, 5 ml de HCl, 100 ml de etanol) e de nital 2% para o metal base (1 ml de nital, 49 ml de álcool etílico). Para a caracterização eletrônica de varredura foram realizadas análises de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) após os ensaios de polarização anódica para as condições de 150, 300 e 450 ppm de NaCl e 55°C.

4.4. Ensaio de Microdureza Vickers

Para analisar a influência da variação da composição e dos processos de soldagem foram realizadas medidas de microdureza vickers nas amostras investigadas. Os testes foram realizados de acordo com a norma ABNT NBR NM-ISO6507-1 (ABNT, 2008) em um durômetro da marca Leco modelo LM-110AT pertencente ao Laboratório de Pesquisa e Tecnologia da Soldagem (LPTS) da Universidade Federal do Ceará. Todas as amostras submetidas ao ensaio de dureza foram preparadas metalograficamente seguindo o procedimento apresentado na seção 4.2, correspondente à caracterização microestrutural. Os parâmetros empregados em todos os testes foram: carga de 0,1 kgf e tempo de penetração de 20 segundos. Para cada amostra foram realizadas vinte medidas, a maior e a menor foram eliminadas e calculou-se a média e o desvio padrão médio das medidas restantes.

4.5. Técnicas Eletroquímicas

Os ensaios eletroquímicos realizados foram: potencial de circuito aberto (OCP), polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e cronoamperometria. Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi utilizada nas medidas, sendo estes eletrodos o de referência prata/cloreto de prata, Ag/AgCl/KCl 3M, o contra eletrodo de platina (Pt) e o de trabalho confeccionado a partir das amostras de aço embutidas a frio em resina epóxi. A área do eletrodo de trabalho exposta à solução de teste foi de aproximadamente 0,5 cm². Antes dos testes eletroquímicos as amostras foram preparadas com lixas de carboneto de silício até 600 grãos, em seguida foram lavadas com água destilada

e álcool e então secadas com jato de ar quente. A interface resina/eletrodo de trabalho foi protegida com esmalte a fim de evitar corrosão por frestas. Todos os ensaios foram realizados numa gaiola de Faraday. As análises foram realizadas em um potenciostato-galvanostato modelo METROHM AUTOLAB. Cada experimento foi realizado em triplicatas e mostrou boa reprodutibilidade.

4.5.1. Polarização linear e anódica

As curvas de polarização potenciodinâmica foram medidas a uma velocidade de varredura de 1 mV/s de forma contínua e ascendente do potencial, iniciando após alcançado um potencial estacionário de circuito aberto (OCP) durante 3600 segundos. A faixa de varredura para todas as análises foi de $-0,300V_{Ag/Cl}$ (vs. E_{corr}) até $0,300V_{Ag/Cl}$ a partir do potencial estacionário. O objetivo é determinar parâmetros cinéticos, como potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de troca (i_{corr}), taxa de corrosão (CR) e resistência polarização (RP), que serão capazes de caracterizar quantitativamente a resistência à corrosão dos materiais em análise.

4.5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os diagramas de impedância foram medidos em uma faixa de frequência entre 40 kHz a 6 mHz em CA com uma amplitude de 10 mV e medindo-se 7 décadas por frequência. As representações gráficas de Nyquist foram empregadas a fim de se determinar as respectivas resistências à transferência de carga assim como a resistência à polarização.

4.5.3. Cronoamperometria

Os ensaios de cronoamperometria foram realizados a fim de avaliar a evolução da densidade de corrente que flui na superfície exposta do material na célula em função do tempo na região de potencial de 50 mV, que corresponde à faixa de potencial onde o material encontra-se passivado. Quando um potencial contínuo é estabelecido e a corrente monitorada, a resposta com evolução do tempo é denominada transiente de corrente. Mudanças no estado de oxidação das espécies eletroativas determinam essa corrente faradaica que obedece à lei de Faraday. As taxas das reações de oxi-redução no eletrodo são medidas diretamente pela corrente faradaica, que pode indicar a ocorrência de corrosão localizada, quando há aumento de corrente, ou tendência à passivação, quando há redução da corrente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização Microestrutural

5.1.1. Microscópio Ótico (MO)

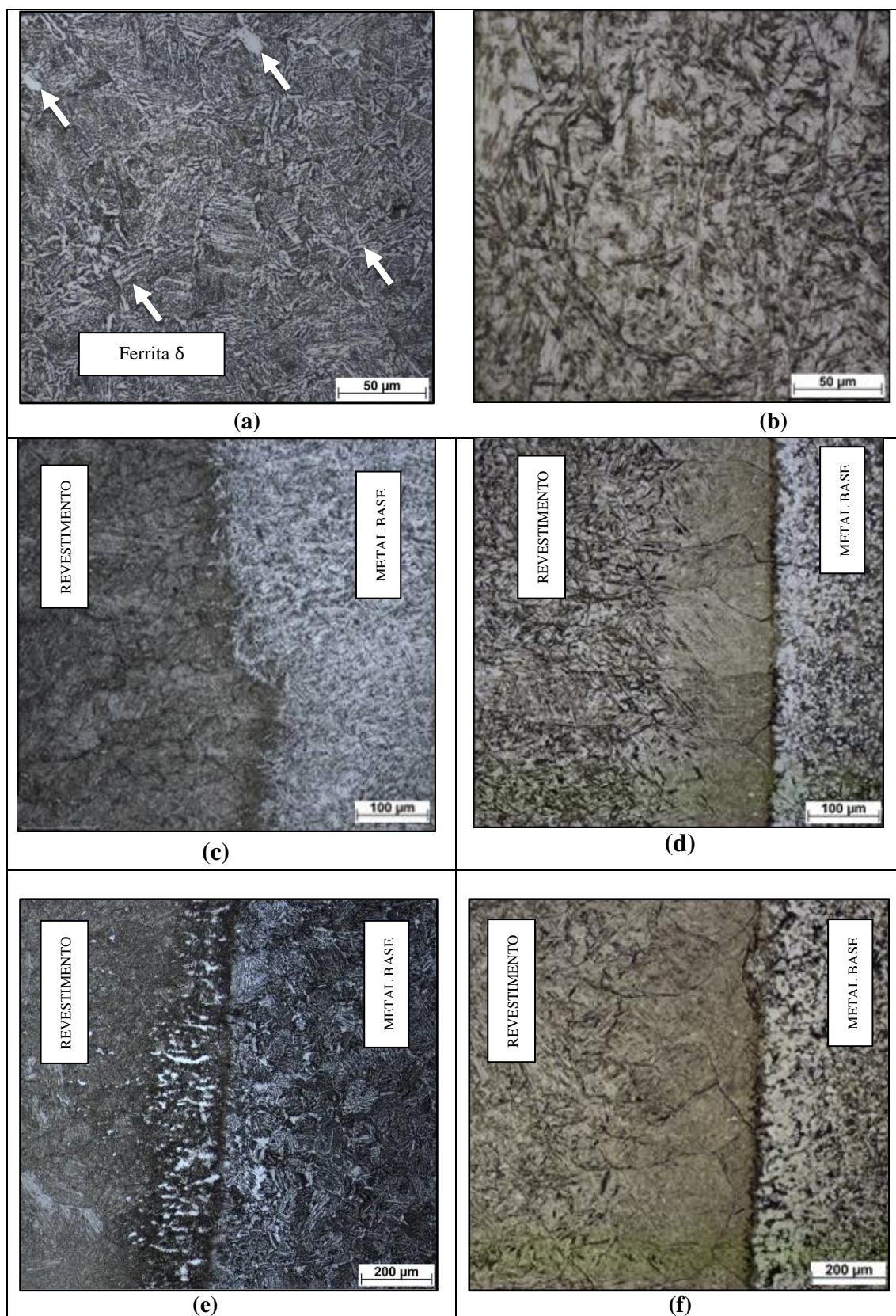
A fim de verificar as microestruturas dos aços inoxidáveis martensíticos estudados, foi realizada uma caracterização microestrutural via microscopia ótica. Na Figura 18 são apresentadas as microestruturas dos aços AISI 414 e AISI 415. Em todas as micrografias pode-se perceber a presença de três fases que constituem o material: martensita, ferrita delta e carbonetos. A ferrita delta é representada pela porção mais clara e a fase martensítica representada pela porção marrom. Pode haver ainda austenita retida entre as ripas de martensita (ZHANG; WANG; LI, 2015).

Na Figura 18 (a) podem ser observadas as porções e distribuição da ferrita δ para o aço AISI 414. A Figura 18 (e) evidencia, para a região da interface, a maior fração de ferrita δ para o aço AISI 414. A partir das Figuras 18 (d) e (f) a região de interface de soldagem para o aço AISI 415 pode ser observada.

A diferença entre as duas microestruturas é aparentemente visível no tamanho e fração de ferrita delta e nas dimensões das ripas de martensita. O aço AISI 414 apresenta uma fração maior de ferrita δ em comparação ao AISI 415. Tal fato pode estar relacionado com a maior fração e distribuição de molibdênio, que é estabilizador da ferrita (ZHANG; WANG; LI, 2015). Com relação à outra fase, os tamanhos das ripas de martensita são maiores para o aço AISI 415 quando comparado ao AISI 414. Isso se deve, provavelmente, a um maior tamanho de grão da austenita antes do tratamento térmico (MABRURI *et al.*, 2018).

Segundo Mabururi (MABRURI *et al.*, 2018) o tamanho, fração e forma das fases presentes nos aços inoxidáveis martensíticos sofrem alterações a partir da modificação da temperatura e tempo de tratamentos térmicos e/ou processos de soldagem. As frações e tamanho das ripas de martensita tendem a aumentar diretamente proporcional a temperatura e tempo de têmpera. Já a ferrita δ apresenta-se na forma de ilhas e, com as modificações no tratamento, tende a apresentar uma forma regular. A formação de ferrita δ é relatada em outros trabalhos em aços inoxidáveis martensíticos com 1% em peso de molibdênio, e até em aços com menores percentuais (RAZAVI; RIZI; ZADEH, 2013).

Figura 18 - Micrografia ótica da região da interface de solda dos rolos de lingotamento dos aços AISI 414 (a-c-e) e AISI 415 (b-d-f).



Fonte: Autor.

A ferrita δ é constituída basicamente de ferro e, portanto, um local preferencial para ocorrência de processos de corrosão. Quando se apresenta em uma morfologia irregular, isolada em forma de ilha, não representa perigo significativo quanto à degradação do material, visto que a porção será insuficiente para atacar a fase circundante, neste caso, a martensita. Porém, quando a mesma se apresenta em uma morfologia regular, na forma de rede interconectada, o material pode ser atacado corrosivamente em toda sua extensão (NORDENSTRÖM; STENBACK, 2006).

5.1.2. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície das amostras em estudo foi analisada por MEV após os ensaios de polarização anódica para a condição de 55°C a fim de verificar a composição e morfologia superficial para os aços AISI 414 e AISI 415 a partir da técnica de EDS. As Figuras 19, 20 e 21 mostram a evolução da composição superficial para o aço AISI 415, assim como as Figuras 22, 23 e 24 evidenciam o desenvolvimento para o aço AISI 414.

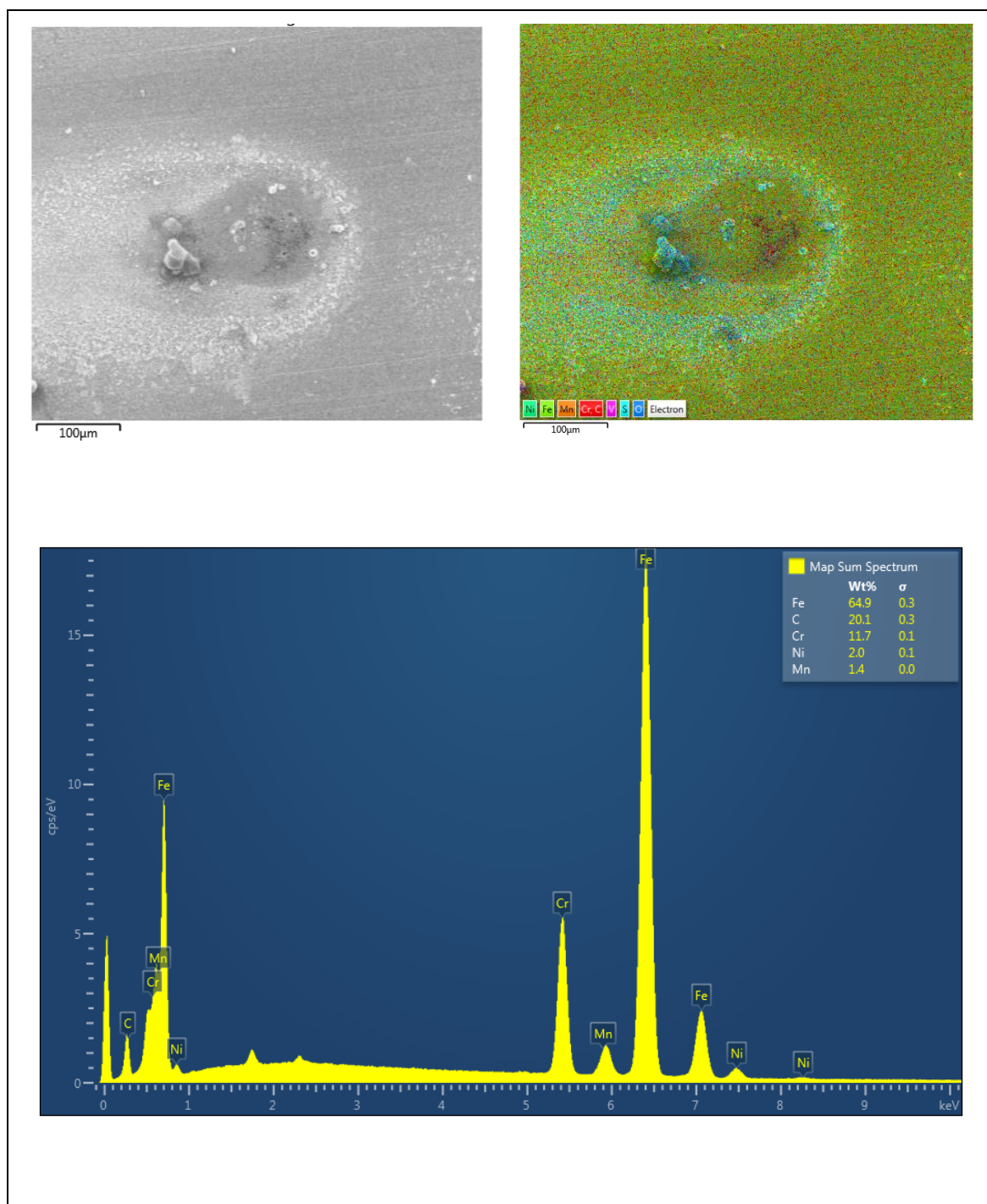
É notório, a partir das imagens referentes ao aço AISI 415, que a morfologia superficial das amostras não apresentou indícios de ataque corrosivo com a evolução das condições de análises. É válido ressaltar que, com a progressão do ataque corrosivo, a composição química superficial não se manteve estável. Na Figura 19 observa-se na análise de EDS que as frações de cromo e níquel são, respectivamente, de 11,7 e 2,0 %Wt, e que, com o avanço da concentração de NaCl, as %Wt de tais elementos se elevam, atingindo os valores máximos para a condição de 450 ppm.

