



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

CARLOS HENRIQUE BARBOSA QUEIROZ

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH DO ELETRÓLITO NO COMPORTAMENTO
ELETROQUÍMICO DAS LIGAS UNS S41003 E ENDUR 300

FORTALEZA

2021

CARLOS HENRIQUE BARBOSA QUEIROZ

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH DO ELETRÓLITO NO COMPORTAMENTO
ELETROQUÍMICO DAS LIGAS UNS S41003 E ENDUR 300

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Degradação dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Q43e Queiroz, Carlos Henrique Barbosa.
Estudo da Influência do pH do Eletrólito no Comportamento Eletroquímico das Ligas UNS S41003 e Endur 300 / Carlos Henrique Barbosa Queiroz. – 2021.
82 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2021.
Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

1. Corrosão. 2. Endur 300. 3. pH. 4. Dureza. 5. 410. I. Título.

CDD 620.11

CARLOS HENRIQUE BARBOSA QUEIROZ

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH DO ELETRÓLITO NO COMPORTAMENTO
ELETROQUÍMICO DAS LIGAS UNS S41003 E ENDUR 300

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.
Área de Concentração: Degradação dos Materiais.

Aprovada em: 26 de Agosto de 2021

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Lilian Ferreira de Senna
Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, em primeiro lugar, a Deus, pela força e coragem durante toda esta longa caminhada.

À minha família pelo apoio e incentivo, por sempre acreditar em mim e não medir esforços para que eu chegasse a essa etapa de minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Walney Silva Araújo pela excelente orientação, sugestões, paciência, e todo o conhecimento passado durante esse breve período.

Ao Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva pela participação nas bancas avaliadoras da qualificação e da dissertação, pelas excelentes sugestões e pelo tempo dedicado.

À Profa. Dra. Lilian Ferreira de Senna, pela participação na banca avaliadora, pelo tempo e atenção cedidos e pelas contribuições para o aprimoramento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Elineudo Pinho de Moura, pela participação na banca qualificadora da qualificação, pela atenção dada ao trabalho e importantíssimas sugestões dadas.

Ao Davi e ao Joshua, novos amigos que conheci durante o mestrado, por todo o apoio e incentivos durante todas as etapas desses últimos anos, por sempre estarem dispostos a ajudar, pelos bons momentos vividos, pela paciência e tudo mais durante toda essa caminhada.

À Úrsula Cid, pela grande ajuda durante todas as etapas desse trabalho, pela paciência e pelo socorro em todas as horas de sufoco.

Aos integrantes do LPC, outros ótimos amigos que conheci durante o mestrado, por serem sempre prestativos, tentando sempre auxiliar o máximo que podem.

Aos meus amigos da graduação e do Cariri, que mesmo de longe sempre mandaram apoio e incentivos.

Ao LPTS pela colaboração e auxílio com o corte das placas metálicas e ensaios de microdureza e análises de microscopia.

À Camila Alves de Lavor e ao Prof. Msc. Francisco José dos Santos Oliveira pela colaboração com os ensaios de dureza.

À Central Analítica pela realização das análises de microscopia eletrônica.

A CAPES, pelo apoio financeiro por meio da bolsa de auxílio durante o desenvolvimento da pesquisa.

A APERAM S.A. pela disponibilização dos materiais utilizados e pelo tempo e atenção prestados para a discussão de resultados.

“After time adrift among open stars, along
tides of light and through shoals of dust, I will
return to where I began”

Casey Hudson, 2010.

RESUMO

A liga Endur 300 é uma liga recém-desenvolvida de baixo teor de cromo, apresentando uma microestrutura predominantemente martensítica. Ela é comercializada tendo principal foco a aplicação como um aço estrutural, podendo substituir ligas como a A36, que é amplamente utilizada nesse aspecto. Devido à falta de informações a cerca dessa nova liga na literatura e de sua potencial aplicação em meios com uma ampla faixa de pH, o presente trabalho buscou realizar um estudo e caracterização do comportamento eletroquímico da liga Endur 300, em solução NaCl com diferentes valores de pH, comparando com a liga UNS S41003, utilizada como material base para a produção da liga Endur 300. A metodologia para a realização do trabalho foi dividida nas etapas de: Preparação dos corpos de prova; Realização dos ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto, voltametria linear e cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e cronoamperometria; Caracterização das superfícies de ambas as ligas antes e após processo de corrosão por meio de microscopia óptica (MO) e eletrônica (MEV); e também a avaliação da propriedade mecânica de dureza por meio de ensaio de dureza e microdureza Vickers. Os resultados mostraram que, de maneira geral, o processo de obtenção da liga Endur 300 acarretou mudanças microestruturais e mecânicas, sem efeito significativo nas propriedades de resistência à corrosão. Um aumento de dureza Vickers de aproximadamente 80% foi calculado para as amostras de Endur 300. O principal mecanismo de corrosão observado foi de corrosão localizada, evidenciada pela presença de pites após ensaios de polarização. O efeito do pH do meio foi visualizado, sendo particularmente influente na cinética das reações, conforme observado através do aumento de densidade de corrente de aproximadamente 4 ordens de grandeza para ambas as amostras no meio de pH 2,0, a partir dos ensaios de voltametria linear. Os ensaios de impedância mostraram ainda que a redução do pH resultou em uma diminuição nos valores de resistência à polarização, que passaram de $1,18E5$ e $1,31E5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, no meio com pH 5,8, para as amostras de UNS S41003 e Endur 300, respectivamente, para $7,84E2$ e $7,10E2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, no meio com pH 2,0. As análises de dureza mostraram que após 28 dias de imersão houve uma redução da dureza calculada, onde o pH da solução se mostrou mais influente para a liga Endur 300, que teve uma redução de dureza mais acentuada para solução com pH mais baixo.

Palavras Chave: Corrosão. Endur 300. pH. Dureza. 410.

ABSTRACT

The Endur 300 alloy is a newly developed alloy with a low chromium content and a predominantly martensitic microstructure. It is marketed with the main focus of application as a structural steel, with potential to replace alloys such as the A36 alloy, which is widely used in this regard. Given the lack of information about this new alloy in the literature and its potential application in environments with a wide pH range, the present work sought to carry out a study and characterization of the electrochemical behavior of the Endur 300 alloy in NaCl solution at different pH values, comparing the results to a UNS S41003 alloy, which is used as base material for the production of the Endur 300 alloy. The methodology for carrying out the work was divided into the stages of: Preparation of the specimens; Conducting electrochemical tests of open circuit potential, linear and cyclic polarization, electrochemical impedance spectroscopy and chronoamperometry; Characterization of the surfaces of both alloys before and after the corrosion process by means of optical (MO) and electron (SEM) microscopy; and also the evaluation of the mechanical property of hardness by means of Vickers hardness and microhardness testing. Results showed that, generally speaking, the Endur 300 alloy processing resulted in microstructural and mechanical changes, with no significant effect on the corrosion resistance properties. An increase of Vickers Hardness of approximately 80% was observed for the Endur 300 samples. The main corrosion mechanism observed was localized corrosion, evidenced by the presence of pits after polarization tests. The effect of the medium pH was observed, being particularly influential on the reaction kinetics, as observed through the increase in corrosion current density of approximately 4 orders of magnitude for both alloys exposed to the pH 2.0 medium, through the linear voltammetry experiments. The impedance tests also showed that the pH reduction resulted in a decrease in the polarization resistance, which went from $1.18E5$ and $1.31E5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, in the pH 5.8 medium, for UNS S41003 and Endur 300 samples, respectively, to $7.84E2$ and $7.10E2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, in the pH 2.0 medium. The hardness analysis showed that after 28 days of immersion there was a reduction in the calculated hardness, where the medium pH was more influential for the Endur 300 alloy, which had a more accentuated hardness reduction for the lowest pH solution.

Key-words: Corrosion. Endur 300. pH. Hardness. 410.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Grupos de Aços Inoxidáveis.	21
Figura 2 - Diagrama de Schaeffler.	22
Figura 3 - Micrografia óptica do aço inoxidável ferrítico UNS S41003. Reagente de ataque: Villela.	23
Figura 4 - Micrografia óptica do aço inoxidável martensítico UNS S41000. Reagente de ataque: Villela.....	25
Figura 5 - Variações de morfologia de corrosão por pites.	27
Figura 6 - Exemplo de curva de voltametria linear com principais regiões.	30
Figura 7 - Esquema das possíveis morfologias de curvas de polarização cíclica. a) Presença de Potencial de Proteção; b) Sem Potencial de Proteção.	31
Figura 8 - Circuito elétrico equivalente para um sistema de corrosão. (R_s = Resistência da solução; R_{ct} = Resistência a troca de carga; C_{dl} = Capacitância da dupla camada).....	33
Figura 9 - Diagrama do processo de obtenção da liga Endur 300.	36
Figura 10 - Fluxograma de etapas e ensaios realizados na execução do presente trabalho.	37
Figura 11 - Esquema de célula eletroquímica de três eletrodos utilizada.	38
Figura 12 - Diagrama de Schaeffler com indicação da microestrutura esperada para as ligas em estudo.....	43
Figura 13 - Micrografias óticas das ligas a) UNS S41003 – 200 x; b) Endur 300 – 200x; c) UNS S41003 1000x; d) Endur 300 – 1000x. Reagente de ataque – Villela.....	44
Figura 14 - Micrografias eletrônicas de varredura das ligas a) UNS S41003; b) Endur 300. Reagente de ataque – Villela.	45
Figura 15 - Efeito do tempo de imersão na dureza das ligas UNS S41003 e Endur 300 em soluções NaCl 500 ppm com diferentes valores de pH. (CR – amostras como recebidas).....	48

Figura 16 - Monitoramento de potencial de circuito aberto para as ligas a) UNS S41003 e b) Endur 300 em solução 500 ppm NaCl com diferentes valores de pH.	50
Figura 17 - Curvas de voltametria linear das ligas UNS S41003 e Endur 300 em solução 500 ppm NaCl com valores de pH de a) 5,8; b) 4,0; e c) 2,0.	51
Figura 18 - Efeitos do pH do meio nas curvas de polarização para materiais metálicos com caráter passivante.....	53
Figura 19 - Efeito do pH do meio na extensão da região passiva para as ligas UNS S41003 e Endur 300.	55
Figura 20 - Micrografias ópticas da liga UNS S41003: a) pH 5,8 pré-polarização; b) pH 5,8 pós-polarização; c) pH 4,0 pré-polarização; d) pH 4,0 pós-polarização; e) pH 2,0 pré-polarização; e f) pH 2,0 pós-polarização. Todas as imagens estão em aumento de 50 X.	57
Figura 21 - Micrografias ópticas da liga Endur 300: a) pH 5,8 pré-polarização; b) pH 5,8 pós-polarização; c) pH 4,0 pré-polarização; d) pH 4,0 pós-polarização; e) pH 2,0 pré-polarização; e f) pH 2,0 pós-polarização. Todas as imagens estão em aumento de 50 X.....	58
Figura 22 - Micrografias eletrônicas de varredura da liga UNS S41003: a) e b) pH 5,8; c) e d) pH 4,0; e) e f) pH 2,0 após polarização.	59
Figura 23 - Micrografias eletrônicas de varredura da liga Endur 300: a) e b) pH 5,8; c) e d) pH 4,0; e) e f) pH 2,0 após polarização.	60
Figura 24 - Curvas de polarização cíclica das ligas UNS S41003 e Endur 300 em solução 500 ppm NaCl com valores de pH de a) 5,8; b) 4,0; e c) 2,0.	62
Figura 25 - Diferença entre os potenciais E_v e E_{a-c} obtidos das curvas de polarização cíclica das ligas UNS S41003 e Endur 300 em solução 500 ppm NaCl com valores de pH.....	64
Figura 26 - Curvas de Nyquist obtidas dos ensaios de EIE para as ligas UNS S41003 e Endur 300 em solução 500 ppm NaCl com valores de pH de a) 5,8; b) 4,0; e c) 2,0.	65
Figura 27 - Diagramas de Bode obtidas dos ensaios de EIE para as ligas UNS S41003: a) pH 5,8; c) pH 4,0; e) pH 2,0; e Endur 300: b) pH 5,8; d) pH 4,0; f) pH 2,0.	67
Figura 28 - Circuito elétrico equivalente utilizado.	68

Figura 29 - Influência do pH nos elementos resistivos do sistema estudado. a) R_s ; b) R_1 ; c) R_{ct}	71
Figura 30 - Influência do pH na capacitância do filme óxido das ligas UNS S41003 e Endur 300.	72
Figura 31 - Influência do pH na espessura do filme óxido das ligas UNS S41003 e Endur 300.	73
Figura 32 - Curvas de cronoamperometria das ligas a) UNS S41003 e b) Endur 300 em solução 500 ppm NaCl a diferentes valores de pH.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química da liga UNS S41003.	35
Tabela 2 - Composição química das ligas UNS S41003 e Endur 300 aferidas por XRF.	35
Tabela 3 - Eletrólitos utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho.	38
Tabela 4 - Teores de Cromo e Níquel equivalentes calculados para as ligas em estudo.	42
Tabela 5 - Valores de microdureza Vickers obtidos para as ligas UNS S41003 e Endur 300 como recebidas.	46
Tabela 6 - Valores de dureza Vickers obtidos para as ligas UNS S41003 e Endur 300 como recebidas.	46
Tabela 7 - Valores de dureza Vickers obtidos para as ligas UNS S41003 e Endur 300 após 28 dias de imersão em solução NaCl 500 ppm pH 5,8.	46
Tabela 8 - Valores de dureza Vickers obtidos para as ligas UNS S41003 e Endur 300 após 28 dias de imersão em solução NaCl 500 ppm pH 4,0.	46
Tabela 9 - Valores de dureza Vickers obtidos para as ligas UNS S41003 e Endur 300 após 28 dias de imersão em solução NaCl 500 ppm pH 2,0.	47
Tabela 10 - Média dos valores de Potencial de circuito Aberto obtidos para as ligas UNS S41003 e Endur 300 em solução 500 ppm NaCl a diferentes valores de pH.	49
Tabela 11 - Média dos valores de Densidade de Corrente de Corrosão, Taxa de Corrosão, e Coeficientes de Tafel para a liga UNS S41003 em solução 500 ppm NaCl a diferentes valores de pH.	55
Tabela 12 - Média dos valores de Densidade de Corrente de Corrosão, Taxa de Corrosão, e Coeficientes de Tafel para a liga Endur 300 em solução 500 ppm NaCl a diferentes valores de pH.	56
Tabela 13 - Potenciais de transição anódica-catódico (E_{a-c}) e potenciais de proteção (E_{prot}) obtidos das curvas de polarização cíclica para as ligas UNS S41003 e Endur 300 em solução 500 ppm NaCl a diferentes valores de pH.	63

Tabela 14 - Resistência a polarização (R_p), em $\Omega \cdot \text{cm}^2$, obtidos para as ligas UNS S41003 e Endur 300 em solução 500 ppm NaCl a diferentes valores de pH.	66
Tabela 15 - Valores de elementos do circuito elétrico equivalente obtidos para a liga UNS S41003 em solução NaCl a diferentes valores de pH.	69
Tabela 16 - Valores de elementos do circuito elétrico equivalente obtidos para a liga Endur 300 em solução NaCl a diferentes valores de pH.	70
Tabela 17 - Valores de densidade de corrente estacionários, em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para as ligas UNS S41003 e Endur 300 em solução 500 ppm NaCl a diferentes valores de pH.	75

LISTA DE ABREVIACOES

UNS	<i>Unified Numbering System</i>
HV	Dureza Vickers
MO	Microscopia Óptica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
CCC	Estrutura Cúbica de Corpo Centrado
ASM	<i>American Society for Metals</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
mm/ano	Milímetros por Ano
OCP	Potencial de Circuito Aberto
LPTS	Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem
LPC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
UFC	Universidade Federal do Ceará
Sat.	Saturado
ppm	Partes Por Milhão
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
LACAM	Laboratório de Caracterização de Materiais
IFCE	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
FRX	Fluorescência de Raios-X
CEE	Circuito Elétrico Equivalente
CPE	<i>Constant Phase Element</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

pH	Potencial de Hidrogênio
NaCl	Cloreto de Sódio
Cr _{eq}	Percentual de Cromo Equivalente
Cr	Elemento Cromo
Mo	Elemento Molibdênio
Si	Elemento Silício
Nb	Elemento Nióbio
Ni _{eq}	Percentual de Níquel Equivalente
Ni	Elemento Níquel
C	Elemento Carbono
Mn	Elemento Manganês
%	Porcentagem
HCl	Ácido Clorídrico
°C	Graus Celsius
H ⁺	Íons Hidrogênio
CO ₂	Dióxido de Carbono
FeCO ₃	Carbonato de Ferro
M	Mols por Litro
E _p	Potencial de Passivação
E _{pit}	Potencial de Pite
E _{corr}	Potencial de Corrosão
V	Volt
A	Ampere
E _v	Potencial de Vértice
η	Sobrepotencial
i _{corr}	Densidade de Corrente de Corrosão
B _a	Coefficiente Anódico de Tafel
B _c	Coefficiente Catódico de Tafel
Z _{Re}	Parcela de Impedância Real
Z _{Im}	Parcela de Impedância Imaginária
Hz	Hertz
P	Elemento Fósforo

S	Elemento Enxofre
N	Elemento Nitrogênio
Fe	Elemento Ferro
HB	Dureza Brinell
Ag	Elemento Prata
AgCl	Cloreto de Prata
KCl	Cloreto de Potássio
kgf	Quilograma-força
W	Elemento Tungstênio
Dec	Década
s	Segundos
Eprot	Potencial de Proteção
Ea-c	Potencial de Transição Anódico-catódico
Cr ³⁺	Íons de Cromo Trivalente
Cr ₂ O ₃	Óxido de Cromo (III)
Cr(OH) ₃	Hidróxido de Cromo (III)
R _p	Resistencia à Polarização
Ω	Ohm
F	Faraday
χ ²	Fator de Distribuição Qui-quadrado
C _{dl}	Capacitância da Dupla Camada
R _S	Resistencia Ôhmica da Solução
R _{CT}	Resistencia à Troca de Cargas
ε	Constante Dielétrica
ε _o	Permitividade do Vácuo
ρ	Resistividade Específica
C _{eq}	Capacitância Equivalente

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. Corrosão	20
3.2. Aços Inoxidáveis	20
3.3. Aços Inoxidáveis Ferríticos	23
3.4. Aços Inoxidáveis Martensíticos	24
3.5. Corrosão em Aços Inoxidáveis	26
3.6. Influência do pH na Corrosão de Ligas Metálicas	27
3.7. Ensaio Eletroquímico	29
3.8. Aço Inoxidável UNS S41003	25
3.9. Aço Inoxidável Endur 300	26
4. MATERIAIS	35
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
5.1. Técnicas de Análise Eletroquímica	37
5.2. Caracterização Mecânica e Microestrutural	40
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
6.1. Composição e Microestrutura	42
6.2. Microdureza Vickers	45
6.3. Influência de Tempo de Imersão na Propriedade de Dureza	46
6.4. Potencial de Circuito Aberto	49
6.5. Polarização Linear	51
6.6. Polarização Cíclica	61
6.7. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	64
6.8. Cronoamperometria	74
7. CONCLUSÕES	76
REFERÊNCIAS	77

1. INTRODUÇÃO

O aço inoxidável é uma importante classe de ligas metálicas. Essa importância pode ser comprovada em frente às suas inúmeras aplicações, que vão desde objetos simples como utensílios domésticos comuns, até as mais nobres como aplicações aeroespaciais, faz com o que esses tipos de liga sejam indispensáveis para o desenvolvimento tecnológico atual (LO, SHEK, e LAI, 2009).