Para o aço AISI 414 os sinais de ataque corrosivo foram evidentes mesmo para a condição inicial. A ocorrência de pites se deu para todas as condições de estudo. A composição química superficial, diferentemente do aço AISI 415, teve as frações de cromo e níquel decrescentes para com a evolução das condições de ensaio. Na Figura 22 pode-se observar que as %Wt de cromo e níquel são, respectivamente, 12,3 e 1,7 %Wt, com o incremento na solução de NaCl, observa-se que as frações dos elementos em questão diminuem, atingindo os valores mínimos para a condição de 450 ppm.

Fazendo um comparativo, é perceptível a observação de uma morfologia mais atacada corrosivamente para o aço AISI 414 para todas as condições. Com o avanço da temperatura o processo de corrosão se intensificou, tanto o ataque pontual quanto ao ataque generalizado.

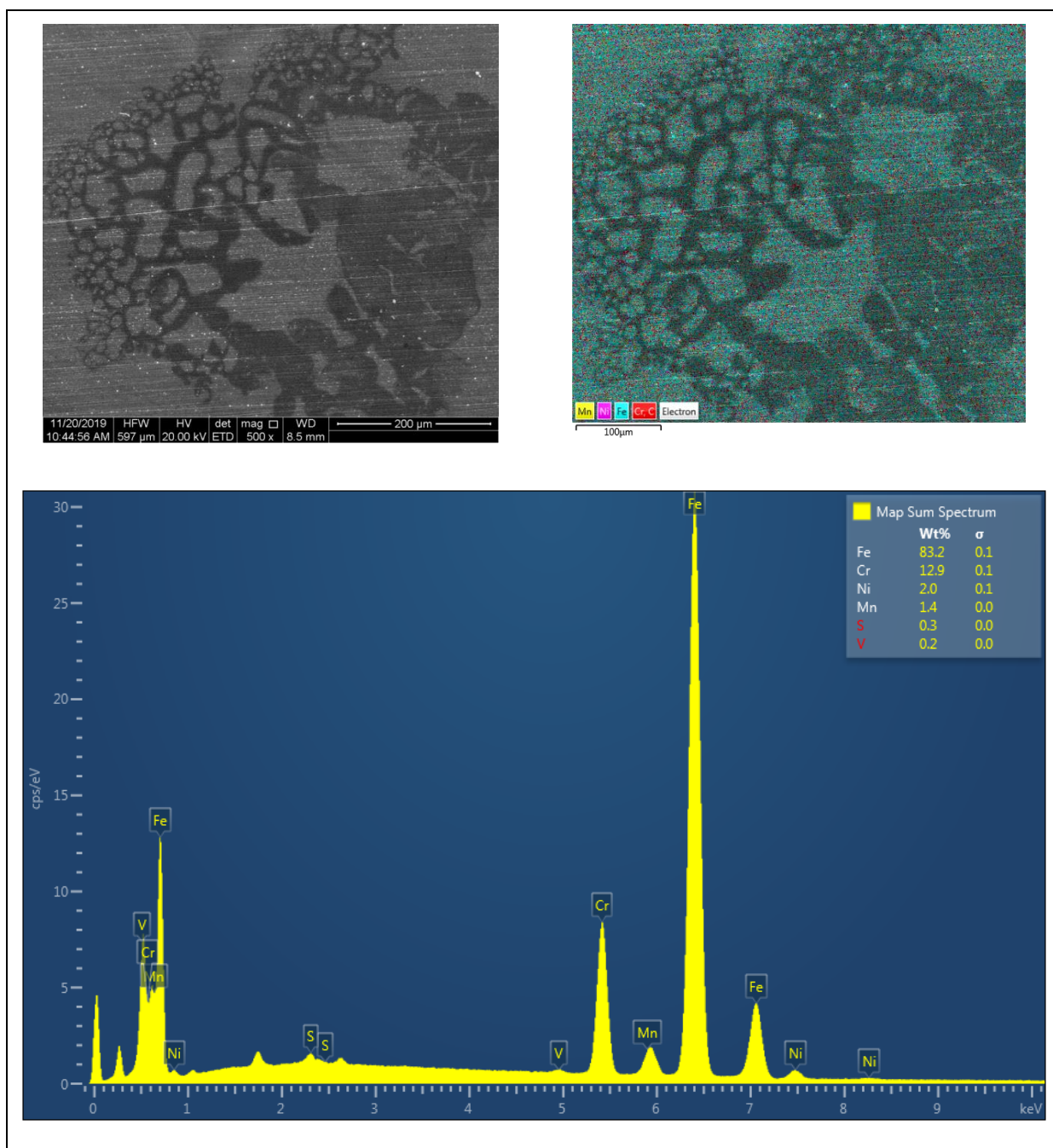
As maiores porcentagens em peso de cromo, níquel e nitrogênio garantiram ao aço AISI 415 uma camada passiva menos impermeável e mais aderente ao substrato, permitindo uma maior proteção contra a corrosão, principalmente quanto aos ataques pontuais. A evolução do ataque corrosivo promove a formação de uma camada passiva com teores de cromo e níquel mais elevados, tornando os óxidos menos susceptíveis ao ataque corrosivo.

Figura 19 – EDS para o aço AISI 415 via microscopia eletrônica de varredura após polarização anódica em meio contendo 150 ppm de NaCl para a temperatura de 55°C.



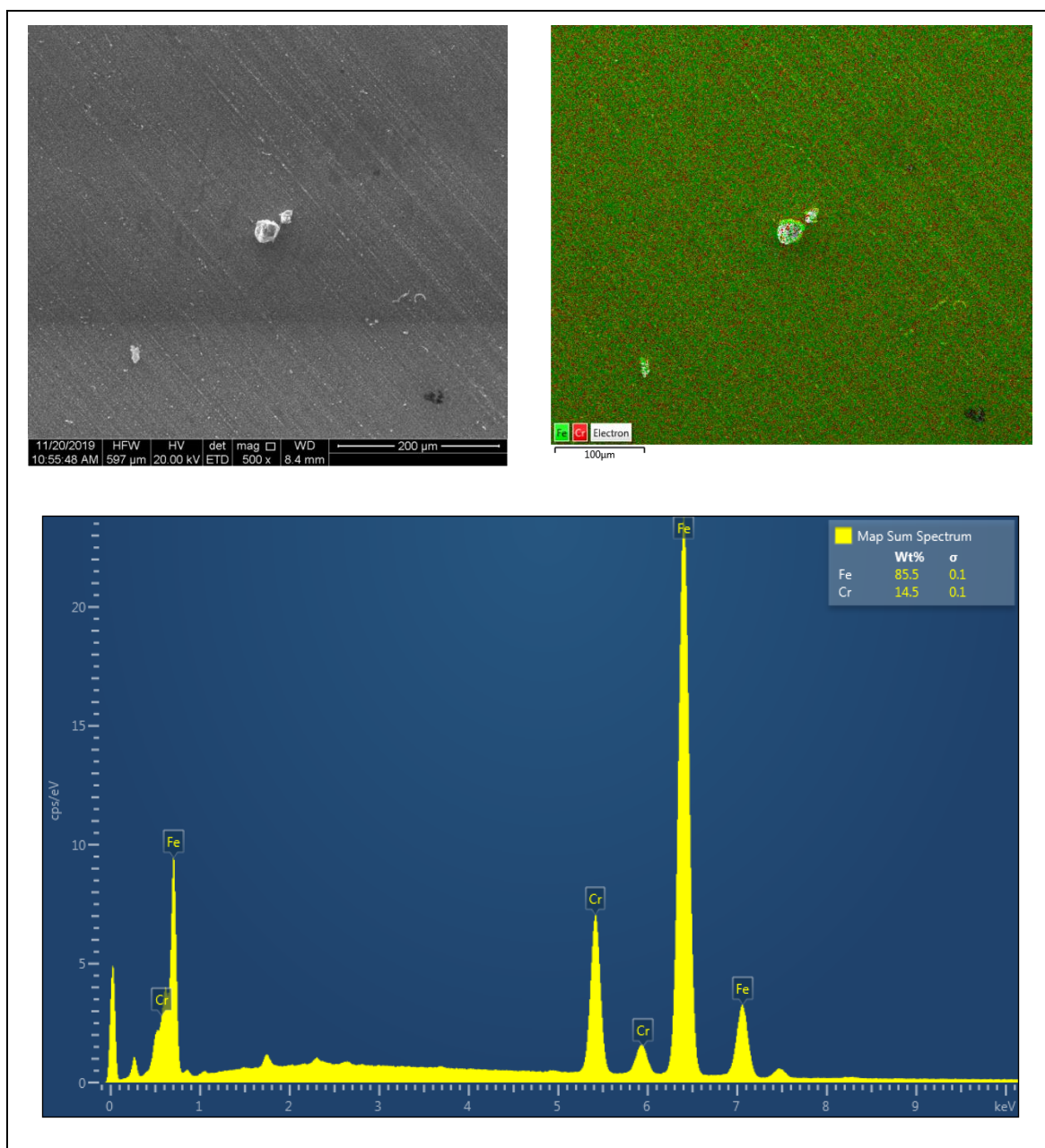
Fonte: Autor.

Figura 20 – EDS para o aço AISI 415 via microscopia eletrônica de varredura após polarização anódica em meio contendo 300 ppm de NaCl para a temperatura de 55°C.



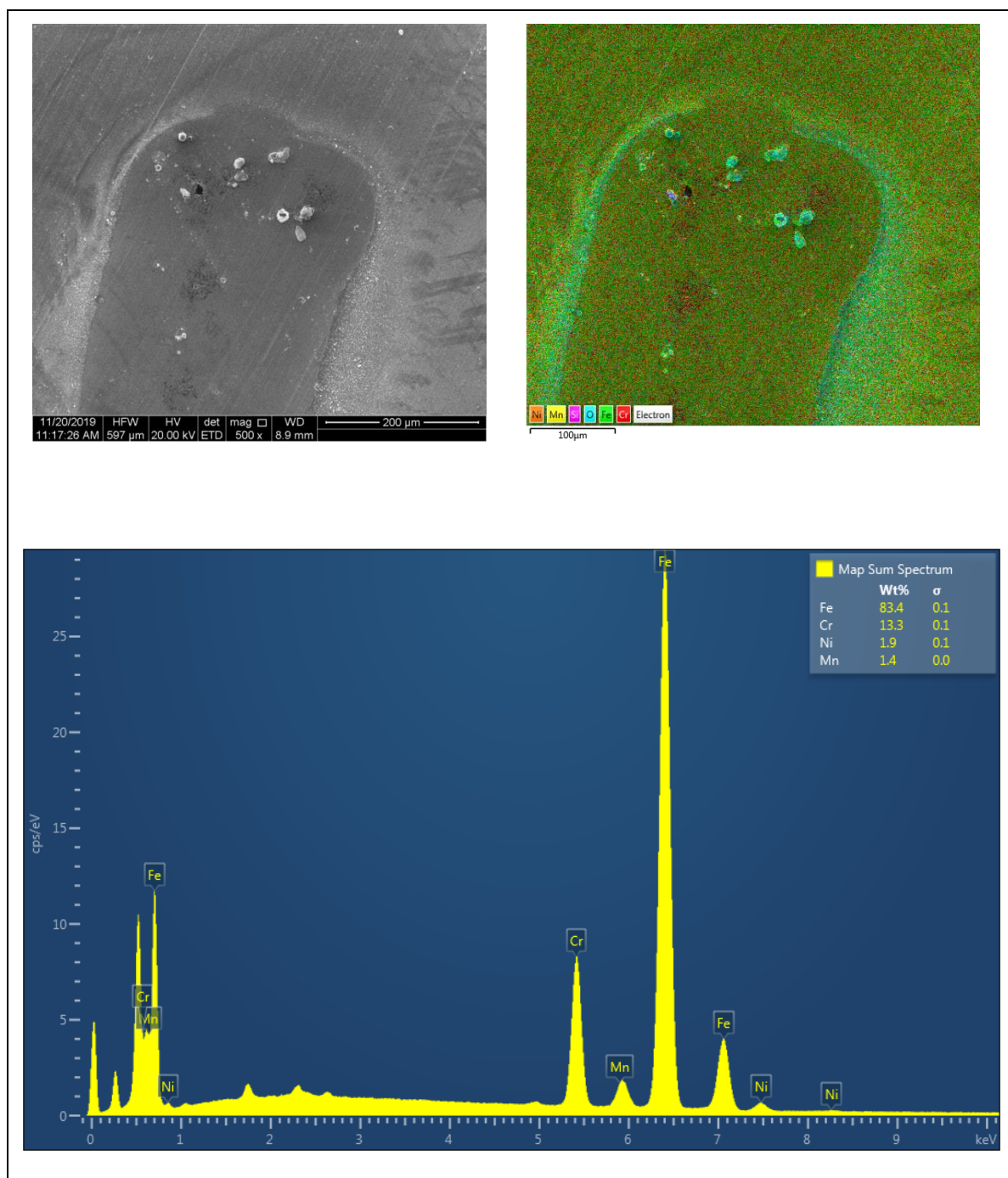
Fonte: Autor.

Figura 21 - EDS para o aço AISI 415 via microscopia eletrônica de varredura após polarização anódica em meio contendo 450ppm de NaCl para a temperatura de 55°C.



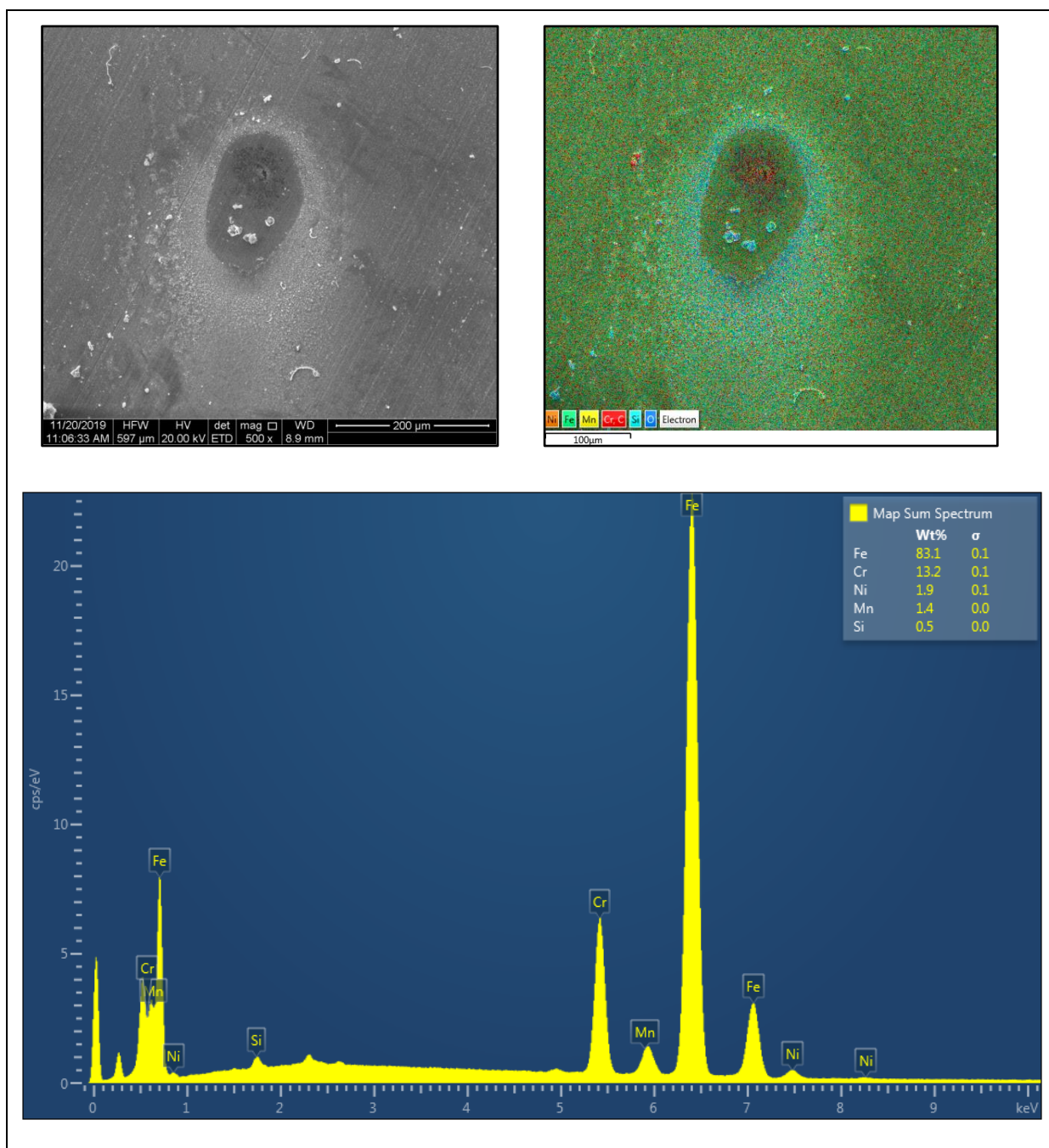
Fonte: Autor.

Figura 22 – EDS para o aço AISI 414 via microscopia eletrônica de varredura após polarização anódica em meio contendo 150 ppm de NaCl para a temperatura de 55°C.



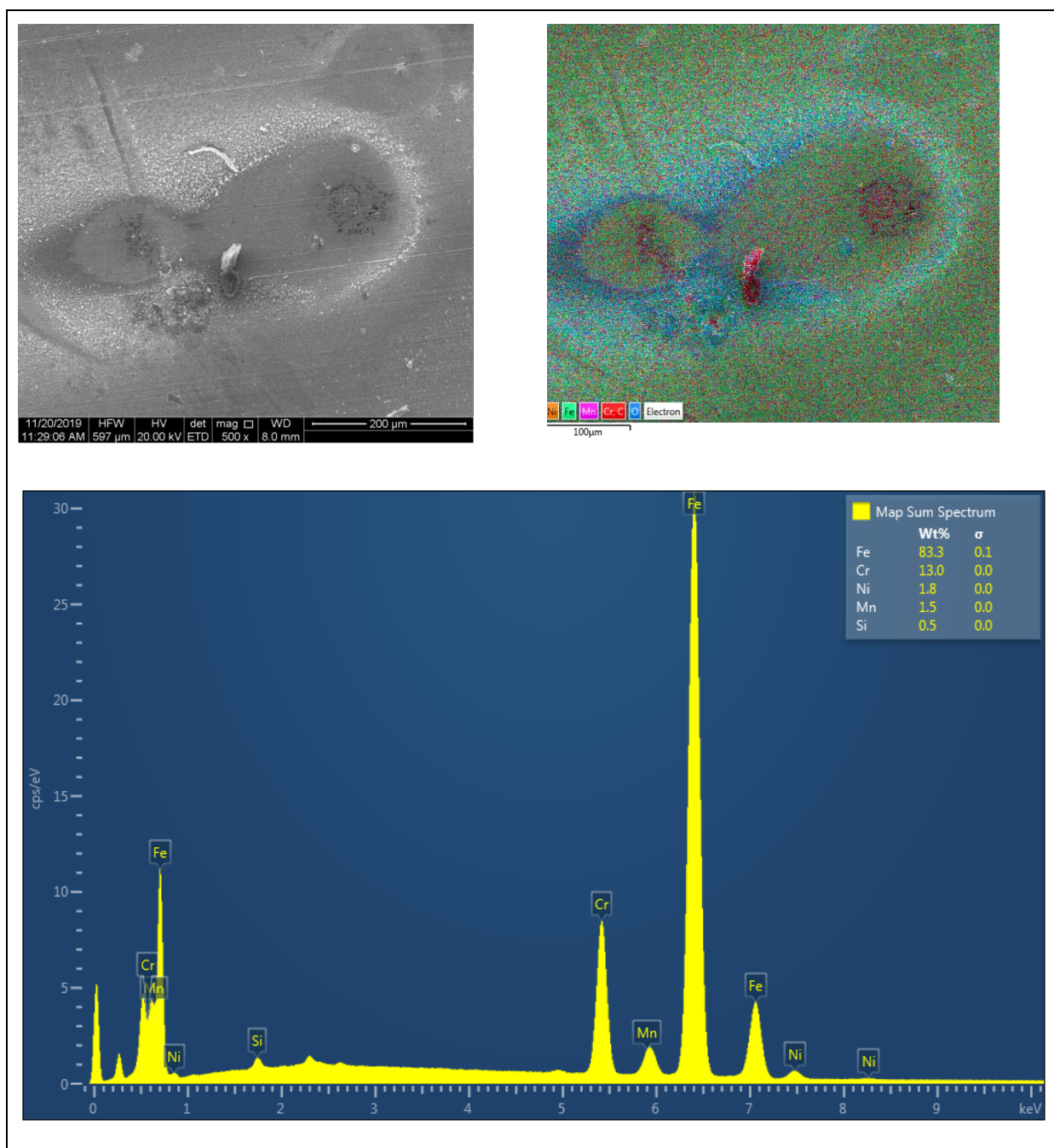
Fonte: Autor.

Figura 23 – EDS para o aço AISI 414 via microscopia eletrônica de varredura após polarização anódica em meio com 300 ppm de NaCl para a temperatura de 55°C.



Fonte: Autor.

Figura 24 – EDS para o aço AISI 414 via microscopia eletrônica de varredura após polarização anódica em meio contendo 450ppm de NaCl para a temperatura de 55°C.



Fonte: Autor.

5.2. Perfil de Microdureza Vickers

Os ensaios de microdureza vickers foram utilizados com o intuito de verificar, indiretamente, as transformações microestruturais, causadas pelos tratamentos térmicos e processos de recuperação via soldagem, envolvidas na formação da ferrita δ . As análises foram realizadas em toda extensão transversal dos rolos de lingotamento, que é constituído pelo corpo do rolo (material base) – interface de solda – revestimento (aço inoxidável martensítico). Para determinar a influência da fase ferrita δ na dureza do depósito do revestimento foram utilizadas medidas com cargas de 0,1 kgf para os ensaios de microdureza vickers. Os valores obtidos a partir dos ensaios estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Microdurezas Vickers da extensão transversal dos rolos de lingotamento contínuos.

AISI 415	Microdureza (HV)	Valor máx. (HV)	Valor mín. (HV)	Desvio Padrão
Corpo do rolo	173,5	188	159	1,3
Interface 1	336,5	348	325	1,2
Interface 2	315	340	290	1,4
Revestimento	269,5	278	261	1,3
AISI 414				
AISI 414	Microdureza (HV)	Valor máx. (HV)	Valor mín. (HV)	Desvio Padrão
Corpo do rolo	261,13	285	246	1,2
Interface 1	274,33	295	230	1,2
Interface 2	214,13	250	190	1,5
Revestimento	308,66	330	290	1,3

Fonte: Autor.

Observa-se a partir da Tabela 4 que os valores absolutos de microdureza vickers através da extensão transversal para o aço AISI 414 evoluíram partindo do corpo do rolo até o revestimento, apresentando valores máximos na região mais externa. Tal indicação pode explicar o desgaste prematuro nos rolos de lingotamento, visto que uma dureza excessiva na camada de revestimento induz a uma maior concentração de tensões ao longo da superfície do material, promovendo, assim, uma maior taxa de nucleação e propagação de trincas. Outro fator observado para o aço AISI 414, é que os menores valores foram obtidos nas interfaces de solda do revestimento, indicando uma menor resistência nos depósitos realizados. Isso deve-

se a presença de uma maior fração de ferrita δ nas regiões analisadas, ocasionando uma redução da dureza na região das interfaces soldadas e possibilitando o surgimento de fissuras entre os passes de solda.

Já os valores de microdureza vickers observados para o aço AISI 415 mostram uma distribuição diferente do aço AISI 414. A partir da Tabela 4 pode-se observar que os menores valores foram obtidos tanto no metal base, quanto no revestimento. O que indica que a região apresenta uma capacidade de absorver os esforços exigidos durante o processo de lingotamento, visto que o revestimento é a área mais exigida mecanicamente, devido às tensões de tração-compressão e as elevadas temperaturas durante a passagem do fio solidificado. As interfaces de soldagem do aço AISI 415 foram as regiões que apresentaram maiores médias de microdureza para o material. Indicativo desse de maior resistência no depósito do revestimento.

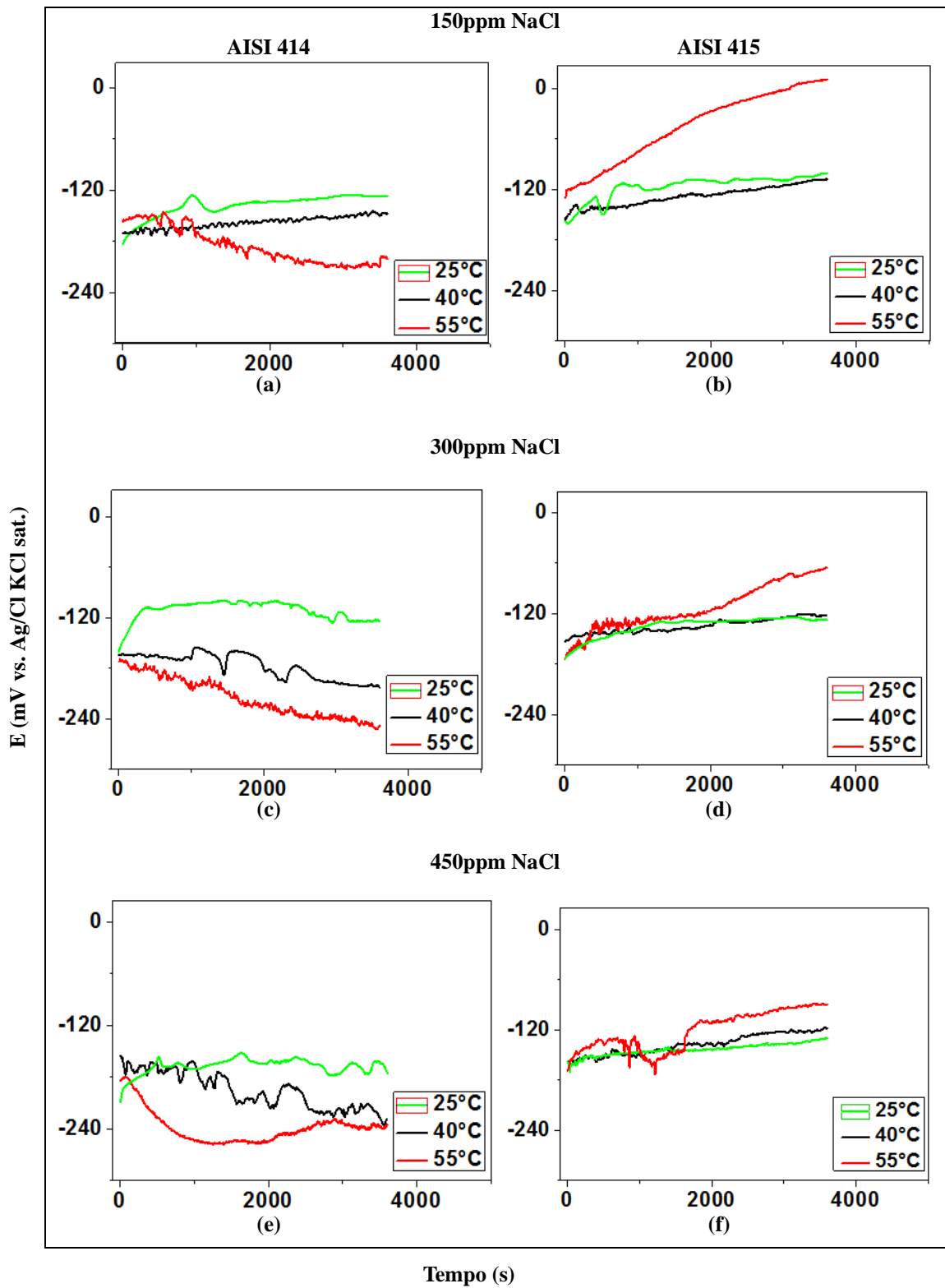
5.3. Potencial de Circuito Aberto (OCP)

As curvas de OCP para os aços inoxidáveis martensíticos AISI 414 e AISI 415 em meio a soluções de NaCl nas concentrações de 150, 300 e 450 ppm para as temperaturas de 25, 40 e 55°C são mostradas na Figura 25. As Figuras 25 (a), (c) e (e) mostram a evolução do OCP para o aço AISI 414, assim como as Figuras 25 (b), (d) e (f) evidenciam a evolução para o aço AISI 415.