Embora sua característica anticorrosiva dê o nome dos aços inoxidáveis e seja a que mais se destaca, seus outros atributos como resistência a temperaturas elevadas, aplicações criogênicas, propriedades magnéticas e mecânicas os tornam aptos à utilização em uma ampla faixa de aplicações (*ATLAS STEELS HANDBOOK*, 2013). A substituição de aços convencionais por aços do tipo inoxidável, embora possa trazer um custo inicial maior, e ser muitas vezes algo inviável a depender do projeto, pode acarretar, em longo prazo, em um menor custo, quando se analisam os custos adicionais de manutenção e reparação de danos (LO, SHEK, e LAI, 2009).

Aços inoxidáveis com baixo teor de elementos de liga, no entanto, se mostram como uma alternativa a outras ligas de baixo custo como aços carbono, por apresentarem melhores propriedades sem um aumento significativo de custo atrelado, podendo ser aplicadas a situações em que a agressividade do meio seja moderada. (GARDNER, 2005). A liga Endur 300 é uma liga recém-desenvolvida de baixo teor de cromo, apresentando uma microestrutura predominantemente martensítica. Esta liga é comercializada tendo principal foco a aplicação como um aço estrutural, podendo substituir ligas convencionalmente utilizadas neste âmbito como a liga A36. (APERAM, 2015?; ALBRETCH e HALL, 2003).

Mesmo sendo chamada de inoxidável, essa família de aços ainda está sujeita a processos de corrosão. Geralmente isso se dá devido à quebra da camada passivante característica dessas ligas. Embora o processo de corrosão de aços inoxidáveis possa ser complexo e com várias particularidades, alguns dos principais fatores que se pode apontar é a presença e concentração de íons cloreto no meio e a acidez do ambiente, que pode ser avaliada pelo pH, podendo acelerar significativamente os processos de corrosão de um sistema (JONES, 1992).

Devido ao crescente uso de aços inoxidáveis para aplicações estruturais, que também é o um dos enfoques para a aplicação do novo aço Endur 300, pode-se apontar que

esses materiais estarão sujeitos a diferentes meios atmosféricos, como: urbano, rural, industrial e marítimo. Dessa forma, estarão expostos a diferentes poluentes e meios em uma ampla faixa de pH (ALBRETCH e HALL, 2003).

Dessa forma, em vista da importância do desenvolvimento e otimização de novos materiais, e da falta de informações na literatura acerca da recém-desenvolvida liga Endur 300, esta dissertação realiza um estudo e caracterização do comportamento eletroquímico da liga Endur 300 em solução de NaCl 500 ppm a diferentes valores de pH, em comparação à liga UNS S41003 que apresenta composição química semelhante, buscando desenvolver uma visão geral do comportamento dessa liga em situação que simula alguns ambientes nos quais esse material poderá ser aplicado, fornecendo assim dados iniciais para outros futuros estudos.

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é avaliar a influência do pH do meio no comportamento eletroquímico da liga Endur 300 em solução de NaCl 500 ppm, observando o efeito do tratamento termomecânico realizado em seu processamento ao comparar os resultados com a liga UNS S41003.

2.1. Objetivos Específicos

- Avaliar a resistência à corrosão das ligas Endur 300 e UNS S41003 nos diferentes meios estudados por meio de técnicas eletroquímicas de monitoramento de potencial de circuito aberto, voltametria linear e cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e cronoamperometria;
- Avaliar a dureza para ambas as ligas e o possível efeito da exposição a meios agressivos nessa propriedade, por meio de ensaio de dureza Vickers (HV), utilizando os resultados como indicativo das microestruturas esperadas para cada liga;
- Caracterizar, por meio de microscopia óptica (MO) e eletrônica (MEV), superfícies de ambas as ligas antes e após processo de corrosão a fim de obter informações sobre os mecanismos de corrosão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Corrosão

Jones (1992) define a corrosão como o resultado destrutivo de uma reação química entre um metal ou liga metálica e o meio ao qual ele está exposto. A definição de corrosão tem sido modificada aos longos dos anos, buscando-se encontrar uma definição completa que englobe todos os aspectos e complexidades destes processos.

A maioria dos processos corrosivos para ligas metálicas se dá devido à transferência de carga eletrônica em soluções aquosas. (ALBRETCH e HALL, 2003). O estudo eletroquímico dos processos corrosivos se mostra importante para a melhor compreensão do comportamento do sistema em diferentes condições de trabalho.

Para um sistema onde o processo corrosivo ocorre devido à transferência de elétrons, um processo eletroquímico, pode-se separar a reação global entre reações anódicas, onde há a oxidação, e reações catódicas, nas quais ocorre a redução de espécies químicas.

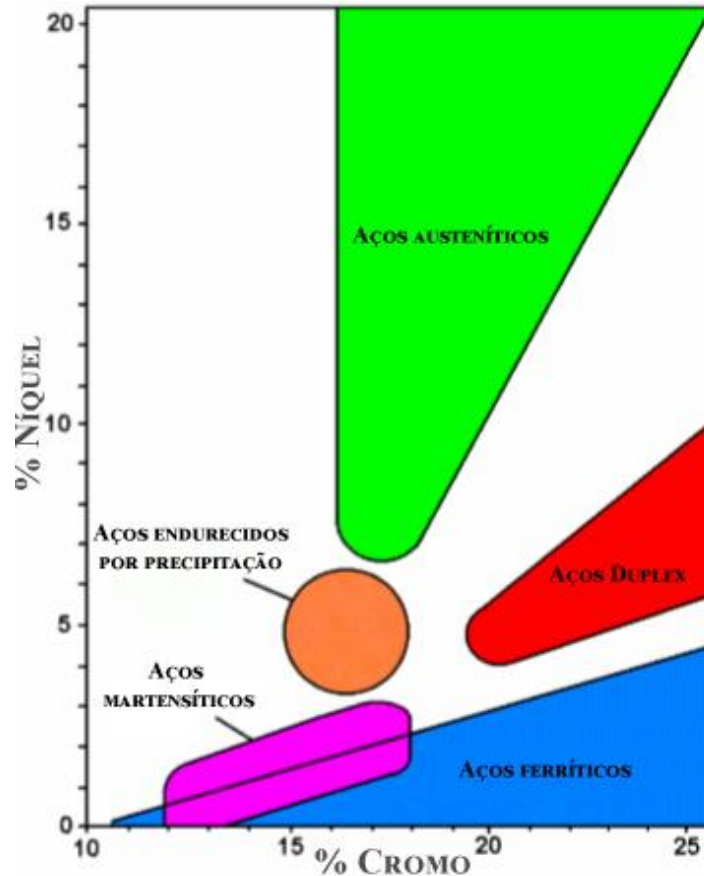
3.2. Aços Inoxidáveis

Aços inoxidáveis são ligas ferrosas que contêm, no mínimo, cerca de 10,5% em massa, de cromo em sua composição, o que permite a formação espontânea de um filme de óxido, aderente, com espessura de ordem de grandeza nanométrica, que promove uma característica de resistência a corrosão. (ATLAS *STEELS HANDBOOK*, 2013). Os aços inoxidáveis podem ser classificados em termos da microestrutura apresentada em temperatura ambiente, que depende da presença de diversos elementos de liga presentes em sua composição exercendo a função de estabilizadores de determinada fase. Davis (1994) classifica os aços inoxidáveis, de acordo com sua estrutura cristalina e mecanismos de endurecimento, em cinco grupos:

- Aços inoxidáveis ferríticos;
- Aços inoxidáveis martensíticos;
- Aços inoxidáveis austeníticos;
- Aços inoxidáveis endurecidos por precipitação;
- Aços inoxidáveis duplex.

A Figura 1 mostra os grupos dos aços inoxidáveis em relação aos teores de Cr e Ni presentes em sua composição.

Figura 1 - Grupos de Aços Inoxidáveis.



Fonte: Adaptado de *ATLAS Steels Handbook* (2013).

A presença do elemento cromo em sua composição é a principal razão da resistência à corrosão destes aços, e apesar de ser menos nobre que o ferro nas séries eletroquímicas, ligas com pelo menos 10% em massa de cromo são capazes de formar uma camada de óxido homogênea, aderente, impermeável e insolúvel quando expostos a diversos meios (MODENESI, 2001).

A norma ASTM A240 apresenta as especificações padrões de diversas ligas da classe de aços inoxidáveis, listando suas composições químicas, e algumas de suas propriedades. Características mais específicas de cada liga podem ainda ser consultadas em documentos técnicos na literatura ou em catálogos disponibilizados por seu respectivo fabricante (ASTM, 2010).

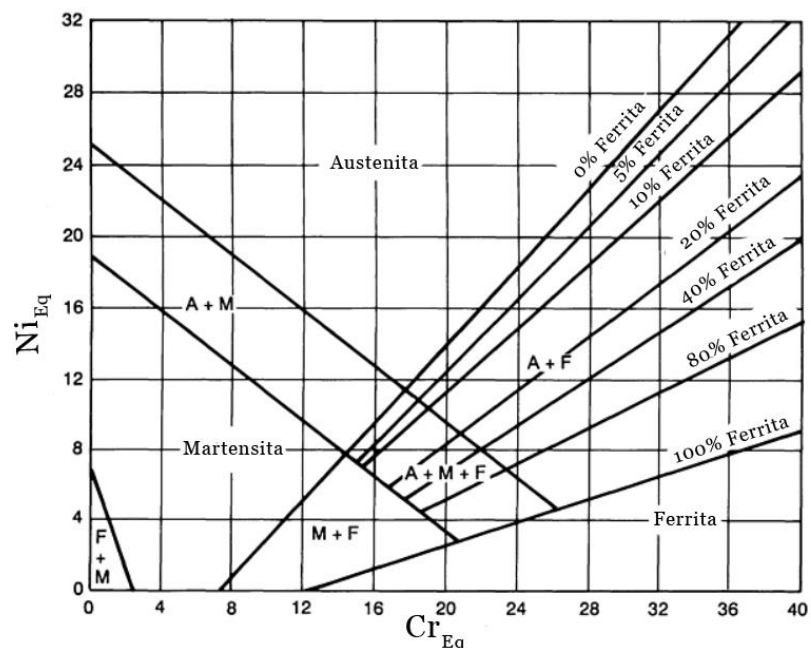
Além da presença de cromo e níquel, outros elementos de liga estão geralmente presentes na composição de aços inoxidáveis, como molibdênio, nióbio e manganês. A presença desses elementos de liga e seu teor exercem influência sobre a microestrutura presente no material, de forma a estabilizar fases específicas, como austenita ou ferrita. Dessa forma, podem-se classificar esses elementos como estabilizadores de austenita - como níquel, carbono e manganês - e estabilizadores de ferrita - como cromo, molibdênio, silício e nióbio. Utilizando a concentração desses elementos, pode-se calcular o teor equivalente de cromo e níquel, podendo estes serem usados como indicadores da microestrutura esperada de determinado material, quando se conhece sua composição química. Além disso, a utilização do conceito de cromo e níquel equivalentes facilita no estudo e classificação dos efeitos de elementos de liga na microestrutura de aços inoxidáveis (ASM HANDBOOK, 1993).

O diagrama de Schaeffler relaciona os valores de cromo e níquel equivalentes com regiões de provável microestrutura, conforme mostrado na Figura 2. Para a relação de cromo e níquel equivalentes, podem ser utilizadas as Equações 1 e 2, respectivamente.

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + (1,5 * \%Si) + (0,5 * Nb) \quad (1)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + (30 * \%C) + (0,5 * \%Mn) \quad (2)$$

Figura 2 - Diagrama de Schaeffler.



Fonte: Adaptado de ASM Handbook vol. 6 (1993).

3.3. Aços Inoxidáveis Ferríticos

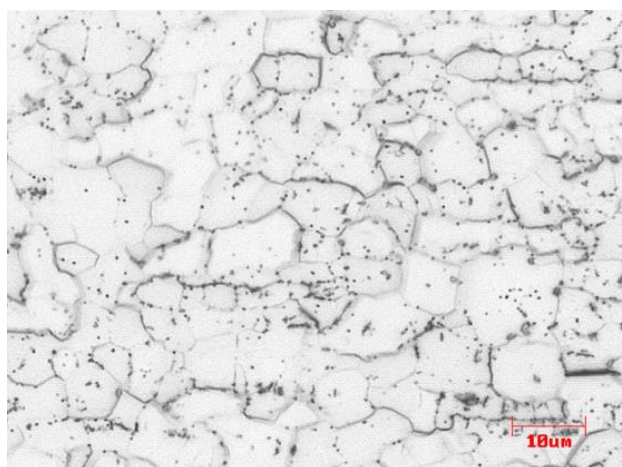
Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas à base de ferro com aproximadamente 12 a 30% em massa de cromo (PECKNER e BERNSTEIN, 1977). Seu nome se dá devido à predominância de ferrita em sua microestrutura à temperatura ambiente.

Essas ligas possuem boa resistência à corrosão sob tensão, corrosão por pites e corrosão galvânica. São utilizadas em diversas aplicações, principalmente nas que as propriedades de resistência à corrosão são mais valiosas que propriedades mecânicas como tenacidade e ductilidade. Classes com baixo teor de cromo (10,5 a 12,5% em massa) são usadas em aplicações como, por exemplo, o sistema de exaustão automotivo, em que a resistência à corrosão exigida é maior que a do aço carbono (LIBERATO, 2013).

Por apresentarem uma estrutura ferrítica, sua estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado (CCC). Em comparação aos aços inoxidáveis austeníticos, que apresentam estrutura cristalina cúbica de face centrada, os ferríticos apresentam um comportamento ferromagnético, até determinada temperatura crítica, o que os torna particularmente úteis para determinadas aplicações que necessitam de um aspecto magnético. Além disso, devido a seu menor coeficiente de expansão térmica, alinhado a sua maior condutividade térmica, há vantagem da utilização de aços inoxidáveis ferríticos em aplicações que necessitam de transferência de calor considerável (CHARLES, MITHIEUX e SANTACREU, 2008).

A Figura 3 mostra uma micrografia óptica da liga UNS S41003, onde se pode observar um exemplo de microestrutura de aços inoxidáveis ferríticos.

Figura 3 - Micrografia óptica do aço inoxidável ferrítico UNS S41003. Reagente de ataque: Villela.



Fonte: Hibino, 2011.

3.4. Aços Inoxidáveis Martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas Fe-Cr-C, com teores de cromo nominais em uma faixa de 10,5 a 18%, em massa, e de carbono até 1,2% em massa, possuindo capacidade de transformação de austenita para martensita para quase qualquer velocidade de resfriamento (*ASM HANDBOOK*, 2000).