De maneira similar, os gráficos mostraram um E_{corr} instável para os primeiros 1000s, seguido de uma estabilização para valores de potenciais estacionários ao decorrer dos 3600s. As plotagens mostram que, mesmo para a menor concentração de NaCl, o aço AISI 414 já se caracteriza por um comportamento mais eletronegativo quando a temperatura alcança os 55°C. Enquanto para as temperaturas de 25°C e 40°C os potenciais de corrosão atingiram, respectivamente, os valores de - 126,8 e - 147,61 mV, para a temperatura máxima o valor foi de - 200,32 mV, como podem ser observados a partir da Tabela 5 pra a concentração de 150 ppm. É possível analisar que, para 300 ppm de NaCl, o efeito do aumento da temperatura já se manifesta de maneira mais intensa. Nessa concentração percebe-se que o E_{corr} para a temperatura de 25°C se manteve estável, porém, já para 40°C, nota-se um declínio em direção a valores mais negativos, atingindo o valor mínimo a 55°C, quando o E_{corr} chegou a - 248,81 mV. O comportamento com a evolução dos ppm's de NaCl e da temperatura mostra, como tendência geral, que os potenciais de corrosão são deslocados para valores mais eletronegativos, indicando, termodinamicamente, que o material apresenta uma superfície de corrosão mais ativa (Y. LIU *et al.*, 2009).

Já para o aço AISI 415 o comportamento das curvas de OCP se mostra mais eletropositivo mesmo com o aumento da temperatura e da concentração da solução em estudo. A Figura 25 (b) evidencia uma tendência não esperada quanto ao aumento da temperatura. Nota-se uma evolução do E_{corr} para valores mais eletropositivos quando a temperatura alcança os 55°C, em comparação com 25°C e 40°C. Para as duas primeiras temperaturas iniciais os valores obtidos para E_{corr} foram, respectivamente, - 101,01 e - 108,25 mV, enquanto que para a maior temperatura o valor observado foi de 10,56 mV.

Figura 25 - Curvas de potencial de circuito aberto para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para as concentrações de 150, 300 e 450ppm de NaCl.



Fonte: Autor.

Nas Figuras 25 (d) e (f) vê-se que o comportamento se mantém similar, para o aço AISI 415, apresentando um crescimento quase linear em direção a E_{corr} mais positivos, mesmo para a temperatura máxima. Um valor mais positivo de OCP indica uma redução da atividade eletroquímica na superfície do metal, e uma maior susceptibilidade a formação de uma camada de óxidos estável e menos porosa (SHU J. *et al.*, 2012; ALHOSSEINI; VAFAEIAN, 2015; OGUZIE *et al.*, 2010). O deslocamento do OCP para potenciais mais positivos sugere a formação de uma película de óxido na superfície metálica, enquanto a redução do potencial sugere a ocorrência de corrosão generalizada.

O aumento dos valores de E_{corr} para potenciais mais positivos pode ser interpretado como a formação de uma camada de óxido protetora, aderente e impermeável, indicando, termodinamicamente, que os revestimentos do aço AISI 415 apresentam maior resistência à corrosão. Tal mecanismo pode ser interpretado devido aos maiores porcentagens de cromo, níquel e nitrogênio, contribuindo para uma maior estabilização dos óxidos produzidos na camada mais superficial (LITO, 2019). Menores valores de OCP dão indícios de um aumento na atividade eletroquímica na superfície do aço, sendo caracterizado por um acúmulo de cargas negativas, provenientes da reação anódica.

O comportamento observado, para as amostras do aço AISI 414, foi de um acréscimo nos valores de OCP para os primeiros minutos de análise, seguido por uma queda para valores mais negativos ao decorrer do tempo. Isso pode ser caracterizado como a formação de uma camada de óxido instável, permeável, não aderente e pouca protetiva. Na Figura 25 fica comprovada a diferença entre os potenciais de corrosão para os aços estudados, onde a tendência a potenciais mais negativos do aço AISI 414 pode ser explicado através da presença de maiores frações de ferrita δ , que são responsáveis por tornar o material mais susceptível ao ataque corrosivo, assim como pelo menor teor de cromo e níquel quando comparado ao aço AISI 415 (SH. *et al.*, 2002).

Tabela 5 - Potenciais de corrosão para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para as concentrações de 150, 300 e 450ppm de NaCl.

150 ppm		
	AISI 414	AISI 415
Temperatura	E_{corr}	E_{corr}
	(mV)	(mV)
25°C	- 126,95	- 101,01
40°C	- 147,61	- 108,25
55°C	- 200,32	10,56
300 ppm		
	AISI 414	AISI 415
25°C	- 124,33	- 127,69
40°C	- 202,73	- 122,13
55°C	- 248,81	- 65,73
450 ppm		
	AISI 414	AISI 415
25°C	- 175,11	- 129,67
40°C	- 228,55	- 118,07
55°C	- 235,75	- 89,69

Fonte: Autor.

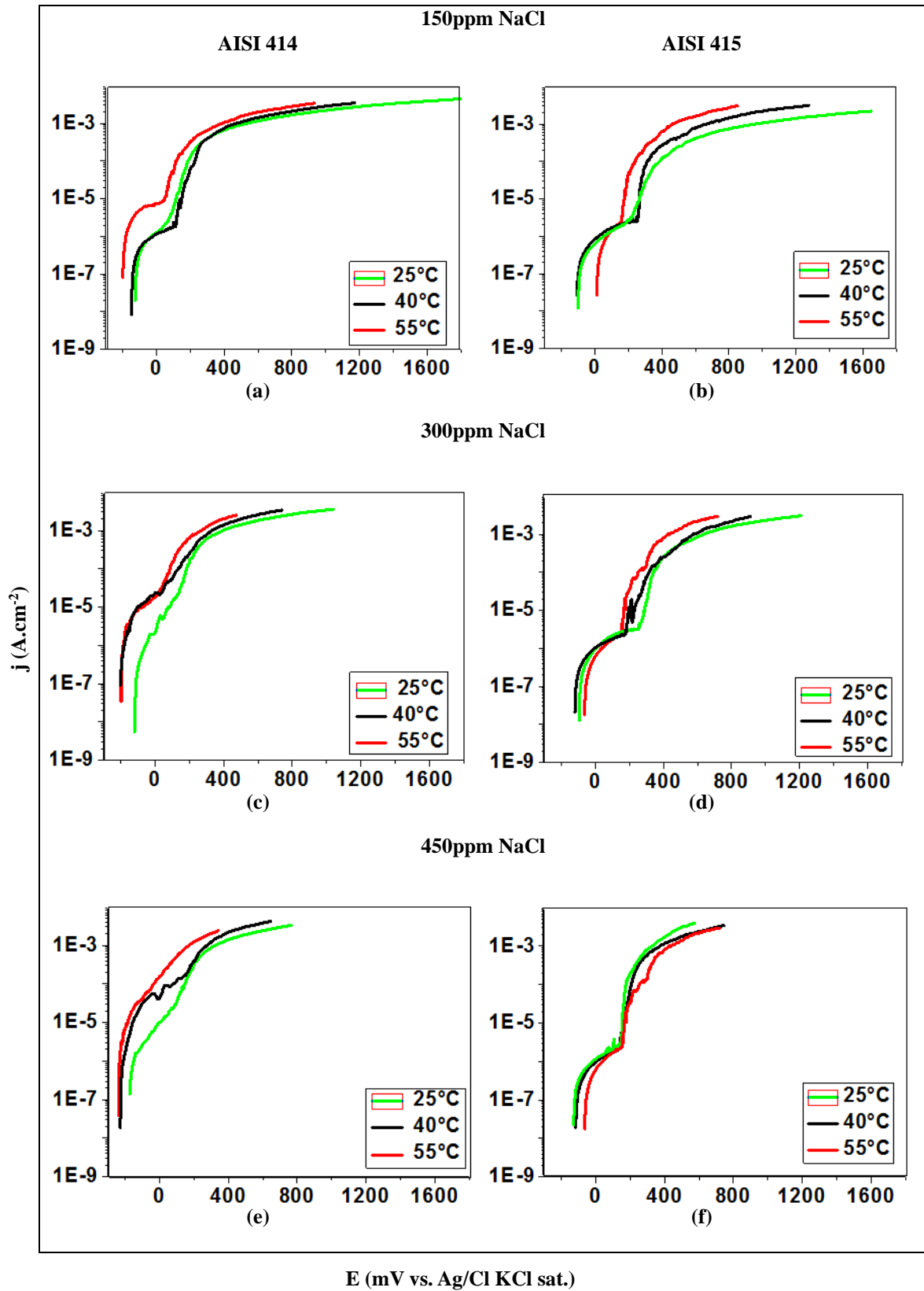
5.4. Curvas de Polarização Anódica

A Figura 26 mostra as curvas de polarização anódica para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para as concentrações de 150, 300 e 450 ppm de NaCl. As figuras 26 (a), (c) e (e) mostram a evolução da para o aço AISI 414, assim como as figuras 26 (b), (d) e (f) evidenciam a evolução para o aço AISI 415. As medidas foram realizadas em triplicatas para cada condição e os resultados mais representativos são apresentados.

As curvas típicas de polarização anódica mostram que o comportamento de aços inoxidáveis martensíticos apresenta uma dissolução anódica ativa, seguindo de incrementos para os valores de densidade de corrente mais elevados devido a nucleação de novos pites (LOTO, 2017). Pode-se observar na Figura 26 (a) que, para as temperaturas de 25 e 40°C, a evolução da densidade de corrente com o tempo para o aço AISI 414 se dá de maneira similar, não apresentando diferença significativa entre as condições. Porém, quando a temperatura alcança os 55°C, nota-se um deslocamento da curva em direção a E_{corr} mais eletronegativos e a valores de densidade de corrente de pite (j_{pite}) mais elevados. De acordo com que concentração de NaCl é incrementada, tal comportamento é observado para as todas as condições de temperatura. Na Figura 26 (c), para a concentração de 300 ppm, vê-se tal indicação já pra a temperatura de 40°C, quando o E_{pite} e j_{pite} observados foram de - 50 mV e 14,35 $\mu A.cm^{-2}$ respectivamente, como visualizado na Tabela 6. E de maneira análoga, na Figura 26 (e), com 450 ppm de NaCl, o mecanismo pode ser visualizado mesmo para a menor temperatura em estudo, quando os valores de E_{pite} e j_{pite} encontrados foram de - 20,65 mV e 7,72 $\mu A.cm^{-2}$, como pode ser visto na Tabela 7.

Para o aço AISI 415 o comportamento das curvas de polarização anódica, para todas as condições, apresentou um breve comportamento de passivação durante o desenvolvimento do ramo anódico. Na Figura 26 (b) pode-se observar que as curvas se desenvolveram de maneira análoga para 150 ppm de NaCl, porém, é notável um comportamento distinto dos E_{pite} mesmo para a condição menos agressiva. Com a evolução das temperaturas em estudo pode-se detectar um direcionamento dos E_{pite} para valores mais eletropositivos de potenciais. Com relação às j_{pite} , para a condição de 150 ppm, foi observado um comportamento de redução para com o avanço das temperaturas de ensaio, obtendo valores de 3,26, 3,61 e 2,38 $\mu A.cm^{-2}$ para as três condições de temperatura, respectivamente.

Figura 26 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para as concentrações de 150, 300 e 450 ppm de NaCl.



Fonte: Autor.

Na Figura 26 (d) nota-se um desenvolvimento semelhante dos E_{pite} para 300 ppm de NaCl. Um comportamento distinto pode ser notado para a temperatura de 40°C. Quando o potencial atinge - 200 mV nota-se uma instabilidade na curva de polarização anódica, os valores de densidade de corrente elevam-se, repentinamente, e, em seguida, decaem em um pequeno intervalo de tempo. Tal fato pode ser caracterizado como a nucleação de um pite metaestável durante o incremento de corrente, que não se estabilizou devido as maiores porcentagens dos elementos cromo e níquel, que garantem uma restituição mais rápida da camada de óxido, assim como o nitrogênio, que neutraliza o pH dentro das cavidades dos pites desacelerando a cinética de ataque corrosivo (LOTO, 2017).

Na Figura 26 (f) o comportamento dos E_{pite} , visto para as condições de 150 e 300 ppm de NaCl, se repete quando a concentração atinge os 450 ppm, porém, pode-se observar que o avanço da j_{pite} se dá em direção decrescente nos valores absolutos. Para as três temperaturas em análise, os valores de j_{pite} foram, respectivamente, 5,18, 4,71 e 3,94 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, como pode ser visualizado na Tabela 8. Alega-se que o produto da densidade de corrente e profundidade de pites deve exceder um valor crítico para que um pite metaestável continue a crescer e se torne estável, caso contrário, o ataque pontual não seria capaz de danificar a camada de óxidos. No caso de um pite metaestável nuclear em zonas empobrecidas de cromo, a densidade de corrente de pite será maior devido à baixa concentração do elemento e, portanto, a probabilidade da estabilização dos pites aumenta (ALVAREZ; GALVELE, 2010).

Como resultado, os E_{pite} para as amostras do aço AISI 414 apresentaram valores mais eletronegativos que os valores correspondentes às amostras do AISI 415. Esse fato é ilustrado na Figura 26 (c) e (e), onde a corrosão por pites ocorre a partir potencial de corrosão. Tal fenômeno pode ser explicado analisando-se as evidências retiradas do MEV. A partir das análises de EDS (espectroscopia por energia dispersiva) vê-se uma composição superficial distinta para ambos os materiais, principalmente quanto aos elementos cromo e níquel. Com a evolução das condições de agressividade do meio observa-se que a fração desses elementos na superfície aumenta para o AISI 415 e diminui para o AISI 414.

A literatura mostra que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é principalmente atribuída ao crescimento de um filme de óxidos de cromo em sua superfície. As alterações e a quebra da camada do óxido afetam diretamente a resistência à corrosão localizada, levando à corrosão por pite, intergranular e sob tensão (OGUZIE *et al.*, 2010; Z.B *et al.*, 2014; QIU,

2002). De modo geral, os gráficos do aço AISI 414 tenderam à $E_{píte}$ menos nobres e valores de $j_{píte}$ mais ativos com o aumento da concentração de NaCl e da temperatura. Após os ensaios eletroquímicos de polarização anódica foram realizadas micrografias óticas nas superfícies em análise a fim de se verificar a intensidade do ataque corrosivo para cada condição de estudo. Nas Figuras 27, 28 e 29 pode-se observar o avanço do processo de corrosão nas concentrações de estudo para as temperaturas de 25, 40 e 55°C, respectivamente.

Tabela 6 – Dados cinéticos extraídos a partir das análises de polarização anódica para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para a concentração de 150 ppm de NaCl.

150 ppm						
TEMP.	AISI 414			AISI 415		
	E_{corr} (mV)	$E_{píte}$ (mV)	$j_{píte}$ ($\mu A.cm^{-2}$)	E_{corr} (mV)	$E_{píte}$ (mV)	$j_{píte}$ ($\mu A.cm^{-2}$)
25°C	- 127,62	80,50	3,38	- 99,64	222,93	3,26
40°C	- 146,33	100,48	3,32	- 106,93	256,87	3,61
55°C	- 197,72	53,45	10,42	11,88	155,45	2,38

Fonte: Autor.

Tabela 7 - Dados cinéticos extraídos a partir das análises de polarização anódica para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para a concentração de 300 ppm de NaCl.

150 ppm						
TEMP.	AISI 414			AISI 415		
	E_{corr} (mV)	$E_{píte}$ (mV)	$j_{píte}$ ($\mu A.cm^{-2}$)	E_{corr} (mV)	$E_{píte}$ (mV)	$j_{píte}$ ($\mu A.cm^{-2}$)
25°C	- 117,07	38,39	5,36	- 97,29	231,57	3,06
40°C	- 197,91	- 50,15	14,35	- 121,61	184,20	2,69
55°C	- 201,23	- 15,35	16,20	- 64,51	180,97	2,31

Fonte: Autor.

Tabela 8 - Dados cinéticos extraídos a partir das análises de polarização anódica para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para a concentração de 450 ppm de NaCl.

300 ppm						
TEMP.	AISI 414			AISI 415		
	E_{corr} (mV)	$E_{píte}$ (mV)	$j_{píte}$ ($\mu A.cm^{-2}$)	E_{corr} (mV)	$E_{píte}$ (mV)	$j_{píte}$ ($\mu A.cm^{-2}$)
25°C	- 172,82	- 20,65	7,72	- 128,05	145,90	5,18
40°C	- 226,87	- 82,34	36,78	- 116,58	146,82	4,71
55°C	- 233,70	- 103,82	40,85	- 65,26	159,24	3,94

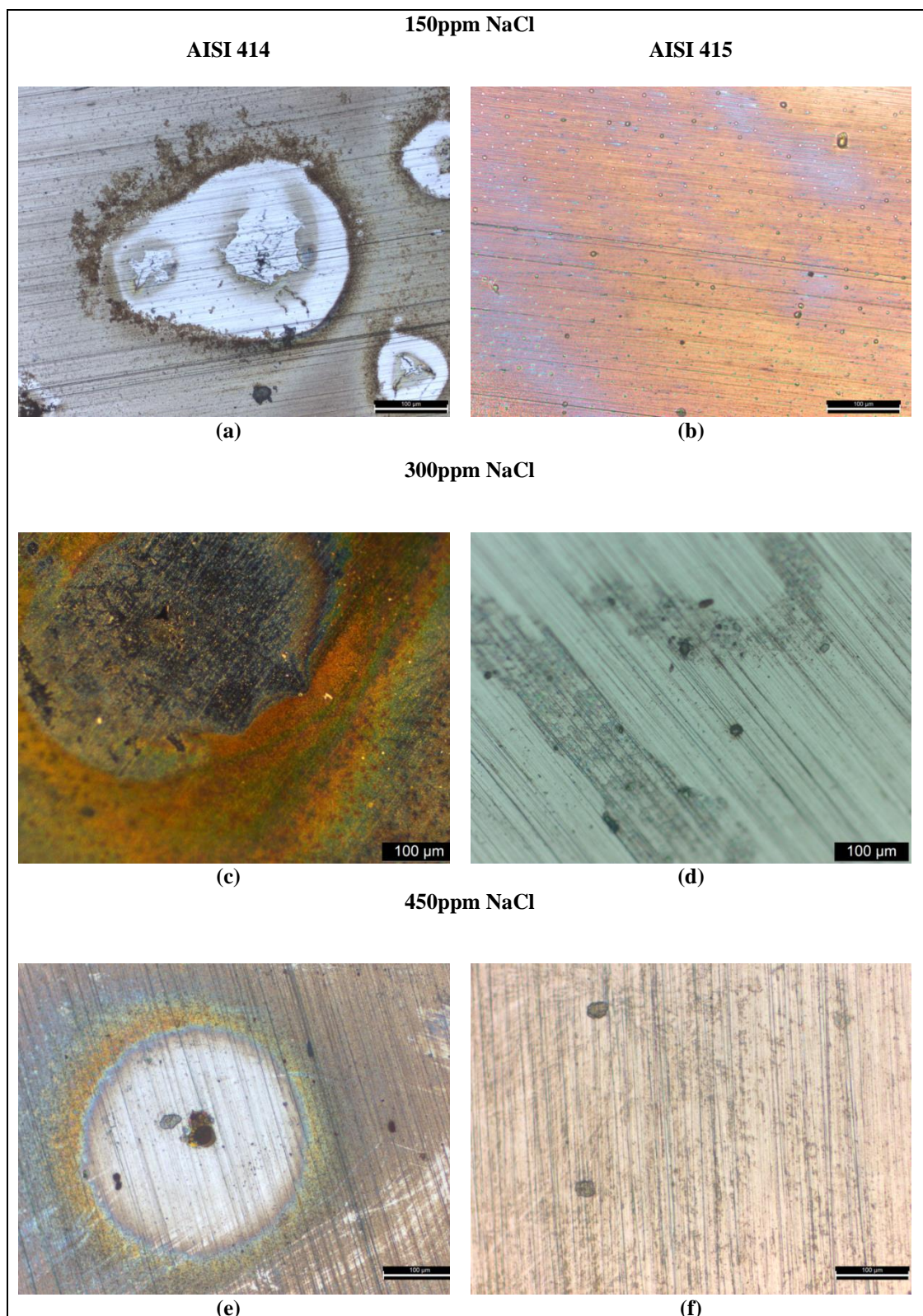
Fonte: Autor.

Como pode ser visto a partir das imagens obtidas após as análises, o ataque corrosivo se intensifica para o aço AISI 414 com a evolução das condições de ensaio. Quando a temperatura atinge os 40°C vê-se um aumento do ataque pontual, sendo possível a identificação de diversos pites mesmo para a menor concentração de NaCl. Aos 55°C as cavidades tornam-se mais profundas e é perceptível um ataque por corrosão generalizada por

toda superfície. Tal comportamento pode ser explicado a partir das análises de EDS, que mostram que com a progressão do processo de corrosão a superfície apresenta uma composição química com menores teores de cromo e níquel, o que caracteriza uma camada de óxidos composta por uma maior quantidade de óxido de ferro, que se apresenta mais susceptível ao ataque corrosivo.

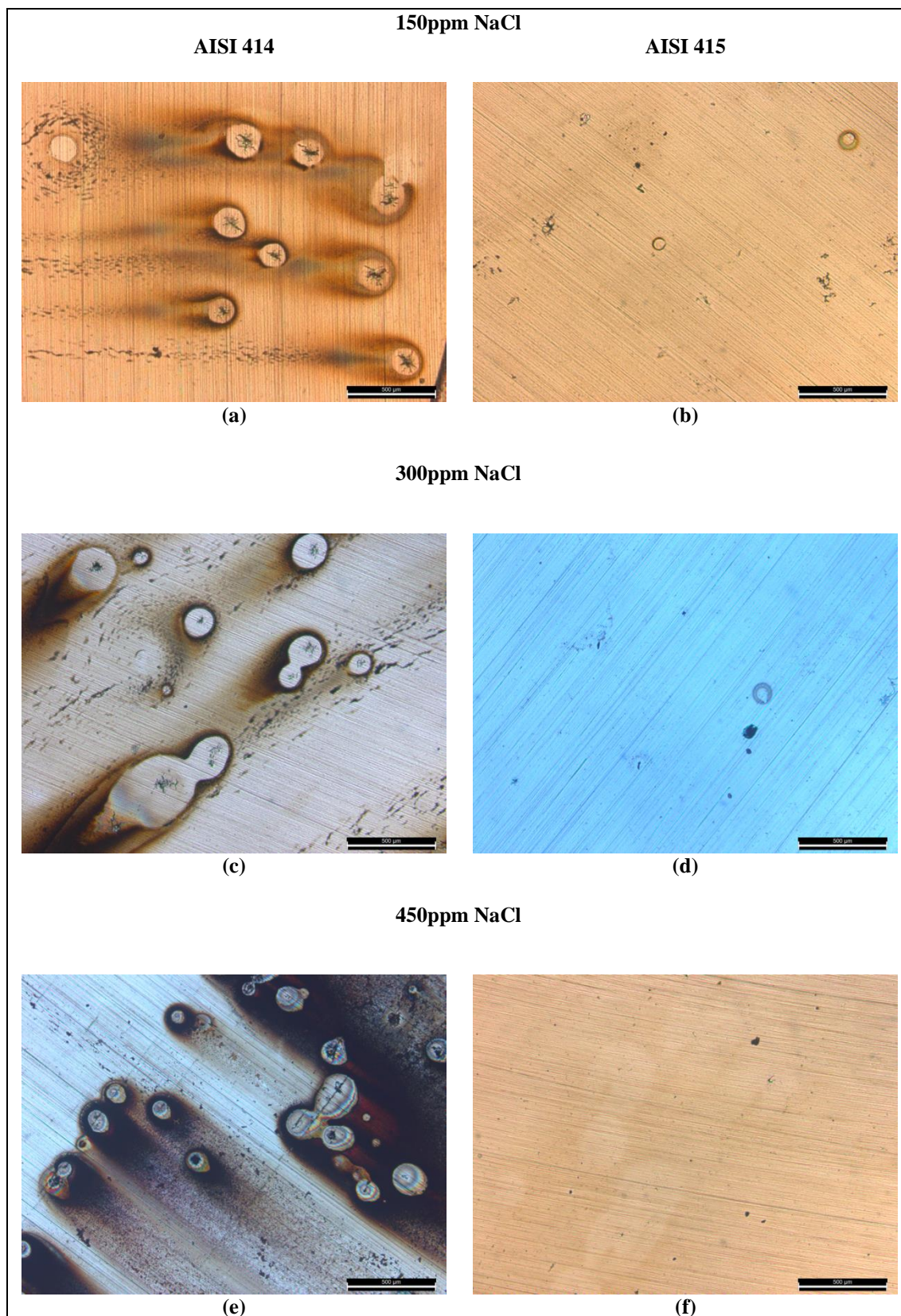
Para o AISI 415 o comportamento observado a partir das micrografias óticas foi distinto quando comparado ao AISI 414. É notório que o a progressão do ataque corrosivo não é diretamente proporcional ao avanço das condições de ensaio, visto que não foi observado indicativo de ataques pontuais nem de corrosão generalizada. A partir das análises de EDS é possível observar que a porcentagem em peso de cromo e níquel, na superfície das amostras analisadas, aumenta com o avanço dos parâmetros de ensaio, evidenciando que a camada formada apresenta quantidade considerável de óxidos desses elementos, que trazem consigo características que irão elevar a resistência à corrosão do material, como maior estabilidade, menor porosidade e maior aderência ao substrato. É possível observar que não há incidência de ataques pontuais, mesmo para a condição mais agressiva de 450 ppm de NaCl e 55°C, evidenciando a capacidade de restauração da camada de óxidos formada. A não formação de pites pode estar diretamente relacionada à presença de nitrogênio no AISI 415, que irá atuar como neutralizador do pH no interior das cavidades de pite, desacelerando o processo de nucleação e propagação.

Figura 27 - Micrografias óticas após ensaio de polarização anódica para temperatura de 25°C.