A diferença microestrutural desses aços se dá, principalmente pela concentração de cromo, carbono e pelo tratamento térmico, ou velocidade de resfriamento. Para cada percentual de carbono, austenitizante, existe um percentual crítico de cromo, ferritizante, acima do qual não será possível a transformação martensítica durante a têmpera. Por exemplo, para um teor de carbono de 0,1 %C, o percentual crítico de cromo é 13 %Cr enquanto para um teor de 0,4 %C, esse percentual crítico cresce a 18% Cr (*SMITH*, 1993; *PEREIRA*, 2000).

Estes aços são conhecidos pela moderada resistência à corrosão, possuindo uma ampla faixa de resistência mecânica e custo relativamente baixo. São resistentes à erosão e à oxidação, até temperaturas próximas de 600°C (*WELDING HANDBOOK*, 1998).

Para a *ASM International* (2008), esse grupo de aços inoxidáveis é utilizado em aplicações que requerem boa resistência a tração, a deformação, e propriedades de resistência à fadiga, em combinação com resistência a corrosão.

Podem-se destacar diversas aplicações onde os aços inoxidáveis martensíticos são empregados, em uma ampla variedade de setores industriais. Alguns exemplos dessas aplicações são: Lâminas forjadas, turbinas e compressores, componentes de micrometros e outros instrumentos de medição, componentes industriais petroquímicos, componentes de indústria bélica, instrumentos de cutelaria e cirúrgicos, peças de indústrias aeronáuticas, como também de motores a jato, dentre outros (*CORREA*, 2014; *CHIAVERINNI*, 2005).

A Figura 4 mostra uma micrografia óptica da liga UNS S41000 onde se observa um exemplo de microestrutura de aços inoxidáveis martensíticos.

Figura 4 - Micrografia óptica do aço inoxidável martensítico UNS S41000. Reagente de ataque: Villela.



Fonte: Correa, 2014.

3.5. Aço Inoxidável UNS S41003

A liga UNS S41003 é uma liga com baixo carbono, com adições de cromo e níquel, que apresenta alta resistência mecânica e boa resistência em ambientes corrosivos e abrasivos, além de soldabilidade moderada. Além de suas propriedades vantajosas, apresenta um dos menores custos em relação a outros aços especiais. Dessa forma, mostra-se como uma alternativa adequada, podendo substituir aços amplamente utilizados com caráter estrutural, como aços carbono, galvanizados ou aluminizados (APERAM, 2015).

Embora possua vantagens em relação a aços mais comuns, podendo apresentar redução de espessura de até 50% para algumas aplicações, sua estrutura ferrítica e composição química torna esse material relativamente dúctil, quando comparado a outras ligas da mesma classificação. Essa ductilidade pode tornar essa liga inviável para determinadas aplicações que requeiram melhores propriedades de resistência mecânica e à abrasão. Dessa forma, buscaram-se alternativas para incorporação de melhores propriedades mecânicas às boas propriedades já existentes da liga UNS S41003 (APERAM, 2015?).

De Faria *et al.* (2020) avaliaram o efeito da fração volumétrica de martensita no comportamento mecânico da liga UNS S41003. Nesse estudo, foi concluído que apesar do baixo teor de carbono em sua composição, a liga UNS S41003 teve capacidade de formação de martensita através dos tratamentos térmicos realizados, com percentual volumétrico

otimizado de 57%, para o qual apresentou um aumento de dureza de 48% e resistência à tração de 20%.

3.6. Aço Inoxidável Endur 300

A liga Endur 300, recém-desenvolvida pela Aperam S.A. é uma liga baixo carbono, com adição dos elementos cromo e níquel, e que possui mesma composição química do UNS S41003. Seu principal ponto de destaque e diferencial está na união entre boas propriedades de resistência à corrosão e alta resistência mecânica, com dureza nominal de 300 HB. Isso se dá devido a sua microestrutura refinada e, predominantemente, martensítica, não apresentando detrimento a sua tenacidade, soldabilidade ou capacidade de conformação a frio (APERAM, 2015?).

3.7. Corrosão em Aços Inoxidáveis

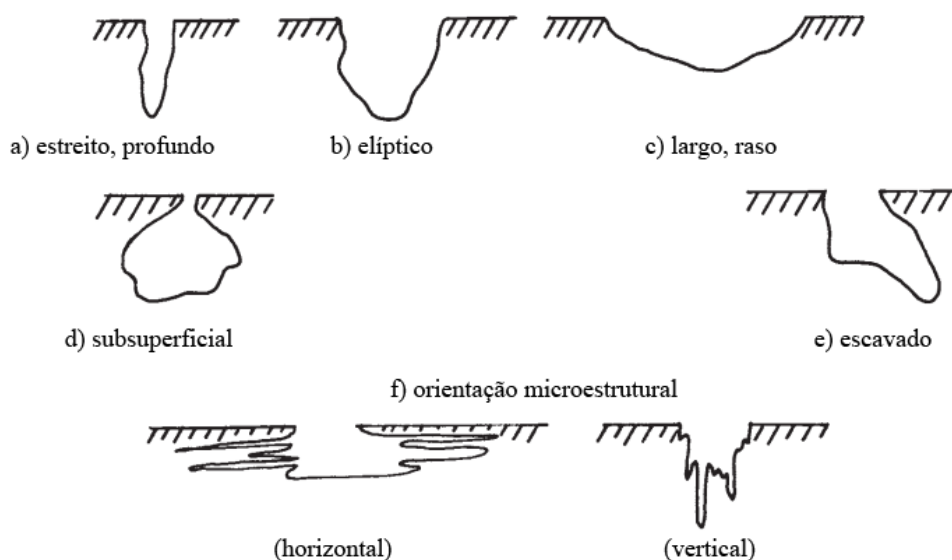
A classe de aços inoxidáveis, embora tenha essa nomenclatura, ainda é susceptível a processos de corrosão. O ataque corrosivo localizado, principalmente corrosão por pites, é algo amplamente visto no estudo desses tipos de liga (DASTGERDI *et al*, 2019). Segundo Schwenk (1963), as superfícies dos aços inoxidáveis podem ser observadas em três diferentes estados eletroquímicos: Ativo, passivo e transpassivo. Nos estados ativo e transpassivos observam-se processos de corrosão uniformes, onde toda a superfície é atacada sem localização preferencial. Já no estado passivo, onde há a formação do filme de proteção, o tipo de corrosão observado é do tipo localizado.

A Figura 5 esquematiza as diversas possíveis morfologias do ataque de corrosão localizado, por pites.

A resistência à corrosão desse tipo de liga está, de maneira geral, fortemente relacionada à estabilidade dos filmes passivos formados, que podem sofrer falhas principalmente na presença de íons cloreto (TZANEVA, 2013).

Frankel (2003) atribui o comportamento particularmente agressivo dos íons cloreto ao seu pequeno tamanho, o que por sua vez provoca um alto grau de difusividade, e à sua elevada eletronegatividade, permitindo assim a penetração através dos filmes passivos formados e eventual ataque localizado do material metálico.

Figura 5 - Variações de morfologia de corrosão por pites.



Fonte: Adaptado de ASTM G46-94, 2018.

De acordo com Burstein, Pistorius e Mattin (1993), o surgimento e crescimento de pites em aços inoxidáveis expostos a soluções com concentração de íons cloreto se dá em duas etapas distintas. O primeiro período engloba o surgimento de pites metaestáveis e apresenta um comportamento onde o valor de corrente do sistema cresce em aproximadamente o quadrado do tempo de vida do pite. O crescimento desses pites pode ser interrompido a qualquer momento, onde haverá a total repassivação da camada protetora. Já na segunda etapa, onde os pites são estáveis, a corrente cresce em relação à raiz quadrada do tempo de vida dos pites e o crescimento dos pites é efetivamente contínuo.

Diversos fatores podem influenciar na transição entre a etapa metaestável e de estabilidade dos pites, como temperatura, concentração de íons cloreto, potencial do sistema ou pH do meio.

3.8. Influência do pH na Corrosão de Ligas Metálicas

Para muitos sistemas, a taxa de corrosão observada é controlada pela difusão de espécies químicas disponíveis no meio para a interface metal-meio. Para sistemas em meio ácido, a difusão de íons H^+ pode ser o fator determinante.

Sabe-se que o pH é pode ser definido como o logaritmo do inverso da concentração de íons H^+ em determinada solução e, portanto, pode ser relacionado com a capacidade de fornecimento de íons H^+ a um sistema eletrolítico. Dessa forma, o que se

observa geralmente, é que com a diminuição do pH de um meio agressivo, os processos de corrosão tendem a serem ainda mais acentuados.

Segundo Tazneva (2013), o pH do meio é um dos mais importantes fatores quanto à resistência a corrosão de inoxidáveis e à estabilidade do filme passivo. Há uma relação clara entre a medida de acidez do ambiente e os processos catódicos de redução do íon hidrogênio como também com cinética de reações anódica, devido às alterações de solubilidade dos produtos de corrosão e suas propriedades observadas.

Leckie (1967) estudou o efeito do pH do meio na passivação espontânea de ligas de aço inoxidável. Foi observado que relacionando o pH com a corrente crítica necessária para atingir-se a comportamento passivo das ligas estudadas foi possível inferir um valor crítico de pH para cada liga, abaixo do qual não era possível observar o comportamento passivo. Outros autores apresentaram resultados onde também se pode observar a presença de um valor crítico de pH, abaixo do qual a cinética dos processos corrosivos aumenta drasticamente (ZHAO e ZUO, 2002; HA, *et al.*, 2012).

Wu *et al* (2017) estudaram o efeito do pH na resistência a corrosão do aço inoxidável duplex UNS S32205 em solução de NaCl. Foi observado que, com a diminuição do pH de 7,5 para 3,0, a resistência à corrosão por pites e a resistência do filme passivo foram prejudicadas. Além disso, a abundância de íons H^+ no meio resultou na evolução de hidrogênio como reação catódica de forma extremamente acentuada.

Nishimura e Maeda (2004) mostraram em seus estudos com aços inoxidáveis em meios ácidos que, através de ensaios de tração mediante presença de um meio agressivo é possível obter informações sobre um valor crítico de pH em relação à predominância de fragilização por corrosão sob tensão. Isto se dá devido ao crescimento de trincas quando há a influência combinada de tensões não cíclicas e um meio agressivo (ALYOUSIF E NISHIMURA, 2007; SIERADZKI E NEWMAN, 1987).

Malik *et al.* (1992) estudaram o comportamento eletroquímico do aço inoxidável austenítico AISI 316L em meios aquosos com presença de íons cloreto e variação do valor de pH entre 9,0 e 4,0. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que, em soluções mais ácidas, foram observados pites de profundidade máxima maiores, diretamente proporcionais à concentração de íons cloreto na solução, em relação a soluções mais próximas do pH neutro.

Pessu, Barker e Neville (2015) avaliaram a influência do pH na corrosão localizada de aço carbono em soluções NaCl saturadas com CO₂. Eles mostraram que com o aumento do pH e menor concentração de íons H⁺, a taxa de corrosão na superfícies das amostras utilizadas diminuía. Além disso, os autores concluíram que o pH do meio influenciou nos produtos de corrosão formados, sendo observados diferentes formas de FeCO₃.

Loto (2017) avaliou a influência do pH na resistência a corrosão dos aços inoxidáveis S32101 e 410, de classificação duplex e martensítica, respectivamente. Foram realizados ensaios utilizando soluções de ácido clorídrico com variação de concentração entre 1 e 6 M. Foi observado que, com a diminuição do pH, de 0 para -0,78, houve um aumento na taxa de corrosão para ambas as ligas. Esse efeito foi mais significativo para a liga martensítica, que passou de 1,46 a 19,84 mm/ano, o que foi atrelado ao menor teor de cromo em sua composição e, conseqüentemente, um desempenho inferior do filme protetor formado.

Desta forma, observa-se que o estudo da influencia do pH do meio tem sido amplamente avaliado na literatura, se mostrando influente em diversos aspectos de diferentes processos corrosivos para diferentes ligas dos aços inoxidáveis.

3.9. Ensaio Eletroquímicos

3.9.1. Potencial de Circuito Aberto

O potencial de circuito aberto (OCP) pode ser definido como o potencial de um material em uma solução aquosa onde não há nenhuma indução de corrente ou potencial no sistema. Esse potencial, que geralmente tem o mesmo valor do potencial de corrosão E_{corr} , está em função da reatividade inerente do metal, como também do poder de oxidação da solução. Pode-se analisar o valor de OCP como um parâmetro que indica a tendência termodinâmica a reações de oxidação em um meio agressivo (JIMENEZ *et al*, 2009).

O monitoramento do OCP é uma das análises mais simples na eletroquímica, porém, necessita de um eletrodo de referência estável para assegurar que quaisquer mudanças deste potencial com o passar do tempo esteja atribuído somente a eventos que se dão na interface metal-solução.

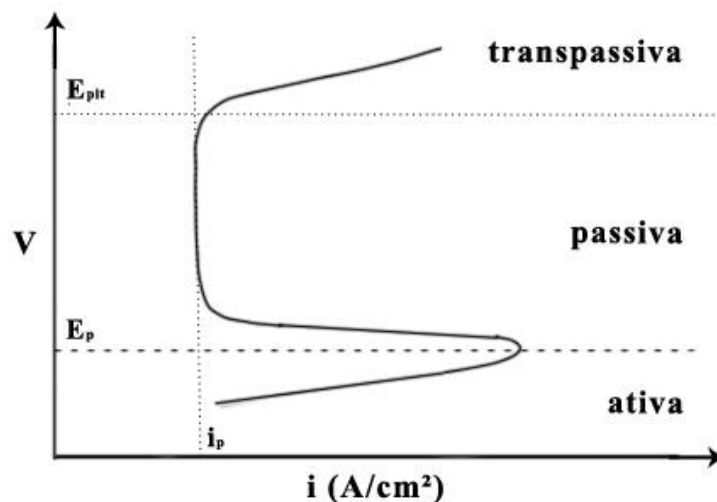
3.9.2. Polarização Potenciodinâmica

Polarização pode ser definida como o deslocamento do potencial de equilíbrio de um sistema. Sobrepotencial é o nome que se dá ao grau desse deslocamento, que pode ser anódico, para valores mais positivos que o potencial de equilíbrio, ou catódico, para valores mais negativos (JONES, 1992).

Na voltametria linear, o potencial aplicado varia, dentro de um limite estabelecido, a velocidade constante, em uma taxa previamente programada de alguns milivolts por segundo de ensaio. O parâmetro de taxa de varredura tem primordial importância, e em geral, deve ser mantido o mais baixo quanto for possível para garantir medidas do sistema em um estado de equilíbrio (HIROMOTO, 2019).

A Figura 6 mostra um esquema de curva de voltametria linear anódica para um material com caráter passivante. A partir das curvas de polarização podem-se estabelecer alguns valores críticos de potencial e densidade de corrente, que fornecem informações acerca do comportamento eletroquímico do material em estudo. Alguns desses elementos críticos são: o potencial de passivação, E_p , que delimita a transição entre as regiões ativo-passiva; o potencial de pite, E_{pit} , no qual ocorre um aumento brusco e significativo de valores de densidade de corrente em potenciais elevados, o que muitas vezes representa a quebra ou falha do filme protetor formado sobre a superfície do material; e a densidade de corrente de passivação, valor mínimo de densidade de corrente observado na região passiva,.

Figura 6 - Exemplo de curva de voltametria linear com principais regiões.

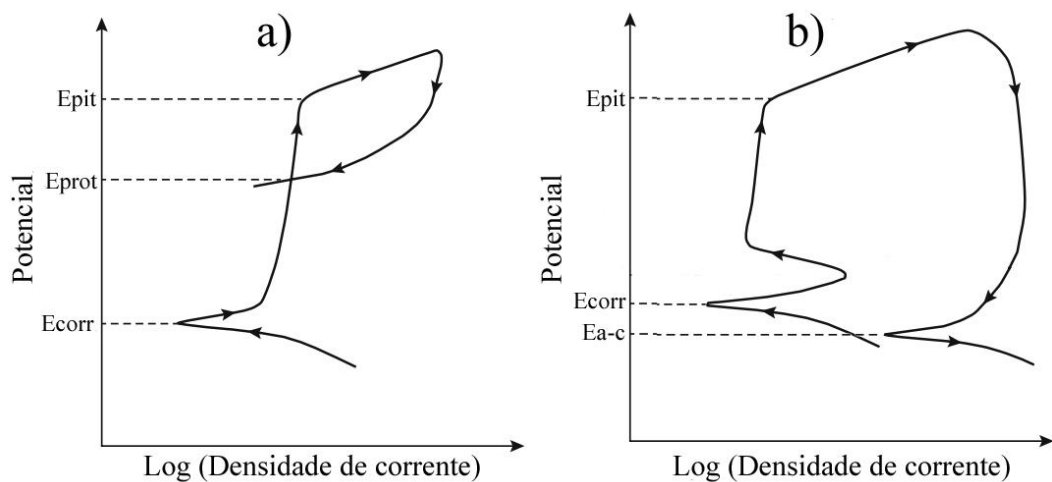


Fonte: Adaptado de Jones, 1992.

Além da voltametria linear, há também a voltametria cíclica, ou polarização cíclica, que ocorre inicialmente da mesma forma que a linear, mas com a particularidade de percorrer a variação de potencial no sentido inverso após cada varredura, fazendo essa inversão de sentido em um potencial pré-determinado chamado de potencial de vértice, E_v . Através da diferença das curvas obtidas, esse ensaio permite obter informações sobre o grau de suscetibilidade à corrosão localizada, como corrosão por pites (ESMAILZADEH, ALIOFKHAZRAEI, e SARLAK, 2018).

De acordo com a norma ASTM G61 (2018), duas situações podem ocorrer acerca da curva de polarização cíclica, em relação à histerese presente. Durante a varredura reversa, a curva obtida pode interceptar a curva da varredura inicial em um valor de potencial mais nobre que o potencial de corrosão, E_{corr} , ou, a interseção das curvas ocorre em potenciais menos nobres. Para a primeira situação, o potencial de interseção pode ser denominado como potencial de repassivação ou potencial de proteção, E_{prot} (ASTM F2129-19a, 2019; JONES, 1992). A Figura 7 esquematiza as duas possíveis situações em relação a histerese apresentada pela curva de polarização cíclica.

Figura 7 - Esquema das possíveis morfologias de curvas de polarização cíclica. a) Presença de Potencial de Proteção; b) Sem Potencial de Proteção.



Fonte: Adaptado de Esmailzadeh, Aliofkhazraei, e Sarlak, 2018.

Outro importante parâmetro geralmente considerado quando se tratando de curvas de polarização cíclica é o potencial de transição anódica-catódica na varredura reversa, E_{a-c} , potencial no qual os valores de densidade de corrente medidos se aproximam de zero durante a varredura reversa. Tendo influência sobre a estabilidade do filme passivo formado, valores de E_{a-c} mais distantes do potencial de vértice, E_v , podem ser indicativos de uma maior

resistência à corrosão (ESMAILZADEH, ALIOFKHAZRAEI, E SARLAK, 2018; COTOLAN *et al.*, 2014; SUN e CHEN, 2020).

Para um sistema controlado por troca de cargas, a relação entre o sobrepotencial η e a densidade de corrente i é dado pela equação de Butler-Volmer (Equação 3).

$$i = i_{corr} * \left(e^{2,303 \frac{\eta}{B_a}} - e^{-2,303 \frac{\eta}{B_c}} \right) \quad (3)$$

Onde i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão; B_a e B_c são os coeficientes angulares das retas de Tafel do ramo anódico e catódico respectivamente. Para valores significativos de sobrepotencial, anódicos ou catódicos, a equação de Butler-Volmer pode ser simplificada resultando nas equações de Tafel anódica e catódica mostradas a seguir (Equações 4 e 5).

$$\eta = B_a * \log \left(\frac{i}{i_{corr}} \right) \quad (4)$$

$$\eta = -B_c * \log \left(\frac{i}{i_{corr}} \right) \quad (5)$$

Percebe-se que as Equações 4 e 5 estabelecem uma relação linear entre o sobrepotencial e o logaritmo da corrente. Além disso, realizando a extrapolação do sobrepotencial para zero, o valor de densidade decorrente deve ser igual ao da densidade de corrente de corrosão, sendo possível assim obtê-lo.

A partir do valor de i_{corr} , pode-se calcular ainda uma estimativa para a taxa de corrosão nas condições analisadas. De acordo com a lei de Faraday, há uma relação linear entre a taxa de dissolução do material e a densidade de corrente de corrosão. Essa relação é mostrada na Equação 6.

$$Taxa\ de\ Corros\ ão = K * \frac{M * i_{corr}}{nF\rho A} \quad (6)$$

Onde K é o coeficiente de conversão de unidades (3,17 E-9 para mm/ano); M é massa molar do material; n é o numero de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday; ρ é a densidade do material; e A a área exposta.

A obtenção dos valores de i_{corr} , e da taxa de corrosão através das equações apresentadas nessa seção, é comumente realizada e o método é conhecido como análise de Tafel.

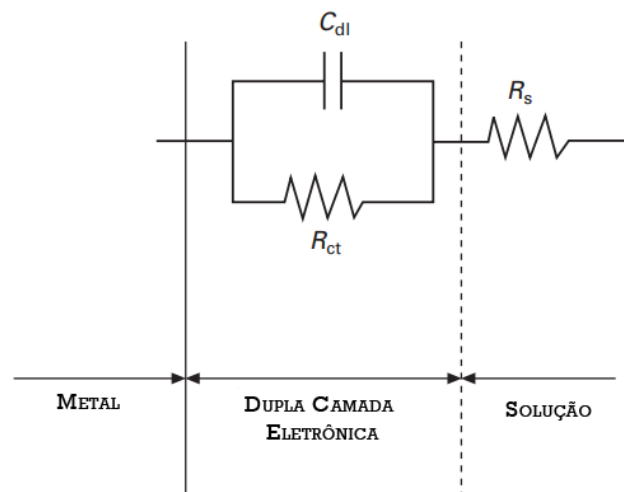
3.9.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) são realizados através da imposição de um potencial que se alterna, dentro de uma pequena amplitude, sobre um potencial definido. A frequência de variação do potencial percorre uma região ampla de valores que estão, tipicamente na faixa de 1 MHz até 1 mHz. Devido à amplitude de variação ser tão baixa, a perturbação do sistema é insignificante, o que permite medidas contínuas *in situ* (HIROMOTO, 2019).

O sistema de corrosão em questão pode então ser simulado como um circuito elétrico equivalente. A depender das particularidades de cada sistema, o circuito equivalente é alterado para melhor acomodar os resultados e melhorar a confiabilidade da simulação. A Figura 8 ilustra um exemplo de circuito elétrico equivalente para um sistema de corrosão simples.

A partir do circuito equivalente, é possível calcular a impedância, que pode ser separada em uma parcela real (Z_{Re}), e uma parcela imaginária (Z_{Im}). Com a obtenção do gráfico Z_{Re} vs Z_{Im} , é possível inferir informações como resistência à polarização, que está relacionada à resistência à corrosão do material, poderá ser obtida (HIROMOTO, 2019).

Figura 8 - Circuito elétrico equivalente para um sistema de corrosão. (R_s = Resistência da solução; R_{ct} = Resistência a troca de carga; C_{dl} = Capacitância da dupla camada).



Fonte: Adaptado de Hiromoto, 2019.

3.9.4. *Cronoamperometria*

A técnica de cronoamperometria consiste no monitoramento ao longo do tempo da corrente ou densidade de corrente em um sistema eletroquímico quando a este é aplicado um potencial de escolha. Ela é utilizada usualmente no estudo de processos que ocorrem na interface metal-solução, pois, a partir do formato da curva densidade de corrente versus tempo resultante, podem-se inferir informações sobre processos de passivação ou corrosão localizada, por exemplo (VON WANDRUSKA, ORCHAD E GREEFF, 1985).

De acordo com Pereira (2019) a densidade de corrente mensurada monitorada nos ensaios de cronoamperometria, resultando num diagrama chamado de transiente de corrente, pode ser denominada de corrente faradáica, pois obedece a lei de Faraday, e está relacionada à mudanças no estado de oxidação de espécies eletroativas.

4. MATERIAIS

A Tabela 1 apresenta a composição química da liga UNS S41003, e consequentemente da liga Endur 300, conforme especificações do fornecedor.

Tabela 1 - Composição química da liga UNS S41003.

Elemento	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	N	Fe
%(m/m)	0,03	1,50	1,00	10,5 – 12,5	1,00	0,04	0,015	0,03	bal.

Fonte: Aperam, 2015.

As composições químicas das ligas utilizadas neste trabalho foram aferidas utilizando um analisador portátil por XRF para metais e ligas, e os valores obtidos são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química das ligas UNS S41003 e Endur 300 aferidas por XRF.

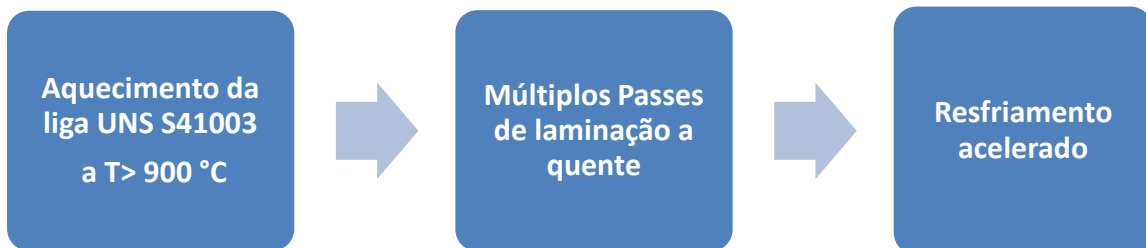
	Elemento	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	W	Fe
UNS S41003	%(m/m)	0,517	0,727	10,90	0,376	0,064	0,014	0,054	bal.
Endur300	%(m/m)	0,576	0,672	10,99	0,398	0,092	<0,010	0,073	bal.

Fonte: Elaborado pelo autor

Conforme esperado, os valores obtidos foram bastante semelhantes entre os dois materiais, com variação observada provavelmente devido a heterogeneidades intrínsecas oriundas do processamento das ligas. O teor de cromo, embora relativamente baixo, se comparados a outras ligas pertencentes aos aços inoxidáveis, ainda se encontra acima do limiar inferior de classificação desses materiais.

A microestrutura martensítica apresentada pela liga Endur 300 é obtida através da aplicação de um tratamento termomecânico tendo como base a liga UNS S41003. Esse processo se dá, inicialmente, pelo aquecimento a 1°C/s até uma temperatura acima de 927 °C, a qual foi observada como a temperatura final de formação de austenita para esse material. Em seguida a liga é sujeita a vários passos de laminação e é então rapidamente resfriada, resultando em sua microestrutura final. A Figura 9 mostra as etapas desse processamento.

Figura 9 - Diagrama do processo de obtenção da liga Endur 300.



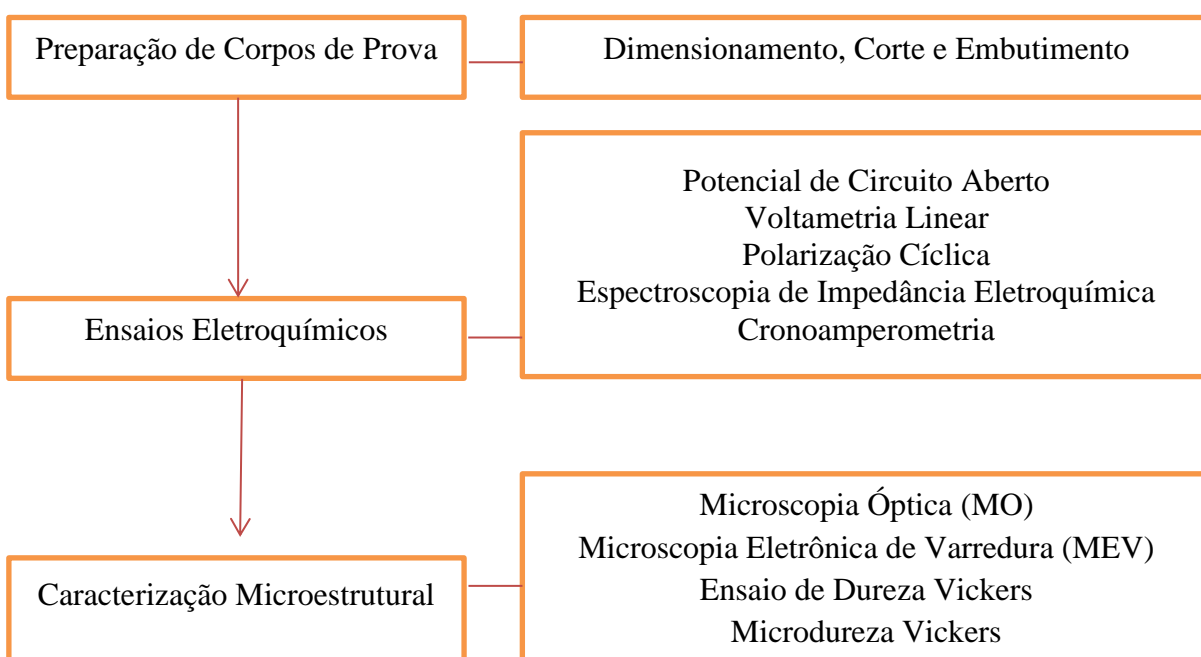
Fonte: Elaborado pelo autor

As ligas metálicas foram fornecidas pela empresa Aperam S.A. na forma de placas, com dimensões de 300 mm x 250 mm x 4,85 mm para a liga UNS S41003 e 350 mm x 200 mm x 4,75 mm para a liga Endur 300. Devido à dimensão das placas, realizou-se um corte inicial utilizando a máquina de corte do tipo serra fita, do Laboratório de Pesquisa e Tecnologia de Soldagem da Universidade Federal do Ceará a fim de se obter as peças com dimensão suficiente para a operação de corte posterior, utilizando a máquina *cut-off* do Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFC. Dessa forma, foram obtidas amostras para os ensaios eletroquímicos com aproximadamente 10 mm x 10 mm e espessura de 4,85 mm e 4,75 mm para as liga UNS S41003 e Endur 300, respectivamente.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia para a realização do trabalho foi dividida nas seguintes etapas: 1 - Preparação dos corpos de prova; 2 - Realização de ensaios eletroquímicos; 3 - Caracterização microestrutural. A etapa 1 foi realizada no Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem (LPTS) e no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC), da Universidade Federal do Ceará (UFC). As etapas 2 e 3 foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da Universidade Federal do Ceará. A Figura 10 apresenta o fluxograma de análises propostas para a execução do presente trabalho.

Figura 10 - Fluxograma de etapas e ensaios realizados na execução do presente trabalho.



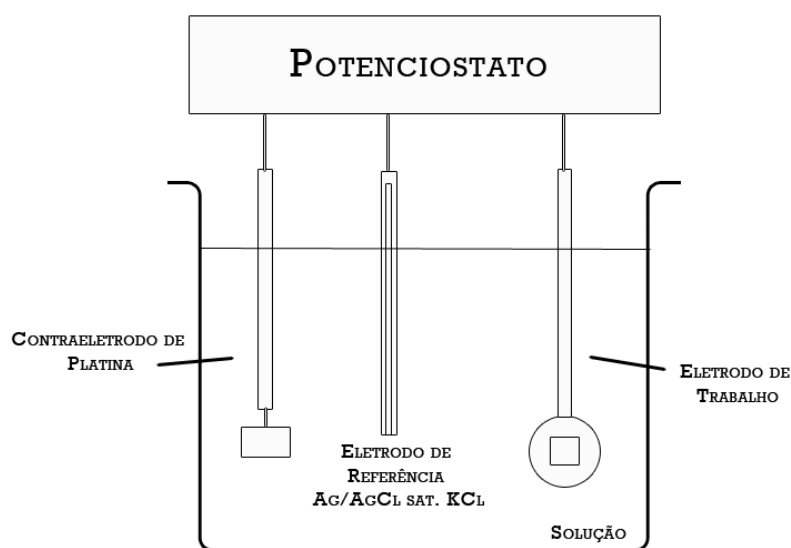
Fonte: Elaborado pelo autor

5.1. Técnicas de Análise Eletroquímica

Para os ensaios eletroquímicos foi utilizado um potenciostato/galvanostato, de especificação PGSTAT30 (Autolab, Metrohm-Eco Chemie), do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) da UFC, juntamente com o software Nova 2.1.

Os ensaios foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica comum de 3 eletrodos: Eletrodo de trabalho (Ligas UNS S41003 e Endur 300), contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl sat. KCl, conforme esquematizado na Figura 11. Todos os ensaios eletroquímicos já realizados foram feitos em triplicata para comprovar a reprodutibilidade dos resultados.

Figura 11 - Esquema de célula eletroquímica de três eletrodos utilizada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação ao eletrólito, foram utilizados três meios aquosos, descritos abaixo na Tabela 3. Todos os ajustes de pH foram realizados utilizando solução HCl 1 M e medidos utilizando o medidor de pH 914 pH/Condutivímetro (Metrohm).

Tabela 3 - Eletrólitos utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho.

Eletrólito	Solução	pH
1	NaCl 500 ppm	5,8
2	NaCl 500 ppm + HCl	4,0
3	NaCl 500 ppm + HCl	2,0

Fonte: Elaborado pelo autor

A preparação das amostras para ensaios eletroquímicos se deu inicialmente pelo acoplamento a fios de cobre para fornecer o contato elétrico, seguido de embutimento a frio em resina epóxi, permanecendo em cura por 1 dia. Antes da realização dos ensaios as amostras foram lixadas com lixas de granulometria de 220 a 1200, lavadas e em seguida secadas a ar quente. Foram obtidas assim amostras para ambas as ligas metálicas utilizadas com área total exposta em torno de 60 mm².

5.1.1. Potencial de Circuito Aberto

O monitoramento de OCP precedeu todas as técnicas eletroquímicas envolvidas na execução do presente trabalho, sendo realizado com duração de 3600 segundos, com aferição de potencial a cada 0,1 segundo e registro de média a cada 5 aferições.