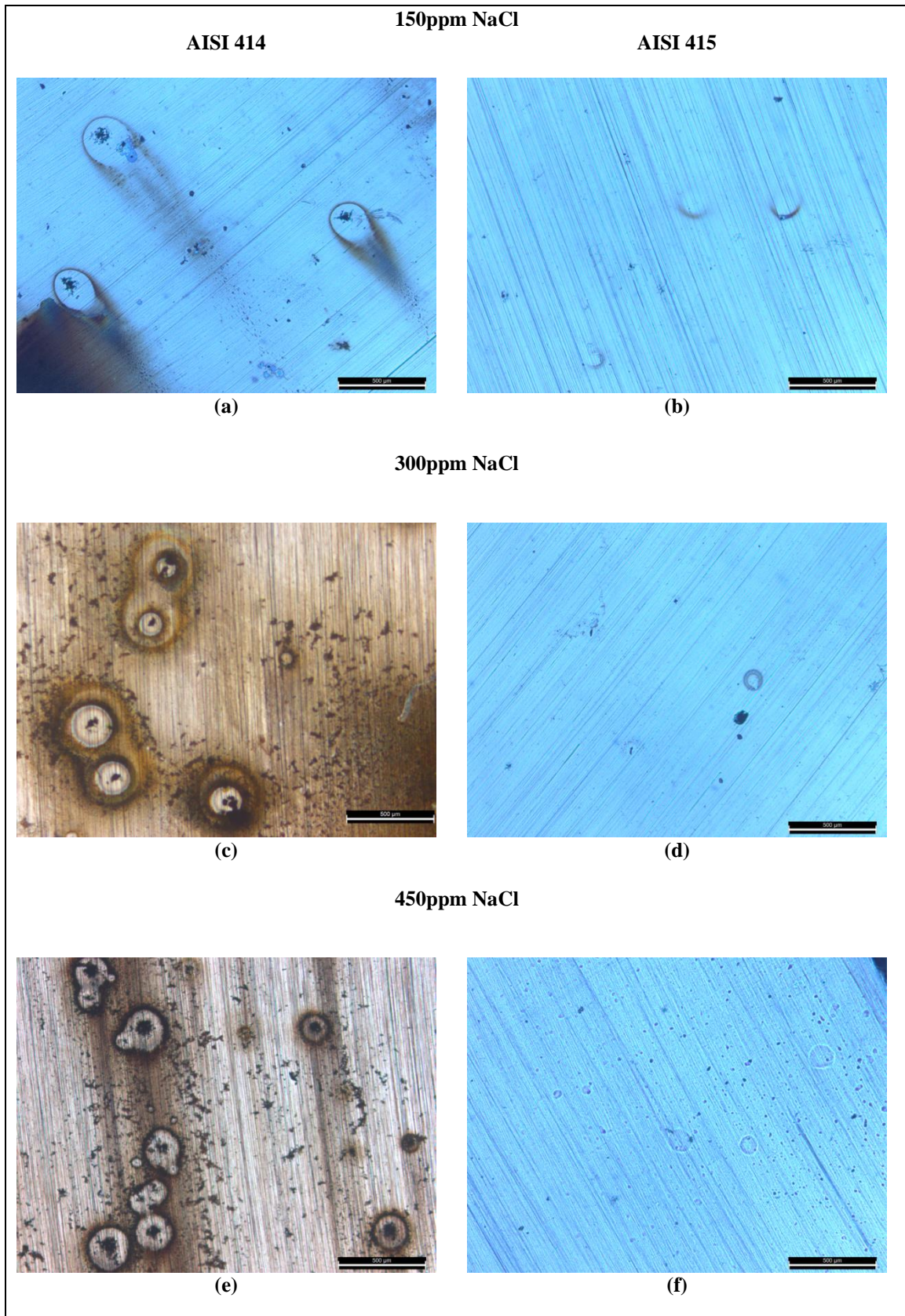
Fonte: Autor.

Figura 28 - Micrografias óticas após ensaio de polarização anódica para temperatura de 40°C.



Fonte: Autor.

Figura 29 - Micrografias óticas após ensaio de polarização anódica para temperatura de 55°C.



Fonte: Autor.

5.5. Curvas de Polarização Linear

A fim de estudar a susceptibilidade ao ataque corrosivo dos aços inoxidáveis martensíticos AISI 414 e AISI 415 e para obtenção dos dados cinéticos, a partir da extrapolação de Tafel, foram realizadas medidas de polarização linear em meios contendo 150, 300 e 450 ppm de NaCl para as temperaturas de 25, 40 e 55°C. A Figura 30 mostra as curvas de polarização linear dos materiais em análise nas diferentes condições de estudo. As Figuras 30 (a), (c) e (e) evidenciam a evolução dos ramos catódicos e anódicos para o aço AISI 414, enquanto que as Figuras 30 (b), (d) e (f) mostram o desenvolvimento para o aço AISI 415.

As Tabelas 9, 10 e 11 mostram os dados cinéticos obtidos a partir da extrapolação de Tafel para as curvas de polarização linear, identificando os respectivos potenciais de corrosão (E_{corr}), densidades de corrente de troca (I_{corr}), taxa de corrosão (CR) e resistência à polarização (RP). Para cada condição foram realizadas, no mínimo, três medidas e são expostos os resultados mais representativos.

A partir da Figura 30 (a) pode ser observado, como uma tendência que se repetiu para as demais condições, um deslocamento das curvas de polarização linear em direção a valores mais eletronegativos de potenciais estacionários e para maiores densidades de corrente durante o desenvolvimento para o aço AISI 414. Para a condição de 25°C e 150 ppm de NaCl o E_{pite} ocorre próximo a 150 mV, enquanto para as outras duas temperaturas de estudo os E_{pite} decrescem, atingindo, respectivamente, 122 mV para 40°C e 75 mV para 55°C. Com a evolução das condições de ensaios é notável que os ramos anódicos direcionam-se, já do E_{corr} , em direção a densidades de correntes mais elevadas, onde a corrosão por pite se processa mesmo para valores de potenciais estacionários. Para a condição de 300 ppm de NaCl pode ser visto, na Figura 30 (c), esse fenômeno já para as temperaturas de 40 e 55°C, e quando a concentração atinge o valor máximo, tal mecanismo é observado até para a menor temperatura em estudo, como pode ser visto na Figura 30 (e).

Para o aço AISI 415 é possível notar um comportamento distinto daquele visto para o aço AISI 414 em relação à tendência de deslocamentos dos gráficos de polarização linear. Já para a condição inicial, de 150 ppm de NaCl, pode ser visualizado, a partir da Figura 30 (b), as curvas direcionadas para E_{corr} mais eletropositivos e densidade de corrente mais estáveis. Com o avanço das temperaturas, os E_{pite} apresentaram uma crescente em direção a potenciais mais

eletropositivos, obtendo os valores de 120, 135 e 165 mV para as três temperaturas, respectivamente. Para a condição de 300 ppm e 55°C é perceptível uma instabilidade da densidade de corrente quando o potencial atinge, aproximadamente, 150 mV, como pode ser visualizado na Figura 30 (d). Tal efeito pode ser caracterizado como a nucleação de um pite metaestável (ZHANG. *et al.*, 2019; LOTO, 2018).

Através dos dados cinéticos mostrados nas Tabelas 9, 10 e 11 é possível confirmar que o ataque corrosivo se intensifica com a evolução dos parâmetros de análise para o aço AISI 414. Em geral, os valores de potenciais estacionários foram mais negativos, as densidades de corrente de troca e taxa de corrosão foram crescentes e a resistência à polarização tendeu a menores valores, evidenciando que com o incremento na agressividade do ataque, a partir do aumento da temperatura e concentração de NaCl, o material tende a ser afastado do seu estado estacionário e, assim, tornar-se mais susceptível ao ataque corrosivo.

Já para o aço AISI 415 os valores de densidade de corrente de troca, taxa de corrosão e resistência à polarização tendem a decrescer e os potenciais estacionários se direcionam a valores absolutos mais positivos com a evolução do ataque. Os dados cinéticos indicam que a resistência à passagem de corrente na superfície é incrementada com o avanço das condições de ensaio. O crescimento de pites metaestáveis é bem documentado no estágio inicial da corrosão por pites para aços em meio contendo cloretos. O pite metaestável pode ser caracterizado como flutuações da densidade de corrente durante a polarização potenciodinâmica e pode ocorrer em potenciais abaixo do E_{pite} . É válido ressaltar que a ocorrência dessas flutuações se dá no ramo anódico das amostras em estudo, e este tipo de evento reflete a nucleação, crescimento de um pite metaestável, seguido da reconstituição da superfície atacada. Porém, se a camada superficial danificada não for reestabelecida e o E_{pite} crítico for alcançado, os filmes de óxidos formados seriam danificados, o que levaria a ocorrência da corrosão por pite no substrato metálico (TAJI; MOYAED; MIRJALILI, 2015; QI; MAO; YANG, 2017).

Xingi Qi, 2017, afirma que aços inoxidáveis martensíticos contendo pequenas parcelas de nitrogênio podem apresentar um melhor comportamento quanto à resistência à corrosão e a perda de massa por oxidação. Relata também a probabilidade da existência de uma fração limite do elemento, em que, a partir desse valor, as propriedades relacionadas à resistência ao ataque corrosivo venham a serem afetadas. Hao Feng, 2018, também afirma que a adição de

nitrogênio reduziu, significativamente, as flutuações de densidades de corrente durante a evolução do ramo anódico, isto é, tornou o material menos susceptível à nucleação e crescimento de pites metaestáveis (QI; MAO; YANG, 2017; FENGA *et al.*, 2018).

Tabela 9 - Dados cinéticos extraídos a partir das curvas de polarização linear para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para a concentração de 150 ppm de NaCl.

150ppm								
TEM P.	AISI 414				AISI 415			
	E _{corr} (mV)	I _{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	CR (mm.ano ⁻¹)	RP (k Ω)	E _{corr} (mV)	I _{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	CR (mm.ano ⁻¹)	RP (k Ω)
25°C	-129,09	0,1164	4,37 x10 ⁻³	317,94	-96,47	6,71 x10 ⁻³	7,79x10 ⁻⁵	881,67
40°C	-167,65	0,1329	4,54x10 ⁻³	67,81	-92,88	1,06 x10 ⁻²	3,55x10 ⁻⁴	334,47
55°C	-172,65	0,1987	5,15x10 ⁻³	64,33	-48,77	2,01x10 ⁻²	2,33x10 ⁻⁴	360,67

Fonte: Autor

Tabela 10 - Dados cinéticos extraídos a partir das curvas de polarização linear para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para a concentração de 300 ppm de NaCl.

300ppm								
TEMP.	AISI 414				AISI 415			
	E _{corr} (mV)	I _{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	CR (mm.ano ⁻¹)	RP (k Ω)	E _{corr} (mV)	I _{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	CR (mm.ano ⁻¹)	RP (k Ω)
25°C	-178,25	2,16x10 ⁻¹	5,52 x10 ⁻⁴	68,91	-218,45	1,05x10 ⁻¹	1,22x10 ⁻⁴	825,63
40°C	-191,37	0,1609	1,87x10 ⁻³	71,44	-109,04	2,47x10 ⁻²	2,87x10 ⁻⁴	309,34
55°C	-214,25	0,1707	1,98x10 ⁻³	53,44	-95,34	2,27x10 ⁻²	2,63x10 ⁻⁴	350,01

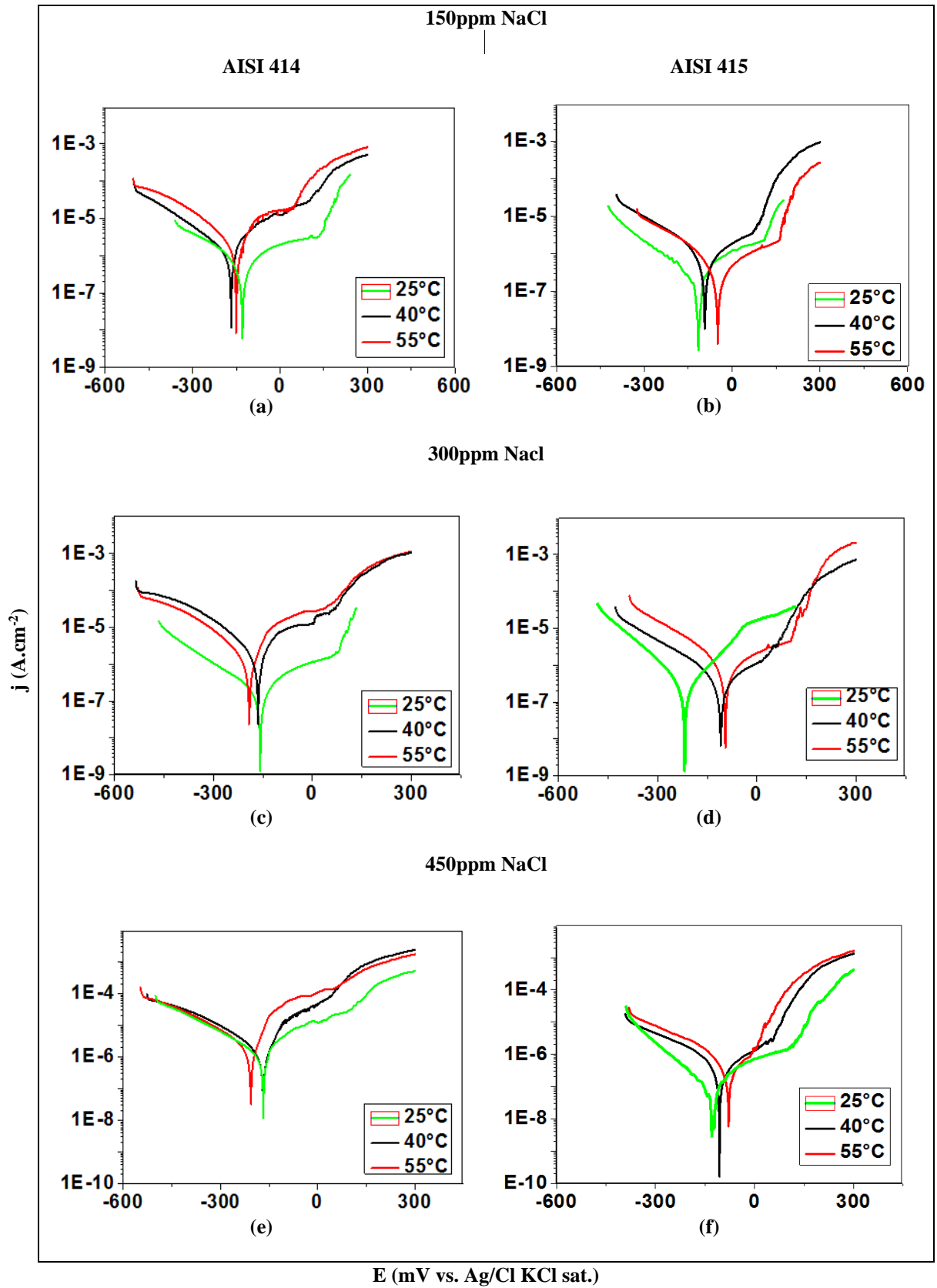
Fonte: Autor

Tabela 11 - Dados cinéticos extraídos a partir das curvas de polarização linear para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para a concentração de 450 ppm de NaCl.