5.1.2. Voltametria Linear e Cíclica

Voltametrias lineares foram realizadas após monitoramento de OCP, a temperatura ambiente (25°C), realizando uma varredura de potencial, a uma velocidade de 1 mVs⁻¹ de forma contínua e ascendente do potencial, a partir de -0,25 V, em relação ao OCP e finalizando no potencial 1,0 V, novamente em relação ao OCP. Gráficos de Log densidade de corrente versus Potencial foram construídos e, por meio de análise de Tafel, foi calculada a densidade de corrente de corrosão, como também o potencial de corrosão para as amostras em cada condição. Utilizando ainda a área exposta, densidade do material e densidade de corrente de corrosão, calculou-se a taxa de corrosão em milímetros por ano através por meio da análise de Tafel utilizando as Equações 4, 5 e 6.

Foram realizadas também polarizações potenciodinâmicas cíclicas, com varredura do potencial a uma velocidade de 1 mVs⁻¹ com vértice superior de 1 V e vértice inferior de -0,25 V, ambos em relação ao OCP. Cada amostra foi sujeita a 1 ciclo de varredura de potencial.

Após as voltametrias lineares, as amostras foram lavadas com água destilada, secadas a ar quente e analisadas por microscopia óptica e eletrônica, a fim de investigar o modo e extensão do ataque corrosivo. Para melhor identificação em relação à microscopia óptica, as superfícies foram fotografadas também antes dos ensaios de polarização.

5.1.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizados no potencial de circuito aberto após uma hora de seu monitoramento e estabilização. As frequências utilizadas nos ensaios se deram entre 40 kHz e 0,01 Hz, com uma amplitude de 0,01 V e com taxa de leitura de 5 pontos por década. Após os ensaios, gráficos de Nyquist foram construídos, a partir dos quais foi possível obter informações sobre a resistência a polarização de cada amostra. Diagramas de Bode de módulo de impedância e de ângulo de fase também foram construídos a partir dos resultados desse ensaio. Por meio da

simulação do sistema como um circuito elétrico, foi possível também obter informações mais detalhadas sobre processos individuais em cada condição de análise.

5.1.4. Cronoamperometria

Nos testes de cronoamperometria as amostras foram primeiramente polarizadas a 0,1 V para os eletrólitos com pH 5,8 e pH 4,0, e -0,2 V para o eletrólito com pH 2,0. A partir das curvas de voltametria linear obtidas foi observado que, para esses valores de potencial, as amostras encontram-se a cerca de 0,2 V de sobrepotencial, estando em uma condição de tendência a passivação. Em seguida, o fluxo de corrente foi monitorado e gráficos de log densidade de corrente versus tempo foram obtidos.

5.2. Caracterização Mecânica e Microestrutural

Para obter informações sobre o comportamento mecânico das ligas, além de corroborar as informações de microestrutura encontradas na literatura e observadas neste trabalho, as ligas em estudo foram submetidas a um ensaio de dureza Vickers (HV).

Para a caracterização microestrutural, foram obtidas amostras de ambas as ligas com aproximadamente 1 cm² de área superficial que foram, em seguida, embutidas a quente em baquelite no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da UFC.

Após embutimento as amostras seguiram para o lixamento, que se deu utilizando lixas d'água com as seguintes granulometrias: 220, 320, 400, 600 e 1200. Em seguida as amostras foram polidas, utilizando panos de polimento e pastas de diamante para polimento da marca AROTEC, com granulometrias de 6 µm e 3 µm. Para o ataque, foi escolhido o reagente Villela (1 g ácido pícrico, 5 ml ácido clorídrico, e 100 ml etanol), de acordo com a norma ASTM E407, de 2015, que estabelece uma série de disposições para ataques metalográficos em diferentes materiais. Por fim, observaram-se as superfícies atacadas das amostras utilizando-se um microscópio óptico de platina invertida de especificação Leica DMI 3000M do LPC (ASTM E407-07, 2015).

5.2.1. Dureza Vickers

O ensaio de dureza foi realizado através do método Vickers com medição de 12 pontos em cada peça, através de carga de 1kgf por 30 segundos, das quais os valores extremos foram descartados e os demais foram utilizados para o cálculo de média simples. A

preparação de amostras se deu de acordo com a norma ASTM E92 (2017). Os ensaios foram realizados no Instituto Federal do Ceará – IFCE, campus de Maracanaú.

Além da realização dos ensaios para as amostras na condição de como recebidas, os ensaios foram também realizados para ambas as ligas após 28 dias de imersão nos eletrólitos descritos na Tabela 3.

5.2.2. *Microdureza Vickers*

As microindentações de dureza foram realizadas utilizando carga de 100 gf por 10 segundos. Foram realizadas 12 medidas, das quais os valores extremos foram descartados. A preparação das amostras seguiu a norma ASTM E384 (2016).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Composição e Microestrutura

A partir dos teores de composição química encontrados para as ligas metálicas, apresentados na Tabela 2, é possível calcular os valores de cromo e níquel equivalentes para cada material, que por sua vez, podem ser utilizados como indicativo da microestrutura esperada para o material, através da consulta ao diagrama de Schaeffler (ASM HANDBOOK VOL. 6, 1993). Os teores de cromo e níquel equivalentes foram calculados para os materiais estudados a partir das Equações 1 e 2.

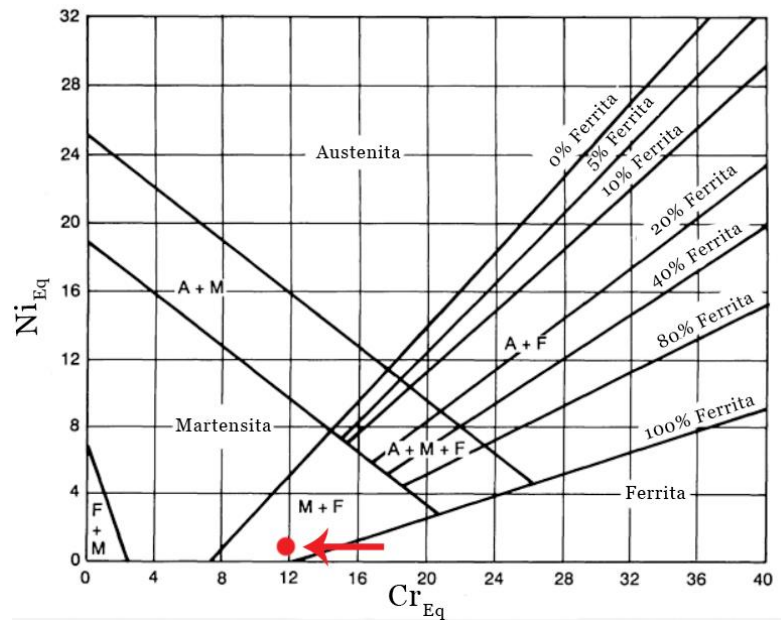
A Tabela 4 mostra os valores obtidos para as ligas estudadas. Esses valores, no diagrama de Schaeffler, encontram-se na região de Ferrita + Martensita, conforme pode ser observado na Figura 12. Essa microestrutura esperada está de acordo com as informações sobre as ligas metálicas utilizadas, visto que a liga UNS S41003 possui microestrutura predominantemente ferrítica, e a liga Endur 300 após tratamento, resultou em microestrutura majoritariamente martensítica.

Tabela 4 - Teores de Cromo e Níquel equivalentes (%m/m) calculados para as ligas em estudo.

	Cr_{eq}	Ni_{eq}
UNS S41003	11,9905	0,6345
Endur 300	11,9980	0,686

Fonte: Elaborado pelo autor

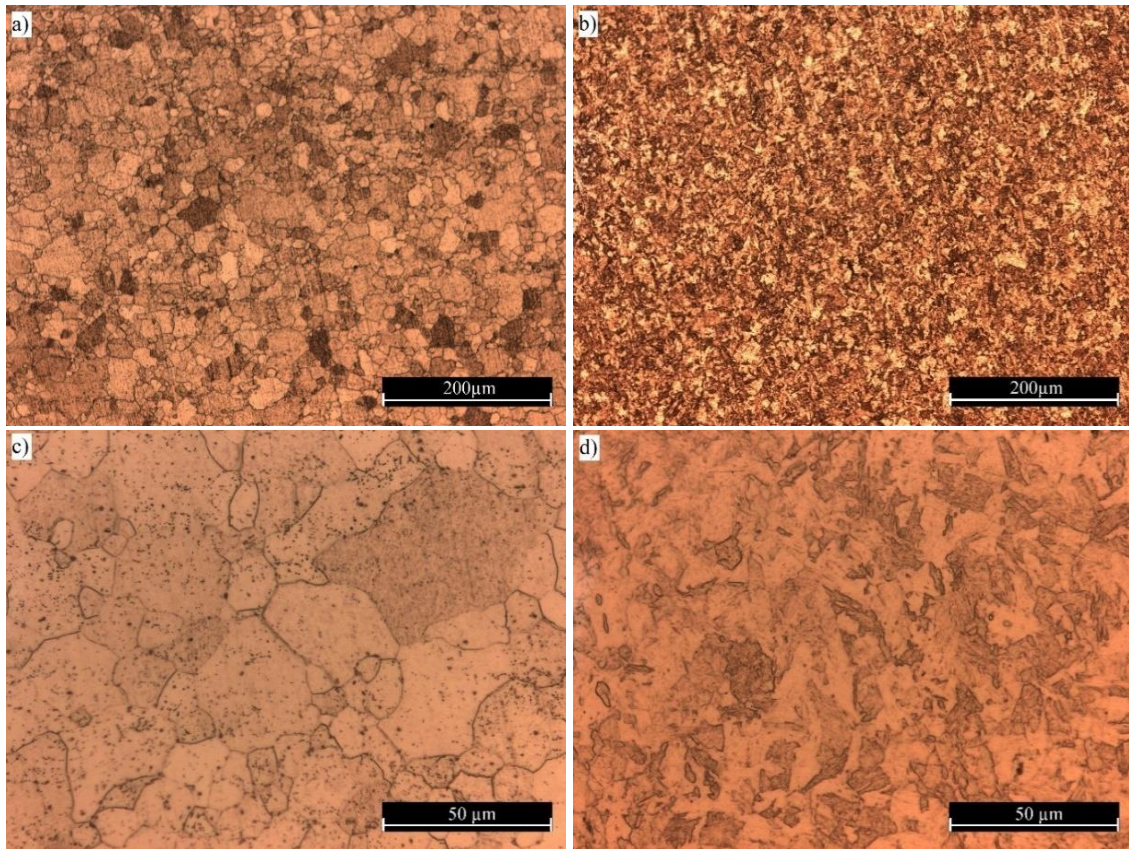
Figura 12 - Diagrama de Schaeffler com indicação da microestrutura esperada para as ligas em estudo.



Fonte: Adaptado de ASM Handbook vol. 6 (1993).

A Figura 13 mostra as micrografias ópticas das ligas UNS S41003 e Endur 300 após ataque químico para revelação de microestrutura, utilizando solução de Vilella por 6 minutos. As micrografias da liga UNS S41003 – Figuras 13-a e 13-c – mostram uma microestrutura de grãos maiores e com maior equiaxialidade, correspondentes de uma microestrutura ferrítica. A partir das micrografias pode-se observar que o reagente utilizado provocou um ataque preferencial nos contornos de grão e em inclusões presentes no interior dos grãos. As imagens obtidas para esta liga se assemelham a outras imagens encontradas para esse material na literatura (DE FARIA *et. al.*, 2020; SUNDQVIST e KAPLAN, 2018). Em contraste à liga UNS S41003, as micrografias obtidas para a liga Endur 300 – Figuras 13-b e 13-d – mostram uma microestrutura de grãos mais alongados e refinados. Pode-se observar que o reagente utilizado resultou em um ataque preferencial em algumas regiões, mais escuras nas imagens, deixando outras regiões - possivelmente grãos de ferrita remanescentes - não atacados.

Figura 13 - Micrografias óticas das ligas a) UNS S41003 – 200 x; b) Endur 300 – 200x; c) UNS S41003 1000x; d) Endur 300 – 1000x. Reagente de ataque – Villela.

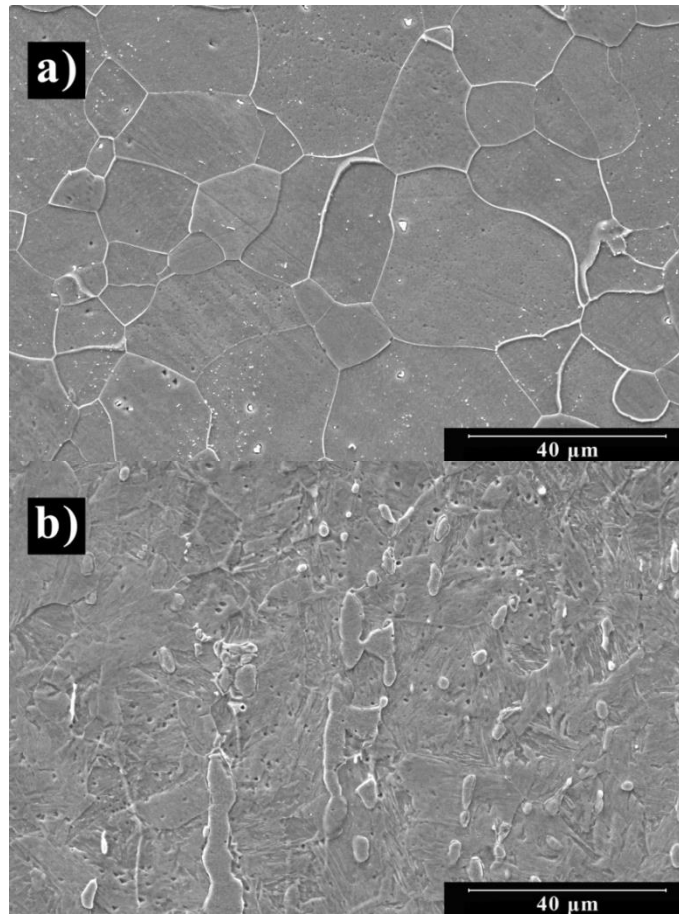


Fonte: Elaborado pelo autor

No trabalho de De Faria *et al.* (2020), micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas para amostras da liga UNS S41003 após terem passado por tratamento térmico de aquecimento acima da temperatura de austenização e subsequente resfriamento rápido.. A microestrutura resultante, posteriormente identificada como martensita, assemelha-se as micrografias encontradas para a liga Endur 300 no presente trabalho, apresentadas na Figura 14.

As micrografias obtidas, Figuras 13 e 14, mostram que o tratamento termomecânico utilizado para a obtenção da liga Endur 300 teve sucesso na modificação da microestrutura original da liga UNS S41003, o que resulta em mudanças de suas propriedades, em especial, mecânicas.

Figura 14 - Micrografias eletrônicas de varredura das ligas a) UNS S41003; b) Endur 300. Reagente de ataque – Villela.



Fonte: Elaborado pelo autor

6.2. Microdureza Vickers

As médias dos valores de microdureza Vickers obtidos para as ligas em estudo são mostradas na Tabela 5. Observa-se que para a liga Endur 300 houve um aumento expressivo de dureza em comparação à liga original UNS S41003. Esse aumento de aproximadamente 80,5% se dá devido às diferenças microestruturais apresentadas anteriormente e à presença esperada de martensita. Os valores de dureza encontrados para o Endur 300 foram de aproximadamente 300 HV.

Esses resultados são um indicativo do aprimoramento de propriedades mecânicas visados para a liga Endur 300, possibilitando assim, novas aplicações em situações requerem melhores propriedades mecânicas como resistência a abrasão.

Tabela 5 - Valores de microdureza Vickers obtidos para as ligas UNS S41003 e Endur 300, como recebidas.

	Média	Maior Valor	Menor Valor	Desvio Padrão
UNS S41003	174,00	180,00	167,00	3,87
Endur 300	314,00	329,00	287,00	11,82

Fonte: Elaborado pelo autor

6.3. Influência de Tempo de Imersão na Propriedade de Dureza

Além dos ensaios de microdureza, a dureza das amostras também foi avaliada nos diferentes eletrólitos utilizados. As Tabelas 6 a 9 mostram os valores de dureza obtidos para as ligas UNS S41003 e Endur 300 como recebidas e após 28 dias de imersão.

Tabela 6 - Valores de dureza Vickers obtidos para as ligas UNS S41003 e Endur 300 como recebidas.

	Média	Maior Valor	Menor Valor	Desvio Padrão
UNS S41003	188,75	198,00	182,50	6,21
Endur 300	313,51	328,60	299,00	11,96

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 7 - Valores de dureza Vickers obtidos para as ligas UNS S41003 e Endur 300 após 28 dias de imersão em solução NaCl 500 ppm pH 5,8.

	Média	Maior Valor	Menor Valor	Desvio Padrão
UNS S41003	164,96	167,6	157,50	6,73
Endur 300	302,01	304,30	297,2	7,05

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 8 - Valores de dureza Vickers obtidos para as ligas UNS S41003 e Endur 300 após 28 dias de imersão em solução NaCl 500 ppm pH 4,0.

	Média	Maior Valor	Menor Valor	Desvio Padrão
UNS S41003	170,23	170,80	163,20	7,96
Endur 300	310,84	316,70	298,20	11,54

Fonte: Elaborado pelo autor

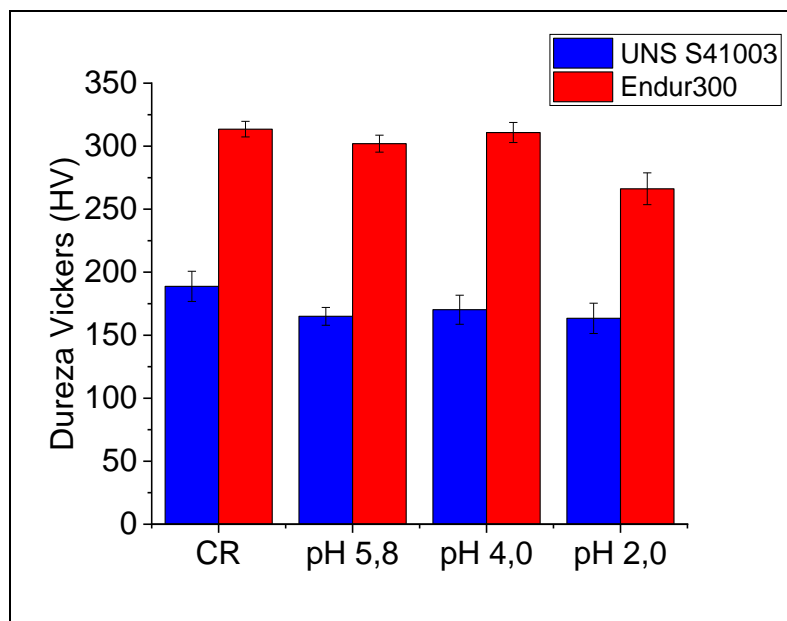
Tabela 9 - Valores de dureza Vickers obtidos para as ligas UNS S41003 e Endur 300 após 28 dias de imersão em solução NaCl 500 ppm pH 2,0.

	Média	Maior Valor	Menor Valor	Desvio Padrão
UNS S41003	163,41	172,00	149,70	12,65
Endur 300	266,20	278,90	254,10	12,03

Fonte: Elaborado pelo autor

Diferentes autores mostraram que a redução de dureza de materiais metálicos é comumente observada após exposição a ambientes agressivos, sendo mais significativa para ambientes com maior agressividade. A formação de produtos de corrosão como óxidos, que são menos densos que o metal base, como também a formação de pites em determinados materiais, são algumas causas apontadas para justificar a redução dessa propriedade (RAGAB, ALAWI e SOREIN, 1994; ALUVIHARA e PREMACHANDRA, 2019; ZOR, SONCU e ÇAPAN, 2009; OLOHUNDE *et. al.*, 2019; SAEFULOH *et. al.*, 2020). A Figura 15 mostra a variação das durezas calculadas para as ligas em estudo nas diferentes condições analisadas.

Figura 15 - Efeito do tempo de imersão na dureza das ligas UNS S41003 e Endur 300 em soluções NaCl 500 ppm com diferentes valores de pH. (CR – amostras como recebidas).



Fonte: Elaborado pelo autor

É possível observar, na Figura 15, que o aumento de dureza visto para a liga Endur 300 nos resultados de microdureza foi novamente observado, tanto para a condição de como recebidas, como após imersão. De maneira geral o aumento de dureza observado para a liga Endur 300 foi de 73,67 %.

Em relação à liga UNS S41003, observa-se que após 28 dias imersão, os valores de dureza calculados sofreram redução, e não tiveram influência significativa do pH do meio. Quanto à liga Endur 300, após 28 dias de imersão em soluções com pH mais elevado nas condições com pH de 5,8 e 4,0, a redução de dureza foi menos acentuada, mantendo-se estável em relação à condição de como recebida. Para solução com pH 2,0 entretanto, observou-se uma perda de dureza mais significativa, em torno de 14,7%.

A maior redução de dureza observada para a liga Endur 300 após exposição ao meio com pH 2,0 pode indicar um maior estado de degradação superficial das amostras, quando comparada à liga UNS S41003, que se manteve mais estável, em relação a dureza, para todos os eletrólitos utilizados.

6.4. Potencial de Circuito Aberto

A Tabela 10 mostra a média e desvio padrão dos valores dos potenciais de circuito aberto (OCP) obtidos para as ligas UNS S41003 e Endur 300 em soluções NaCl 500 ppm a diferentes valores de pH, após monitoramento de 3600 segundos. Para todas as situações, ambas as ligas demonstraram resultados semelhantes. A variação nos resultados mais expressiva se deu com o efeito do pH do meio. Pode-se observar que à medida que o pH diminui, os valores de potencial também diminuíram. Entre os eletrólitos com valor de pH 5,8 e 2,0 é possível perceber uma redução de aproximadamente 0,33 V para ambas as ligas.

Tabela 10 - Média dos valores de Potencial de circuito Aberto obtidos para as ligas UNS S41003 e Endur 300 em solução 500 ppm NaCl a diferentes valores de pH.

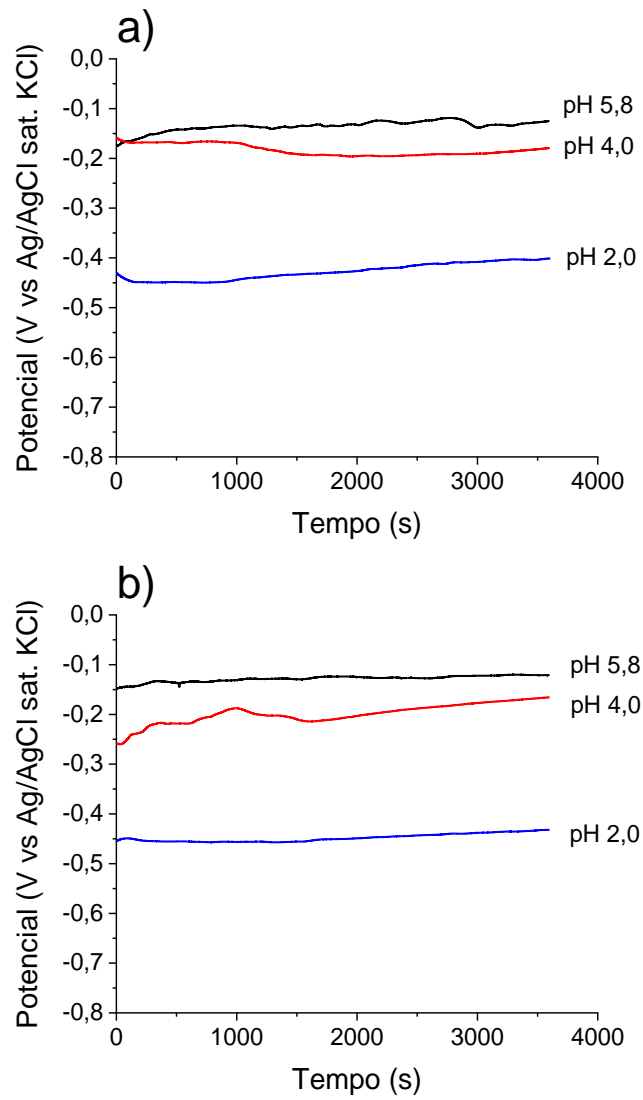
	pH 5,8	pH 4,0	pH 2,0
UNS S41003	-0,126 ±0,001	-0,179 ±0,017	-0,465 ±0,071
Endur300	-0,137 ±0,002	-0,176 ±0,010	-0,462 ±0,047

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 16 mostra a evolução dos potenciais de circuito aberto para as ligas UNS S41003 e Endur 300 e o efeito do pH do meio. Observa-se que para todas as situações o tempo de monitoramento foi suficiente para a estabilização do potencial.

O monitoramento de OCP é umas das técnicas de análise eletroquímica mais simples, resultando em um indicador das tendências termodinâmicas da ocorrência de reações de oxidação para um determinado par material/meio (JIMENEZ *et al.*, 2009; ROSEN e SILVERMAN, 1992). A redução dos valores de OCP com a diminuição do pH é usualmente observada na literatura, e indicam o efeito da disponibilidade de íons H⁺ nas reações de oxidação/redução do sistema, o que é esperado de uma solução mais agressiva (TZANEVA, 2013; JONES, 1992; LECKIE, 1968; LI *et al.*, 2014).

Figura 16 - Monitoramento de potencial de circuito aberto para as ligas a) UNS S41003 e b) Endur 300 em solução 500 ppm NaCl com diferentes valores de pH.

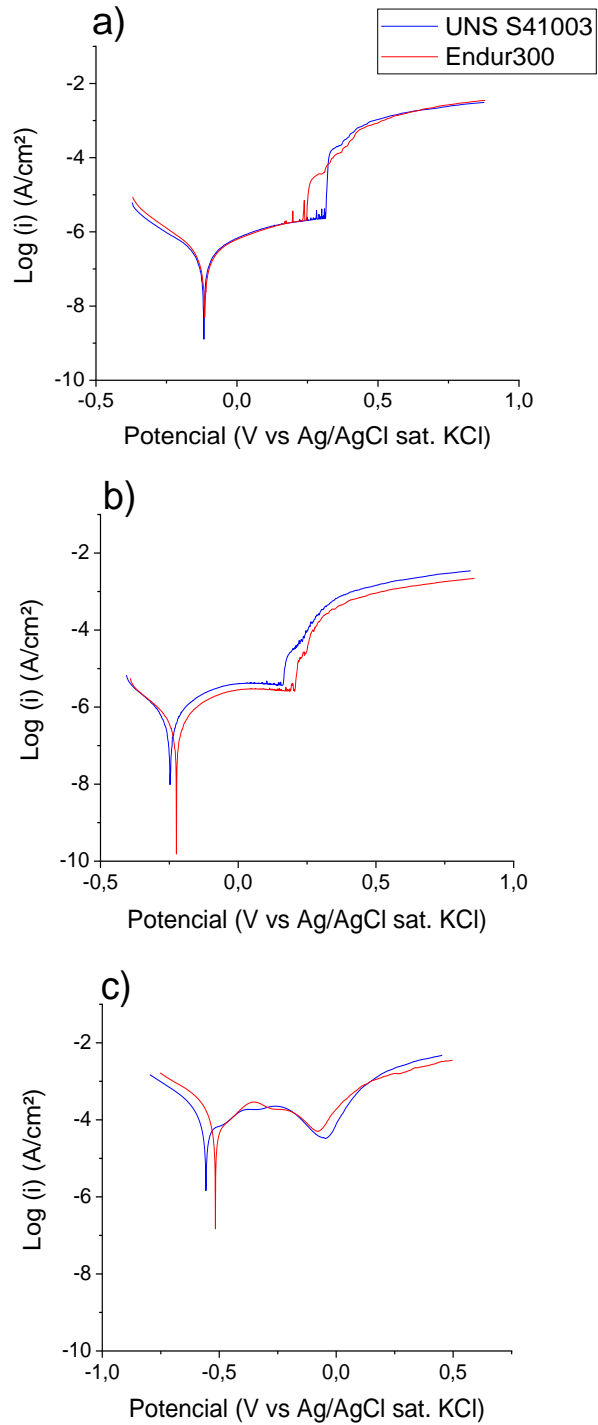


Fonte: Elaborado pelo autor

6.5. Voltametria Linear

As Figuras 17a-c mostram as curvas de polarização obtidas para as ligas UNS S41003 e Endur 300 em solução NaCl 500 ppm com valores de pH de 5,8; 4,0; e 2,0; respectivamente.

Figura 17 - Curvas de voltametria linear das ligas UNS S41003 e Endur 300 em solução 500 ppm NaCl com valores de pH de a) 5,8; b) 4,0; e c) 2,0.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a solução com pH 5,8 não houve diferença significativa entre as amostras, conforme pode-se observar na Figura 17-a. Um caráter de transição ativo-passivo pode ser observado, embora com a ausência de um potencial bem definido de transição ou um pico anódico. A região passiva pode ser observada, iniciando, em média, em 0,073 V e -0,066 V, para as ligas UNS S41003 e Endur 300, respectivamente. Um aumento significativo na densidade de corrente pode ser observado em potenciais mais anódicos, o que é, para a faixa de potencial observada, característico da quebra de filmes passivos e consequente transição de uma região passiva para região transpassiva. Esse fenômeno ocorreu a 0,287 V e 0,267 V, em média, para as ligas UNS S41003 e Endur 300, respectivamente. Embora a densidade de corrente não tenha se tornado totalmente estável para esse eletrólito, o posterior aumento de densidade de corrente - de quase 3 ordens de grandeza -, e as micrografias ópticas realizadas após o ensaio de polarização cíclicas, mostradas posteriormente na Figura 24, apontam para a formação de um filme passivo.

Devido à instabilidade da densidade de corrente na região passiva, os valores obtidos no potencial de 0,1 V foram escolhidos para representação da densidade de corrente de passivação para este eletrólito. Os resultados obtidos foram de 1,17 e 1,07 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, em média, para as ligas UNS S41003 e Endur 300, respectivamente. Observa-se novamente a proximidade entre os resultados das duas ligas metálicas observadas para este meio.

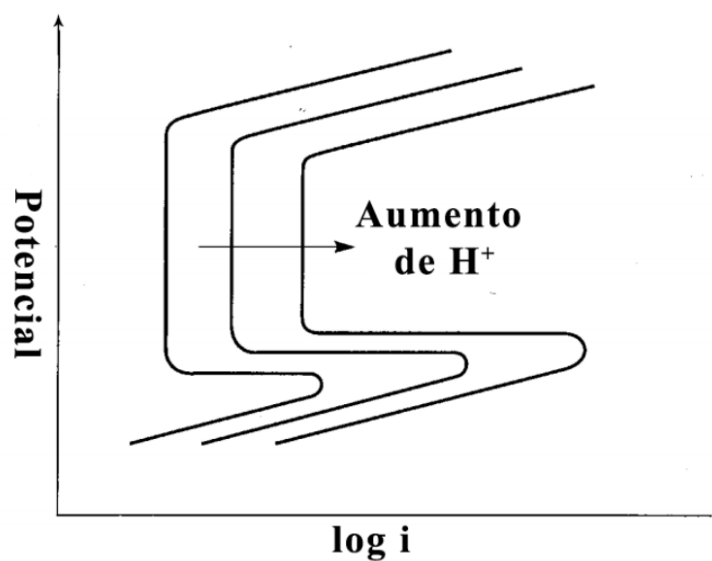
Para solução com pH 4,0, as curvas de voltametria linear continuaram a apresentar comportamento semelhante para as ligas estudadas. A morfologia das curvas obtidas mostrou regiões e comportamentos similares aos observados anteriormente para eletrólito com pH 5,8. A região de passivação foi novamente observada, iniciando nos potenciais de 0,098 e 0,091 V, para as ligas UNS S41003 e Endur, respectivamente, e com potencial de quebra de filme de 0,186 e 0,206 V para as ligas UNS S41003 e Endur, respectivamente. Para esse eletrólito, a região passiva apresentou maior estabilidade com densidade de corrente passiva de 3,81 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e 3,141 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para UNS S41003 e Endur 300. Apesar de apresentar maior estabilidade, é possível observar o aumento de densidade de corrente de passivação em comparação aos encontrados para o eletrólito com pH 5,8. Sendo um indicativo da maior velocidade de reações e maior intensidade de processos corrosivos para essa situação.

As curvas para solução com pH 2,0 – mostradas na Figura 17-c – mostram um comportamento um pouco diferente dos observados para valores de pH mais elevados. A transição ativo-passivo foi mais acentuada, com potencial de passivação facilmente

distinguido, sendo possível observar a existência de um pico anódico, a partir do qual a densidade de corrente decresce. Para esse eletrólito, a região passiva se estendeu entre -0,281 a 0,023 V para a liga UNS S41003, e entre -0,361 e -0,036 V para a liga Endur 300. A partir do pico anódico, a densidade de corrente decresce à medida que se aumenta o potencial chegando a um valor mínimo e rapidamente aumentando no potencial de quebra de filme. Esse valor mínimo de densidade de corrente na região passiva, chamado de densidade de corrente de passivação, foi em média de 25,72 e 46,41 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para as ligas UNS S41003 e Endur 300, respectivamente, muito maiores do que os observado anteriormente para soluções com pH mais elevado, mantendo a tendência observada da influência da disponibilidade de íons H^+ com a cinética das reações.

A presença mais significativa do pico anódico em soluções com pH mais baixos em curvas de polarização de ligas metálicas com capacidade de passivação pode facilmente ser encontradas em outros trabalhos na literatura (ROSEN e SILVERMAN, 1992; ELSNER e ROSSI, 1995; LIU e WU, 2007; WEGRELIUS, FALKENBERG, e OLEFJORD, 1999; CUI *et al*, 2019). Segundo Jones (1992), um dos efeitos do pH do meio nas curvas de polarização é o aumento da densidade de corrente crítica de passivação, conforme pode ser observado na Figura 18. Esse efeito pode ser explicado pelo aumento da velocidade de dissolução de produtos de corrosão formados, dificultando o processo de passivação suficiente para a redução da densidade de corrente.

Figura 18 - Efeitos do pH do meio nas curvas de polarização para materiais metálicos com caráter passivante.