450ppm								
TEMP.	AISI 414				AISI 415			
	E _{corr} (mV)	I _{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	CR (mm.ano ⁻¹)	RP (k Ω)	E _{corr} (mV)	I _{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	CR (mm.ano ⁻¹)	RP (k Ω)
25°C	-169,65	0,1429	1,44 x10 ⁻³	66,82	-129,83	7,28x10 ⁻³	8,46x10 ⁻⁵	745,34
40°C	-206,53	0,2863	3,32x10 ⁻³	46,58	-106,34	2,12x10 ⁻²	2,47x10 ⁻⁴	291,05
55°C	-246,53	0,4775	4,98x10 ⁻³	40,38	-78,40	5,15x10 ⁻²	5,93x10 ⁻⁴	239,09

Fonte: Autor

Figura 30- Curvas de polarização linear para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para as concentrações de 150, 300 e 450 ppm de NaCl.



Fonte: Autor

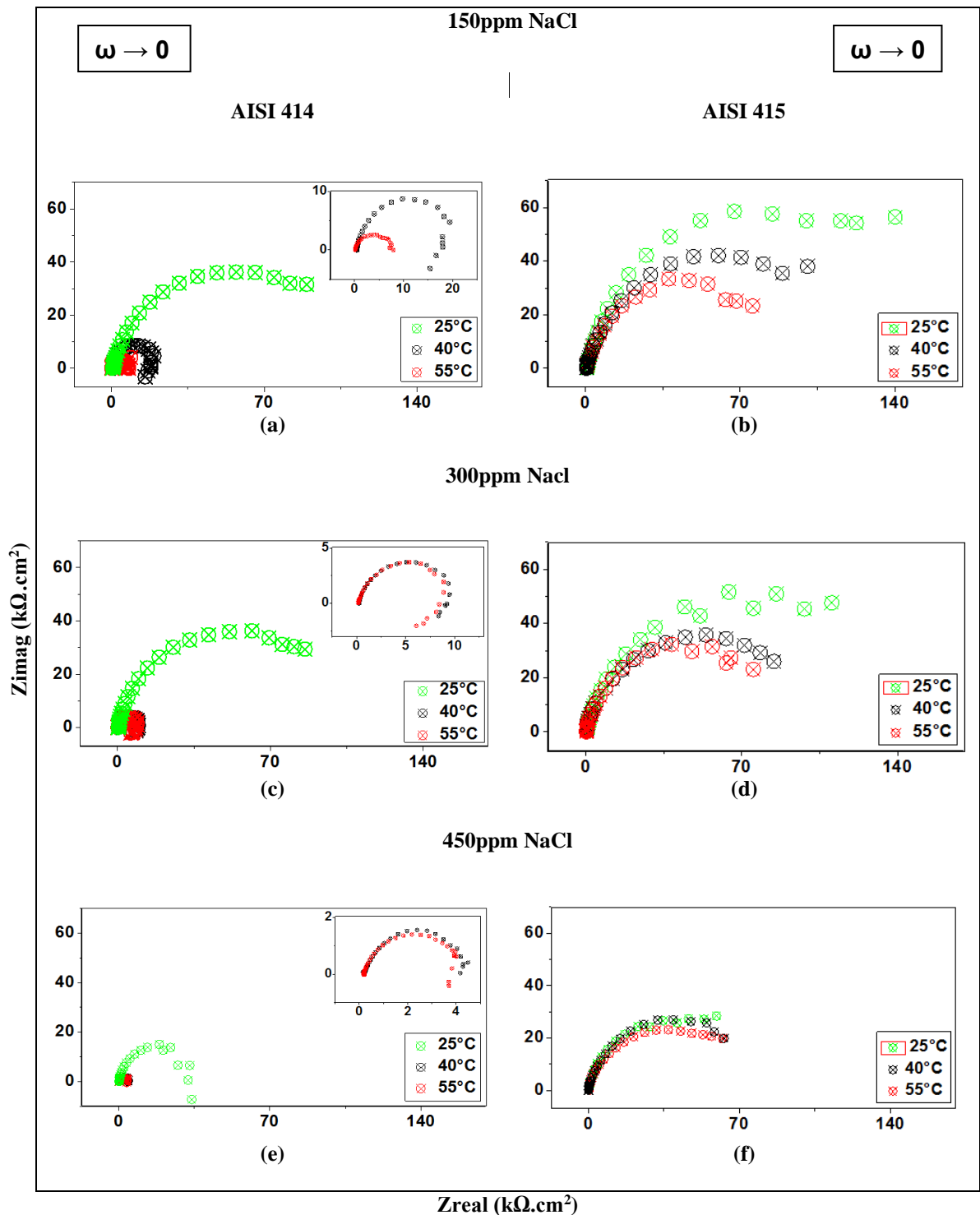
5.6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A fim de descrever o comportamento do sistema metal / óxido / solução a partir dos potenciais estacionários dos aços inoxidáveis martensíticos AISI 414 e AISI 415 e para obtenção dos dados de resistência à transferência de carga (R_t), foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica em meios contendo 150, 300 e 450 ppm de NaCl para as temperaturas de 25, 40 e 55°C. As Figuras 31 (a), (c) e (e) evidenciam a evolução arcos capacitivos para o aço AISI 414, enquanto que as Figuras 31 (b), (d) e (f) para o aço AISI 415.

A partir da Figura 31 (a) pode ser visualizada a formação de um diagrama capacitivo para a temperatura de 25°C, no entanto, quando os 40 e 55°C são alcançados nota-se um comportamento indutivo do arco formado, quando o mesmo se direciona a valores negativos de impedância imaginária. Na Tabela 12 vê-se que a R_t , para a condição de 150 ppm, reduziu seu valor absoluto de $9,8 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ em 25°C, para $1,1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ quando a temperatura alcançou os 55°C. Como pode ser observado na Figura 31 (c), o comportamento indutivo repete-se também para 300 ppm nas temperaturas de 40 e 55°C, sendo possível ser observado, através da Figura 31 (e), até para temperatura ambiente quando a concentração alcança os 450 ppm de NaCl. Os dados mostrados nas Tabelas 13 e 14 comprovam que os valores de R_t decaem para com o avanço das condições de análise. O comportamento indutivo de um sistema eletroquímico, assim como uma $\omega_{\text{máx}}$ crescente com o avanço das condições de ensaio, pode ser caracterizado como uma maior susceptibilidade ao ataque corrosivo, uma menor resistência à transferência de carga e uma cinética corrosiva mais acelerada.

A partir das Figuras 31 (b), (d) e (f) pode ser visualizado a evolução dos arcos capacitivos para o aço AISI 415 com o avanço do ataque corrosivo. É notório que os diagramas de Nyquist diminuem com o aumento da temperatura e da concentração de NaCl, entretanto, não há indicações de um comportamento indutivo mesmo para a condição mais agressiva. Com o avanço dos processos de corrosão a partir do incremento nas soluções de estudo é possível observar que os valores de $\omega_{\text{máx}}$ se elevam, porém, para 450 ppm vê-se que os espectros para todas as temperaturas apresentam $\omega_{\text{máx}}$ similares, indicando a estabilização da camada de óxidos diante da progressão da agressividade do meio.

Figura 31 - Diagramas de Nyquist para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para as concentrações de 150, 300 e 450 ppm de NaCl.



Fonte: Autor

A partir das Tabelas 12, 13 e 14 pode ser observado que os valores absolutos de R_t , para todas as condições de ensaio, são superiores aos do aço AISI 414, evidenciando que a superfície do aço AISI 415 apresenta uma maior resistência à passagem de corrente elétrica. Para todas as condições de análise, os diagramas de Nyquist referentes ao aço AISI 415 se desenvolveram para valores de impedância, real e imaginária, mais elevados quando comparados ao aço AISI 414, assim também como menores $\omega_{m\acute{a}x}$, indicando uma cinética corrosiva menos acelerada.

Tabela 12 - Dados extraídos a partir dos diagramas de Nyquist para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para a concentração de 150 ppm de NaCl.

150 ppm				
Temp.	AISI 414		AISI 415	
	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)
25°C	$9,81 \times 10^4$	$5,70 \times 10^{-5}$	$4,28 \times 10^5$	$6,0 \times 10^{-5}$
40°C	$2,02 \times 10^4$	$5,84 \times 10^{-5}$	$3,80 \times 10^5$	$6,12 \times 10^{-5}$
55°C	$1,17 \times 10^4$	$5,50 \times 10^{-5}$	$7,88 \times 10^4$	$6,34 \times 10^{-5}$

Fonte: Autor

Tabela 13 - Dados extraídos a partir dos diagramas de Nyquist para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para a concentração de 300 ppm de NaCl.

300 ppm				
Temp.	AISI 414		AISI 415	
	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)
25°C	$8,38 \times 10^4$	$5,78 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^5$	$6,70 \times 10^{-5}$
40°C	$9,94 \times 10^3$	$5,14 \times 10^{-4}$	$1,04 \times 10^5$	$6,38 \cdot 10^{-5}$
55°C	$9,37 \times 10^3$	$9,68 \times 10^{-5}$	$1,04 \times 10^5$	$6,75 \cdot 10^{-5}$

Fonte: Autor

Tabela 14 - Dados extraídos a partir dos diagramas de Nyquist para os aços AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para a concentração de 450 ppm de NaCl.

450 ppm				
Temp.	AISI 414		AISI 415	
	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)
25°C	$1,24 \times 10^4$	$9,38 \times 10^{-4}$	$1,47 \times 10^5$	$6,57 \times 10^{-5}$
40°C	$5,26 \times 10^3$	$1,07 \times 10^{-4}$	$6,84 \times 10^4$	$6,62 \times 10^{-5}$
55°C	$4,87 \times 10^3$	$1,72 \times 10^{-4}$	$8,96 \times 10^4$	$6,50 \times 10^{-5}$

5.7. Cronoamperometria

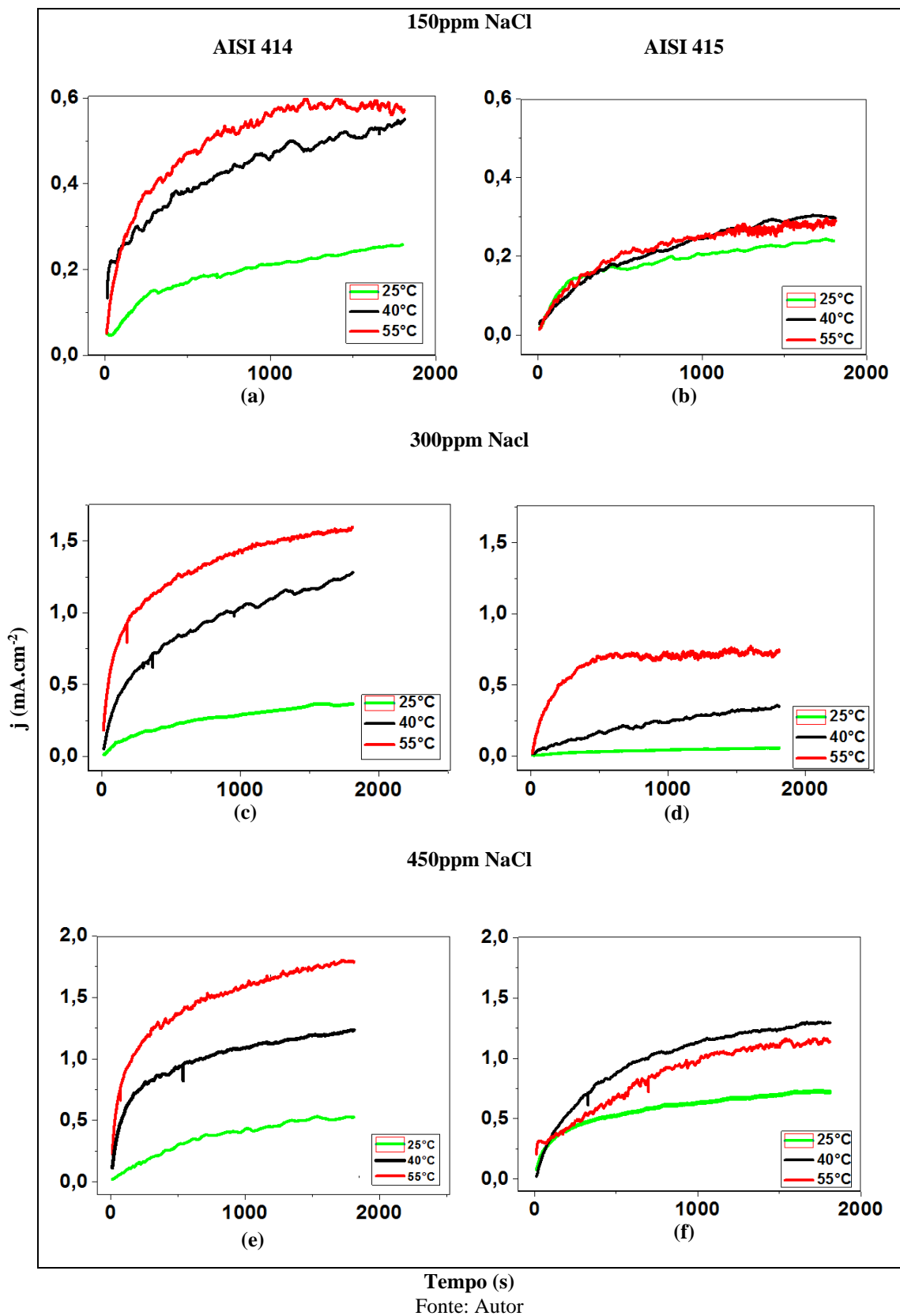
A fim de analisar o desenvolvimento do transiente de corrente dos aços inoxidáveis martensíticos AISI 414 e AISI 415 foram realizadas medidas de cronoamperometria em meios contendo 150, 300 e 450 ppm de NaCl para as temperaturas de 25, 40 e 55°C. A Figura 32 mostra a evolução da corrente nas diferentes condições de estudo. As Figuras 32 (a), (c) e (e) evidenciam a evolução para o aço AISI 414, enquanto que as Figuras 32 (b), (d) e (f) mostram o desenvolvimento para o aço AISI 415.