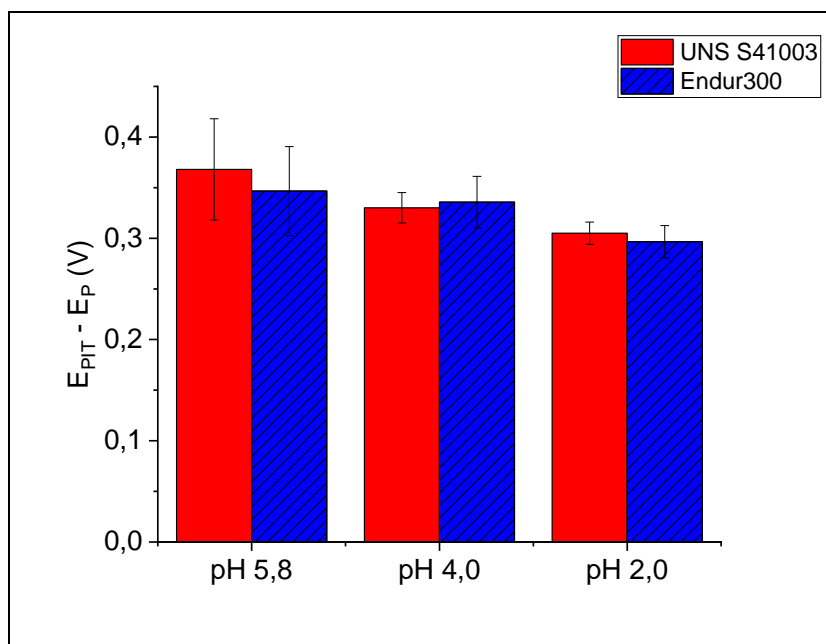


Fonte: Adaptado de Jones (1992).

Silva (2000) estudou o comportamento eletroquímico do cromo em meios contendo íons cloreto. Nas curvas de polarização obtidas foi observado que, para meios com valor de pH maior ou igual a 3,0, não havia a presença de picos anódicos, que foram observados nas curvas para os meios com pH 2,0, 1,0 e 0,5. Para essas situações de pH mais baixo, o maior valor de densidade de corrente máxima observado foi para a solução com pH 0,5. Esses resultados exemplificam o esquema apresentado na Figura 18. A presença do pico anódico em meio de acidez elevada foi atribuída pelo autor à ocorrência de dissolução ativa do cromo.

As curvas de polarização apresentadas na Figura 17 sugerem que o processo de passivação, presente em ambas as ligas, ocorre, para o eletrólito com pH 2,0, por ação simultânea e conflitante de processos de dissolução/precipitação de produtos de corrosão, o que resulta no surgimento do pico anódico. Com o deslocamento da curva para potenciais mais anódicos, a cinética de formação de produtos de corrosão se torna mais predominante e, a partir de um potencial crítico resulta na passivação do material. Já para os meios com pH 4,0 e 5,8, a cinética de dissolução dos produtos de corrosão não se mostra influente e a formação do filme passivo ocorre de forma direta, com a precipitação de produtos de corrosão (SILVA, 2000).

A Figura 19 mostra a extensão da região passiva para as ligas estudadas em solução com diferentes valores e pH. A extensão da região passiva foi calculada através da diferença entre os potenciais E_{pit} e E_p . Para os eletrólitos com pH 2,0, o potencial E_p foi considerado como o potencial no qual o pico anódico observado atingiu seu máximo. Nos eletrólitos com pH mais elevado (pH 4,0 e 5,8) o E_p foi considerado como o potencial onde a estabilização da densidade de corrente é considerável, a aproximadamente 50 mV do E_{corr} . Pode-se observar que, com a diminuição do pH, há uma tendência de redução da extensão da região passiva, o que é um indicativo de uma redução na resistência à corrosão para um determinado material. Pode-se justificar essa redução devido ao aumento de íons cloreto no eletrólito, tendo em vista a utilização de ácido clorídrico para ajuste de pH. A ação de íons cloreto é considerada um dos principais mecanismos de quebra de filme passivo nos aços inoxidáveis (GALVELE, 1981; LI *et al.*, 2015; PRAWOTO, IBRAHIM, e NIK, 2019).

Figura 19 - Efeito do pH do meio na extensão da região passiva para as ligas UNS S41003 e Endur 300.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As Tabelas 11 e 12 mostram os valores calculados de densidade de corrente de corrosão, taxa de corrosão e coeficientes de Tafel, utilizando as equações de Tafel, Equações 4 e 5, mostradas anteriormente, na seção 3.9.2. Para todos os eletrólitos, a variação de resultados entre as ligas metálicas utilizadas foi insignificante, apresentando valores na mesma ordem de grandeza, o que está de acordo com os outros resultados obtidos.

Tabela 11 - Média dos valores de Densidade de Corrente de Corrosão, Taxa de Corrosão, e Coeficientes de Tafel para a liga UNS S41003 em solução 500 ppm NaCl a diferentes valores de pH.

pH	Densidade de Corrente (A/cm ²)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	β _a (mV/dec.)	β _c (mV/dec.)
5,8	(6,28 ± 1,79) E-8	(5,46 ± 2,65) E-4	52,2	47,9
4,0	(3,65 ± 2,84) E-7	(4,24 ± 3,89) E-3	109,8	96,7
2,0	(2,02 ± 0,48) E-4	2,35 ± 0,55	415,8	127,9

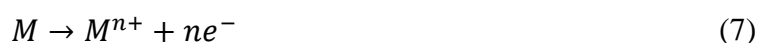
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 12 - Média dos valores de Densidade de Corrente de Corrosão, Taxa de Corrosão, e Coeficientes de Tafel para a liga Endur 300 em solução 500 ppm NaCl a diferentes valores de pH.

pH	Densidade de Corrente (A/cm ²)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	β _a (mV/dec.)	β _c (mV/dec.)
5,8	(3,21 ± 0,45) E-8	(3,75 ± 0,49) E-4	43,7	34,6
4,0	(3,84 ± 1,27) E-7	(3,81 ± 1,47) E-3	91,6	79,3
2,0	(1,56 ± 0,37) E-4	2,08 ± 0,53	339,1	134,3

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar que a diminuição do pH da solução acarreta em um aumento significativo na densidade de corrente de corrosão e na taxa de corrosão, indicando a influência do pH do meio na resistência à corrosão e apontando para o considerável efeito da disponibilidade de íons H⁺ na cinética das reações de corrosão. De acordo com Jones (1992), as principais reações observadas no processos de corrosão de metais em meio ácido são as mostradas nas Equações 7, 8 e 9.



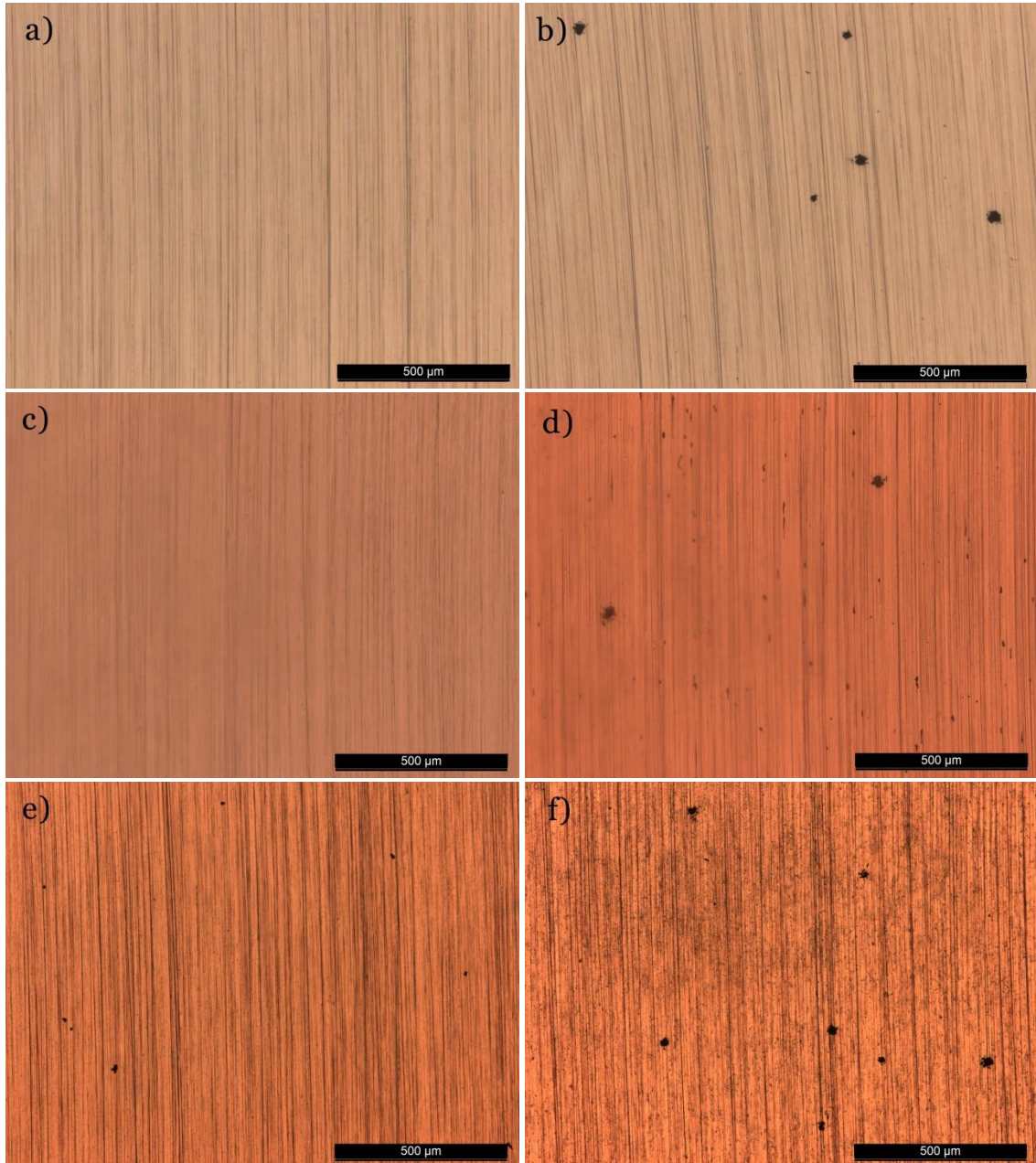
A Equação 7 é uma forma geral da oxidação de um elemento metálico. As Equações 8 e 9 se referem à equação catódica em meio ácido com presença ou não de oxigênio dissolvido, respectivamente. Observa-se que para ambas as reações catódicas, há a presença de íons de hidrogênio nos reagentes, o que implica na importância de sua concentração no meio em que as reações ocorrem.

A tendência da variação dos coeficientes de Tafel encontrados foi de crescimento com a diminuição do pH, conformes vistos nas Tabelas 11 e 12. A discrepância entre os valores calculados entre as ligas em estudo foi insignificante para todos os meios utilizados. Valores de coeficiente de Tafel anódicos foram propostos na literatura como 30-80 mV/dec para meios com baixa densidade de corrente e >120 mV/dec para meios com densidade de corrente elevada, em congruência com os resultados encontrados (SILVA, 2000; OKUYAMA, KAWAKAMI e ITO, 1985).

As Figuras 20 e 21 mostram as micrografias ópticas das ligas UNS S41003 e Endur 300, respectivamente, antes e após os ensaios de voltametria linear em solução NaCl

500 ppm com diferentes valores de pH. Pode-se observar facilmente a presença de corrosão por pites, sendo o principal mecanismo de corrosão a corrosão localizada, o que é esperado para materiais com capacidade de formação de filmes protetores como os aços inoxidáveis.

Figura 20 - Micrografias ópticas da liga UNS S41003: a) pH 5,8 pré-polarização; b) pH 5,8 pós-polarização; c) pH 4,0 pré-polarização; d) pH 4,0 pós-polarização; e) pH 2,0 pré-polarização; e f) pH 2,0 pós-polarização. Todas as imagens estão em aumento de 50 X.

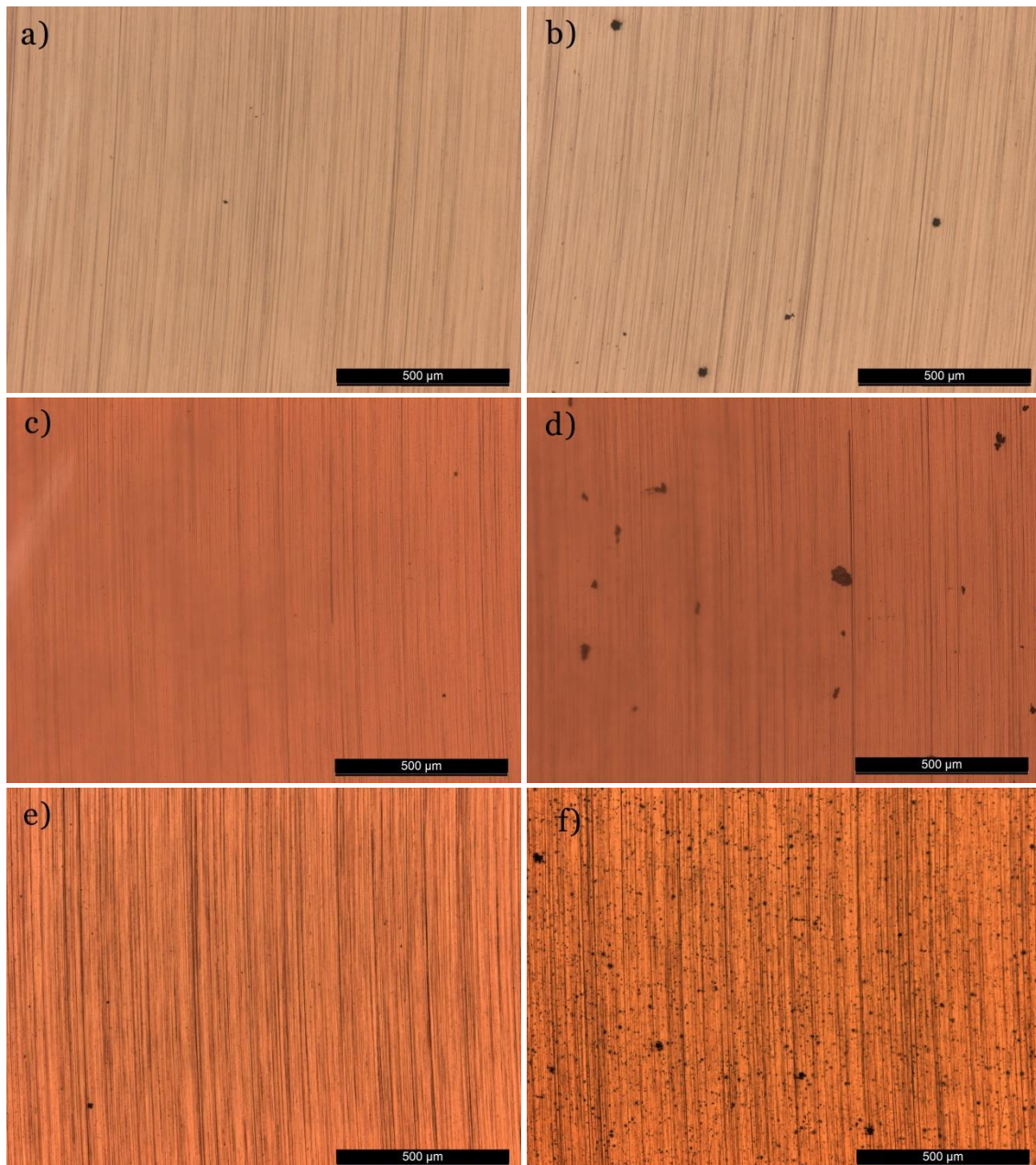


Fonte: Elaborado pelo autor.

As micrografias obtidas apresentaram grande semelhança entre as amostras, principalmente nas soluções com pH mais elevado. Em pH 5,8 - Figuras 20-b e 21-b - alguns pites podem ser observados por toda a superfície das amostras. Em pH 4,0, o número de pites

e seu tamanho aumentaram em comparação à solução com pH mais elevado. Além disso, é possível observar ainda a presença de pites com diâmetro menor, por toda a superfície da amostra. Em pH 2,0, a presença desses pites de tamanho reduzido aumenta significativamente, principalmente nas amostras da liga Endur 300.

Figura 21 - Micrografias ópticas da liga Endur 300: a) pH 5,8 pré-polarização; b) pH 5,8 pós-polarização; c) pH 4,0 pré-polarização; d) pH 4,0 pós-polarização; e) pH 2,0 pré-polarização; e f) pH 2,0 pós-polarização. Todas as imagens estão em aumento de 50 X.