A característica comum para ambos os materiais é a observação de um pico de densidade de corrente inicialmente, seguido de uma estabilização do transiente de corrente para valores mais elevados, indicando uma camada de óxidos mais estável. Até este valor de corrente não se nota tendência à estabilização, ocorrendo uma dissolução anódica cada vez mais intensa. Além desse comportamento, nota-se ainda a existência de oscilações de curta duração, especialmente para as amostras do aço AISI 414. Essas flutuações de corrente são caracterizadas por serem pequenas e de curta duração e estão relacionadas à quebra do filme de óxidos e processos de recuperação.

A partir da Figura 32 pode ser observado que os transientes de corrente para o aço AISI 415 se desenvolveram para menores valores de corrente quando comparado ao aço AISI 414, para todas as condições analisadas. O incremento na concentração de NaCl causa efeito significativo no aumento para os valores de corrente, porém foi a temperatura que apresentou maior efeito agressivo no processo de ataque corrosivo.

As maiores frações de cromo, níquel garantem ao aço AISI 415 uma camada de óxidos mais aderente, impermeável e com maior capacidade regenerativa da camada danificada. O nitrogênio, por sua parte, melhora a resistência mecânica através da formação de nitretos, assim como também atua no interior das cavidades de pites, reduzindo o pH e desacelerando o processo de ataque pontual. Para o aço AISI 414 percebe-se que a camada de óxidos formada não é suficientemente protetiva a ponto de retardar o ataque por pites e corrosão generalizada. Sabe-se que a camada é constituída, em sua maioria, por uma fração de óxidos de ferro que prevalecem, quantitativamente, sobre os óxidos mais protetores, como os de cromo e níquel, tornando o material mais susceptível aos danos causados pela corrosão.

Figura 32 - Transientes de correntes para os aços inoxidáveis martensíticos AISI 414 e AISI 415 nas temperaturas de 25, 40 e 55°C para as concentrações de 150, 300 e 450 ppm de NaCl.



6. CONCLUSÕES

A partir dos dados experimentais extraídos das técnicas eletroquímicas, é possível afirmar as seguintes conclusões:

- O aço AISI 414 apresenta uma fração maior de ferrita δ , tal fato pode estar relacionado com a maior fração e distribuição de molibdênio. Com relação à fase martensítica, os tamanhos das ripas de martensita são maiores para o aço AISI 415, isso se deve, provavelmente, a um maior tamanho de grão da austenita antes do tratamento térmico.
- Através das análises de EDS no MEV foi possível observar que, com o avanço da agressividade dos meios, a ocorrência de um aumento dos teores de cromo e níquel na superfície do aço AISI 415, e uma redução para o aço AISI 414. Esses resultados mostram que a evolução do processo de corrosão pode estar associada à formação de zonas empobrecidas de cromo.
- Por meio das medidas de microdureza Vickers foi possível identificar uma maior influência da ferrita δ para o aço AISI 414, na região da interface, o que explica os menores valores de microdureza para a região. Os resultados também sugerem que quanto maior a fração de ferrita δ , maior a susceptibilidade do aço ao ataque corrosivo.
- Os resultados de OCP para todas as condições de estudo mostraram que o comportamento do E_{corr} observado para as amostras do aço AISI 414 foi decrescente, em direção a valores mais negativos ao decorrer do tempo, indicando, termodinamicamente, que o material apresenta uma superfície de corrosão mais ativa. Já para o AISI 415 o comportamento das curvas de OCP se mostrou mais eletropositivo, indicando uma redução da atividade eletroquímica na superfície do metal, e uma maior susceptibilidade a formação de uma camada de óxidos estável.
- As medidas de polarização linear e anódica mostraram uma dissolução anódica ativa, seguida de incrementos para os valores de densidade de corrente mais elevados devido a nucleação de novos pites. A incidência de pites foi encontrada, majoritariamente, na superfície do aço AISI 414. Para o aço AISI 415 não foi visualizado o ataque pontual e isto se deve, possivelmente, a presença de nitrogênio nas cavidades de pite, que reduzem o pH e desaceleram a cinética de corrosão.

- Os resultados da EIE mostraram que ambos os materiais apresentam diferenças para R_t , onde os valores mais elevados foram encontrados para o aço AISI 415, o que caracteriza uma menor susceptibilidade ao ataque corrosivo. Os diagramas de Nyquist para o aço AISI 414 identificaram um comportamento indutivo do arco formado, fato que pode ser caracterizado como uma menor resistência à corrosão.
- As medidas de cronoamperometria realizadas mostraram, para ambos os aços, um pico inicial de corrente, seguido de estabilização para valores mais elevados. Para todas as condições de ensaio, a estabilidade dos transientes de correntes se mostrou mais elevada para o aço AISI 414 quando comparado ao aço AISI 415, indicando assim uma menor resistência à passagem de corrente elétrica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARAL, S. T.; MARTINI, E. M. A.; MÜLLER, I. L. An attempt of experimental separation of the potentiodynamic anodic peaks of iron in alkaline solutions and application of the ohmic model for passive film growth. **Corrosion Science**, v. 43, p. 853-879, 2001.
- A. SANZ. New Coatings for Continuous Casting Rolls, **Surface and Coatings Technology**, EUA, p. 1-11, 2004.
- BARD A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. New York: **John Wiley & Sons, Inc.**, v. 2, 2000.
- B.D. HORN. Continous caster rolls: Design, function and performance. **Iron and Steel Engineer**, EUA, p. 49-54, 1996.
- B.G. THOMAS. Continuous casting (metallurgy). **Yearbook of Science and Technology**, McGraw-Hill, Nova York, p. 1-4, 2004.
- B. LOOSEN. Surfacing Continuous Casting Rollers, **Svetsaren**, EUA, p. 29-31, 1995.
- BRETT, C. M. A.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. 1a. ed. Oxford: **Oxford University Press**, 1993.
- COGGER, N. D.; WEBB, R. V. **Frequency Response Analysis**. Hampshire: **Solatron Analytical**, v. 1, 1999.
- D. SINGH; R. MENON. Advanced Materials and a Low Dilution Process for the Overlaying of Continuous Caster Rolls. **Association of Iron and Stel Engineers**, Pittsubrgh, p. 1-8, 1999.
- DENNY A. JONES. Principles and prevention of corrosion. **Prentice Hall 2^a ed.**, Reno, p. 235-263, 1996.
- E. MABRURI; R.R. PASARIBU; M.T. SUGANDI; SUNARDIi. Effect of high temperature tempering on the mechanical properties and microstructure of the modified 410 martensitic stainless steel, **AIP Conference Proceedings**, EUA, p. 210-215, 2018.
- FATTAH-ALHOSSEINI A.; VAFARIAN S.. Comparison of electrochemical behavior between coarse-grained and fine-grained AISI 430 ferritic stainless steel by Mott–Schottky analysis and EIS measurements. **J. Alloys Comp.**, v. 639, p. 301-307, 2015.
- GABRIELLI, C. Identification of Electrochemical Processes by frequency response analysis. **Hampshire: Solartron Analytical**, v. 1, 1998.
- G. R. RAZAVI; M. S. RIZ; H. M. ZADEH. **Mater. Technol.** v. 47 (5), p. 611–614 (2013).
- HAO FENGA; ZHOUHUA JIANGA; HUABING LIA; PENGCHONG LUA; SHUCAI ZHANGA; HONGCHUN ZHUA; BINBIN ZHANGA; TAO ZHANGB; DAKE XUB; ZHIGANG CHENC. Influence of nitrogen on corrosion behaviour of high nitrogen martensitic stainless steels manufactured by pressurized metallurgy. **Corros. Sci.**, v. 144, p. 201-208, 2018.

HENRIK NORDENSTRO; ERIK STENBACK LUND. Technology and Market Study on Continuous Casting Rolls. Mestrado - **Luleå University of Technology**, Suécia, p. 144, 2006.

H. WOLF; E. STUCKER. **Arch. Eisenhüttenwes**, v. 48, p. 1-15, 1977.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; KRANE, K. S. **Física 3**. 5a ed. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora SA, 2004.

I. TAJI; M.H. MOYAED; M. MIRJALILI. Correlation between sensitisation and pitting corrosion of AISI403 martensitic stainless steel. **Corros. Sci.**, v. 92, p. 301-308, 2015.

J. CHUDZICKI; B. D. HORN; C. Tsai. Mechanisms of Surface Deterioration - Cladded Rolls For Continuous Slab Casting - Phase 1. **Mechanical Working and Steel Processing Conference**, Baltimore, v. 36, p. 67-77, 1994.

J. MCCANN; P.G. STEVENS. Evaluation, Development and Design of Transport Rollers in Continuous Casting Plant. **Final Technical Report Commission of the European Communities**, Luxemburgo, p. 1-94, 1985.

J.H. QIU. Passivity and its breakdown on stainless steels and alloys. **Surf Inter Anal**, v. 33, p. 830-833, 2002.

J. OñORO. Weld metal microstructure of 9 – 12 % Cr steel. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, EUA, p. 540-545, 2006.

KONDAPALLI S.N.. Materials for continuous casting rollers. **Presented at the Advanced Practices in Continuous Caster Maintenance Conference**, Cambridge, p. 1-12, 2007.

KIM S.H.; MOON H.K.; KANG T.; LEE C.S.. Dissolution kinetics of delta ferrite in AISI 304 stainless steel produced by strip casting process. **Materials Science and Engineering**, p. 1-13, 2002.

K. J. HANDEHAN; A.V. HINKEL. The Importance of Fracture mechanics in the Design of Forged Continuous Caster Rolls. **Mechanical Working and Steel Processing Proceedings**, AIME, EUA, p. 247-272, 1989.

LOTO R. T. Potentiodynamic polarization studies of the pitting corrosion resistance and passivation behavior of P4 low carbon mold steel in chloride and acid chloride solution. **Mater. Res. Express**, p. 115-128, 2018.

MADELEINE DU TOIT; JON VAN NIEKERK. Improving The Life of Continuous Casting Rolls Through Submerged Arc Cladding with Nitrogen-Alloyed Martensitic Stainless Steel. **Welding in the World**, EUA, p. 1-5, 2010.

MANSFELD, F. Analysis and interpretation of EIS data for metals and alloys. **Hampshire: Solartron Limited**, v. 1, 1999.

M. DURAND-CHARRE. Microstructure of Steels and Cast Irons. **Springer**, Verlag, p. 267, 2003.

M.G. ALVAREZ; J.R. GALVELE. Pitting corrosion. **Shreir's Corrosion**, p. 772-800, 2010

OGUZIE E.E.; LI J.; LIU Y.; CHEN D.; LI Y.; YANG K, et al.. The effect of Cu addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of stainless steel. **Electrochim. Acta.**, v. 55, p. 5028-35, 2010.

ORAZEM M.E.; TRIBOLLET B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Hoboken, John Wiley & Sons, Inc.**, 2008.

P. R. ROBERGE. Handbook of Corrosion Engineering. **McGraw-Hill**, v. 3, p. 716, 2000.

P. ZHANG, D. WANG, Y. LI. **Mater. Des.**, v. 84, p. 385-394, 2015).

ROLAND TOLULOPE L.. Corrosion resistance and morphological deterioration of 316Ti austenitic, GX4CrNiMo16-5-1 martensitic and 444 ferritic stainless steels in aqueous corrosive environments. **Results in Physics**, p. 1-9, 2019.

R. W. REVIE. Uhlig's Corrosion Handbook. **John Wiley & Sons**, Nova Jersey, v. 2, p. 221-232, 2000.

STANSBURY, E. E. Potentiostatic etching. IN: METALS Handbook **.Metals Park : ASM**, v. 9, p.143-7, 1985.

SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M. Duplex stainless steels – a tale of two phases. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. **ASM Metals Park**, Ohio, p. 693-756, 1982.

STEKLY J.J.; S. ATAMERT. Nitrogen bearing 400 series alloys for cladding continuous casting rolls. **Proceedings of the 36th Mechanical Working and Steel Processing Conference**, Baltimore, p. 79-86 ,1994.

S. PLEWKA; A. T. DONET. Continous Caster Roll Improvements From Machine Head Through Horizontal Section. **Iron & Steel Technology**, EUA, p. 187-192, 2004.

SLUYTERS-REHBACH, M. Impedances of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation - Part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions (IUPAC Recommendations 1994). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 9, p. 1831–1891, 1994.

SCHMUKI, P. From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, p. 145-164, 2002.

SCHULTZE, J.W.; LOHRENGEL, M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2499-2513, 2000.

S. MALMSTRÖM. Welding of continuous casting rolls. **Examensarbete Luleå Tekniska Universitet**, Suécia, p. 119, 2001.

SHU J.; BI H.; LI X; XU Z.. The effect of copper and molybdenum on pitting corrosion and stress corrosion cracking behavior of ultra-pure ferritic stainless steels. **Corrosion Science**, v. 57, p. 89-98, 2012.

S. MERRICK. Hardfacing extends the life of steel mill continuous casters. **Welding Journal**, EUA, p. 53-56, 1994.

TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. **Eletroquímica - Princípios Aplicações**. 1. ed. São Paulo: EDUSP, 2005.

XING QI; HONGHUAN MAO; YITAO YANG. Corrosion behavior of nitrogen alloyed martensitic stainless steel in chloride containing solutions **Corrosion Science**, v. 120, 2017.

Y. LAMBERT; J. DHERS. Fatigue-corrosion des rouleaux de coulée continue (Fatigue-corrosion of continuous casting rolls). **La Revue de Métallurgie – CIT**, França, p. 491-499 1990.

Y. LIU; J. LI; E.E. OGUZIE; Y. LI; D. CHEN; K. YANG; F.H. WANG. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1083, 2009.

WEST, J. M. Electrodeposition and corrosion processes. **VRN 2**, London, p. 86-105, 1970.

ZHANG S.; LI H.; JIANG Z.; ZHANG B.; LI Z.; WU J. et al. Effects of Cr and Mo on precipitation behavior and associated intergranular corrosion susceptibility of superaustenitic stainless steel S32654. **Mater Charact.**, p. 141-152, 2019.