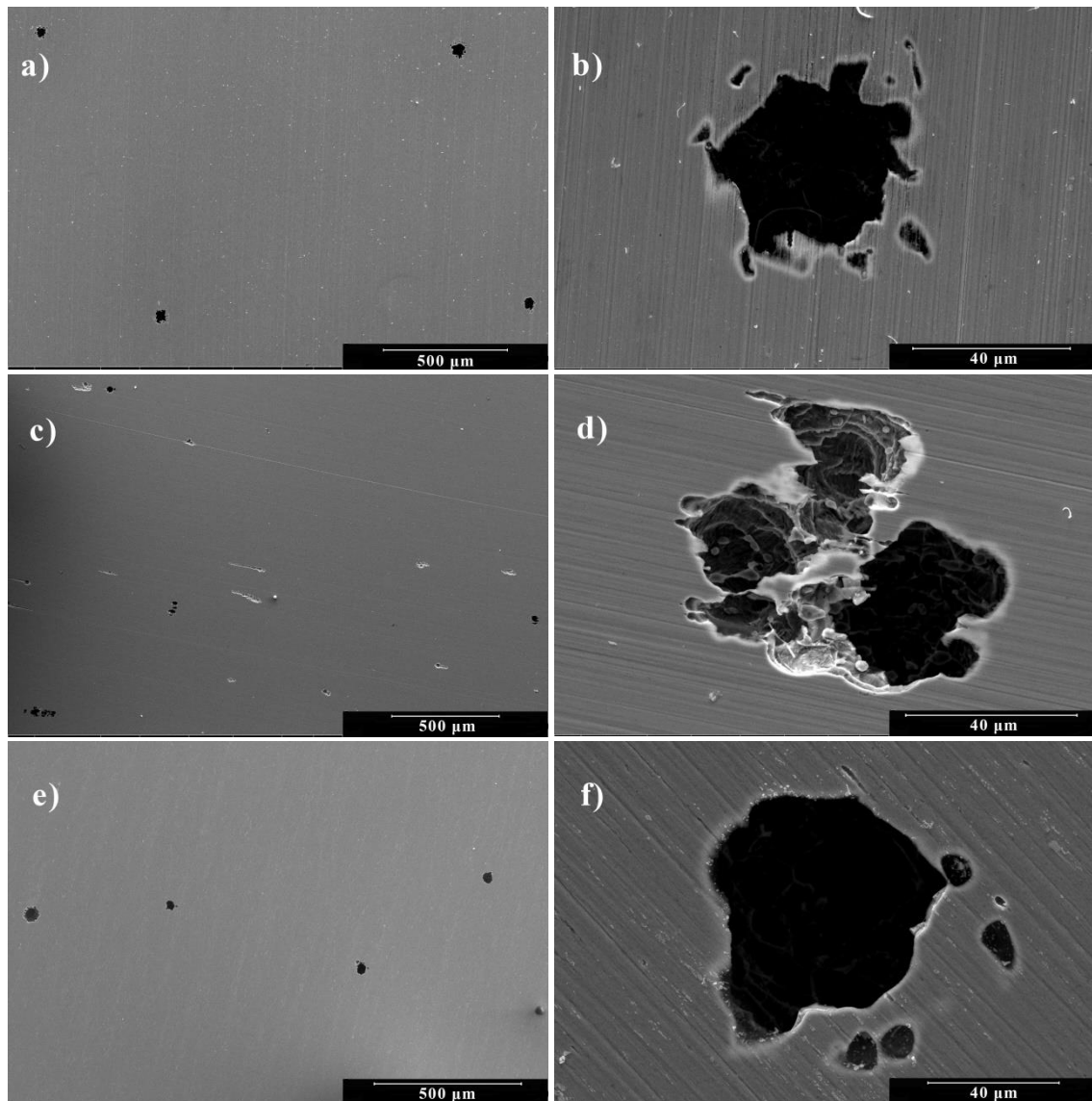


Fonte: Elaborado pelo autor.

As Figuras 22 e 23 mostram as imagens obtidas por MEV para as ligas UNS S41003 e Endur 300, respectivamente, após ensaio de voltametria linear, em solução com

diferentes valores de pH. Em concordância com as imagens ópticas, a presença de corrosão localizada é facilmente observada através da presença de pites para ambas as ligas em todas as situações estudadas.

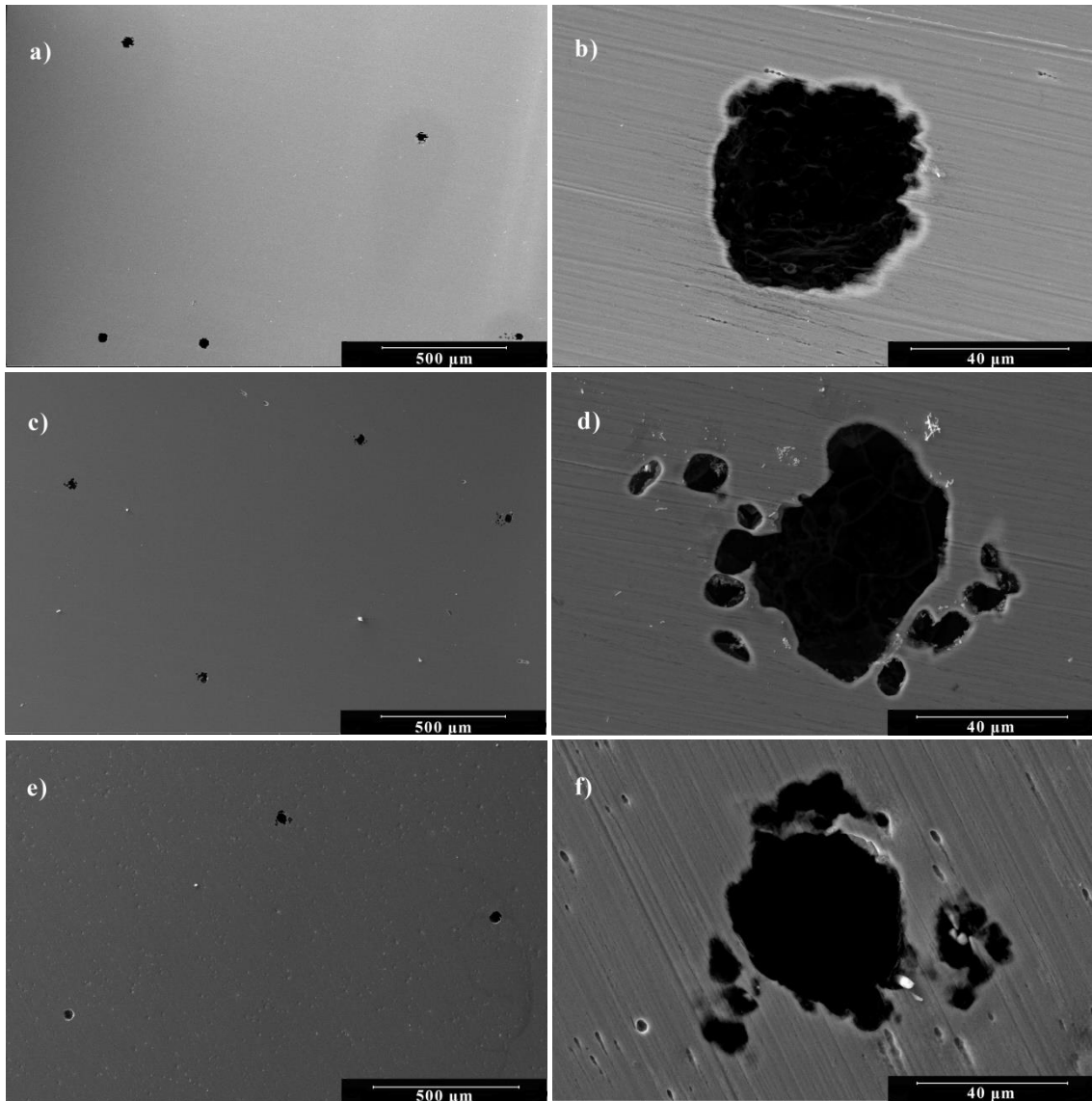
Figura 22 - Micrografias eletrônicas de varredura da liga UNS S41003: a) e b) pH 5,8; c) e d) pH 4,0; e) e f) pH 2,0 após polarização.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em ambas as figuras, as imagens à direita, de alta magnificação, evidenciam a presença e a morfologia dos pites observados anteriormente nas imagens de MO. A presença de pites menores próximos aos pites de tamanho mais significativo, pode ser novamente vista nas imagens 22-f e 23-f, referentes às amostras polarizadas em eletrólito com pH 2,0.

Figura 23 - Micrografias eletrônicas de varredura da liga Endur 300: a) e b) pH 5,8; c) e d) pH 4,0; e) e f) pH 2,0 após polarização.



Fonte: Elaborado pelo autor.

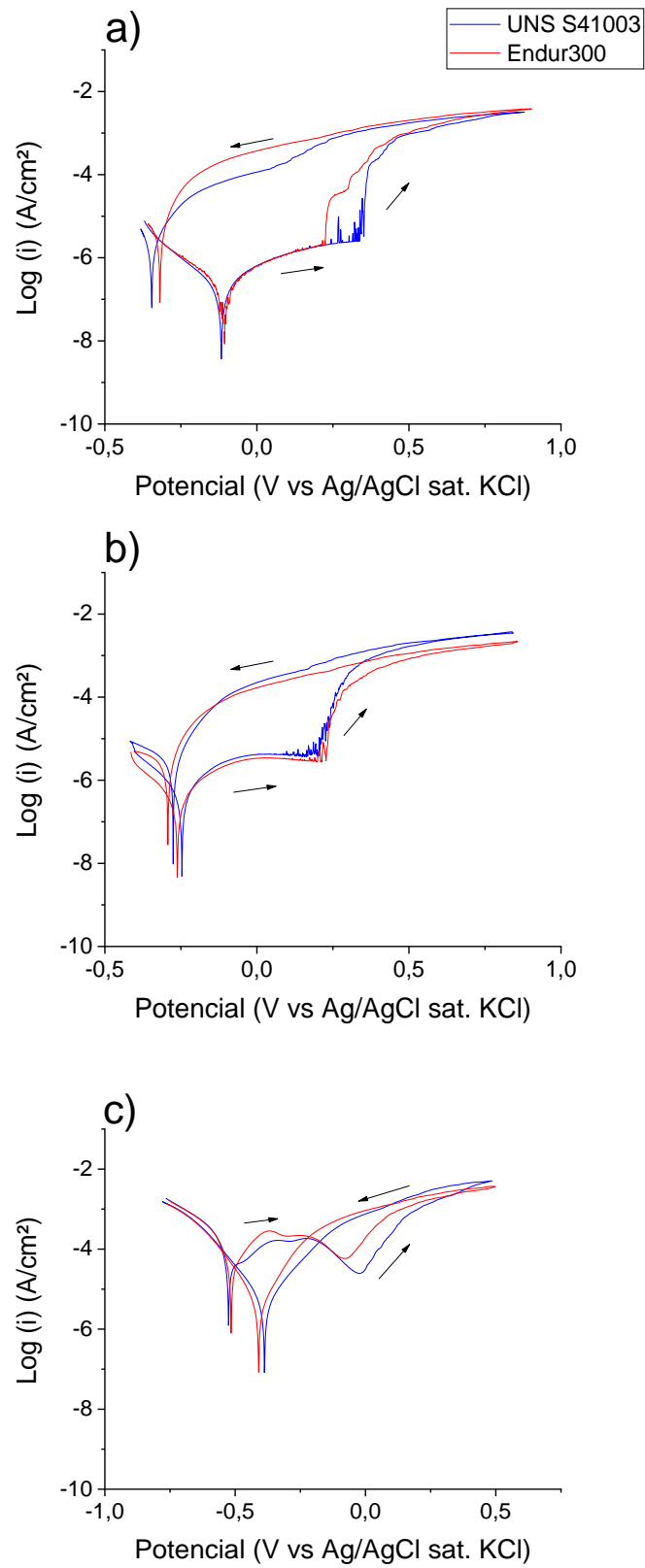
6.6. Polarização Cíclica

A Figura 24 apresenta as curvas de polarização cíclica obtidas para as ligas em estudo nos eletrólitos a diferentes valores de pH. A polarização cíclica difere da voltametria linear no sentido em que após a varredura inicial, em um determinado potencial, chamado de potencial de vértice, E_v , a direção de varredura é revertida. A diferença entre as curvas observadas nas varreduras fornece informações sobre a presença de corrosão localizada, como corrosão por pites (ROSEN e SILVERMAN, 1992; ESMAILZADEH, ALIOFKHAZRAEI, E SARLAK, 2018).

Outro parâmetro importante obtido na curva de polarização cíclica é o potencial de repassivação, E_{prot} , que indica a capacidade de um determinado material de retornar a um estado passivo, mesmo após a quebra de seu filme protetor. Na região entre o potencial de pite, E_{pit} , e o E_{prot} , a nucleação de novos pites é insignificante; porém, pites já formados continuam sua propagação. Em potenciais abaixo de E_{prot} , tanto a nucleação quanto a propagação de pites é cessada (ESMAILZADEH, ALIOFKHAZRAEI, E SARLAK, 2018). Dessa forma, em geral, materiais com E_{prot} mais nobre podem ser considerados mais resistentes à corrosão localizada.

É possível observar que, para todos os meios estudados, ambas as ligas metálicas apresentaram elevado grau de histerese, indicando a presença de corrosão localizada durante a polarização. Esses resultados eram esperados, devido às informações obtidas das curvas de voltametria linear e à presença de pites para todas as situações estudadas, conforme apresentado anteriormente nas Figuras 20 a 23.

Figura 24 - Curvas de polarização cíclica das ligas UNS S41003 e Endur 300 em solução 500 ppm NaCl com valores de pH de a) 5,8; b) 4,0; e c) 2,0.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 13 apresenta os valores dos potenciais de transição anódico-catódico - E_{a-c} -, e de repassivação - E_{prot} - para ambas as ligas nos diferentes eletrólitos em estudo. É possível observar na Figura 24 que, para os meios com pH 5,8 e 4,0 nenhuma das ligas apresentou potencial de repassivação, com a interseção das curvas ocorrendo a potenciais inferiores ao E_{corr} . Para o meio com pH 2,0, ambas as ligas apresentaram potencial de repassivação a aproximadamente 0,26 V em relação ao E_{corr} .

Com a diminuição do pH do meio, pode-se observar que os valores de E_{a-c} foram bastante similares entre as duas ligas para todas as situações, tendendo a valores menos nobres. Em relação com o potencial de vértice, a diminuição do pH provocou uma redução da diferença entre E_v e E_{a-c} , conforme apresentado na Figura 25, indicando uma redução de resistência a corrosão, o que está de acordo com outros resultados observados no presente trabalho.

Tabela 13 - Potenciais de transição anódica-catódico (E_{a-c}) e potenciais de proteção (E_{prot}) obtidos das curvas de polarização cíclica para as ligas UNS S41003 e Endur 300 em solução 500 ppm NaCl a diferentes valores de pH.

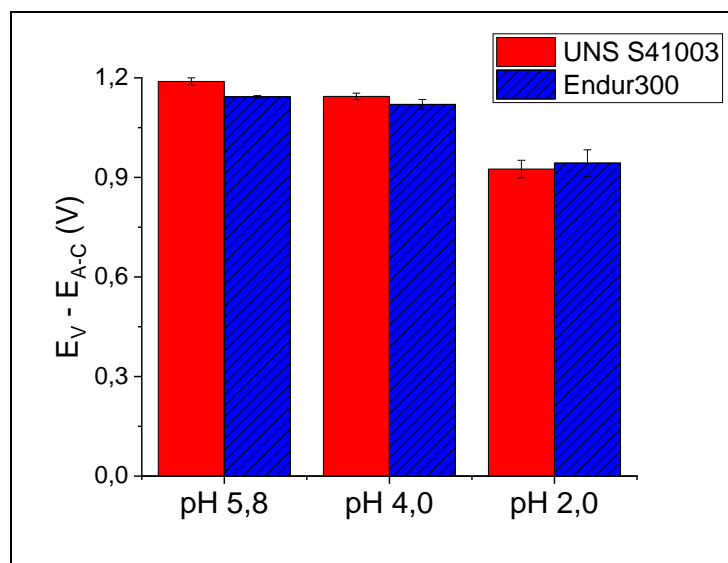
	E_{a-c} (V)		E_{prot} (V)	
	UNS S41003	Endur 300	UNS S41003	Endur 300
pH 5,8	-0,315 ±0,006	-0,283 ±0,02	–	–
pH 4,0	-0,323 ±0,02	-0,296 ±0,01	–	–
pH 2,0	-0,391 ±0,01	-0,405 ±0,003	-0,198 ±0,019	-0,218 ±0,002

Fonte: Elaborado pelo autor.

Diversos autores estudaram a influência do pH do meio na composição dos filmes passivos formados em aços inoxidáveis. (ELSNER e ROSSI, 1995; KUMAGAI *et al.*, 2008; LIU e WU, 2007; LOHDI, DEEN, e HAIDER, 2018). De maneira geral, a diminuição do pH do meio promove uma dissolução mais acentuada e preferencial dos compostos químicos de ferro na camada superficial, fazendo assim com que o teor de compostos de cromo, principalmente contendo Cr^{3+} como Cr_2O_3 e $Cr(OH)_3$, seja maior em soluções mais ácidas.

De acordo com Elsner e Rossi (1995), os filmes passivos com maior teor de compostos de cromo apresentam melhor desempenho em processos de repassivação. Dessa forma, uma possível explicação para os potenciais de proteção encontrados unicamente no meio com pH 2,0 seja o maior teor de compostos de cromo no filme passivo formado.

Figura 25 - Diferença entre os potenciais E_v e E_{a-c} obtidos das curvas de polarização cíclica das ligas UNS S41003 e Endur 300 em solução 500 ppm NaCl com valores de pH.



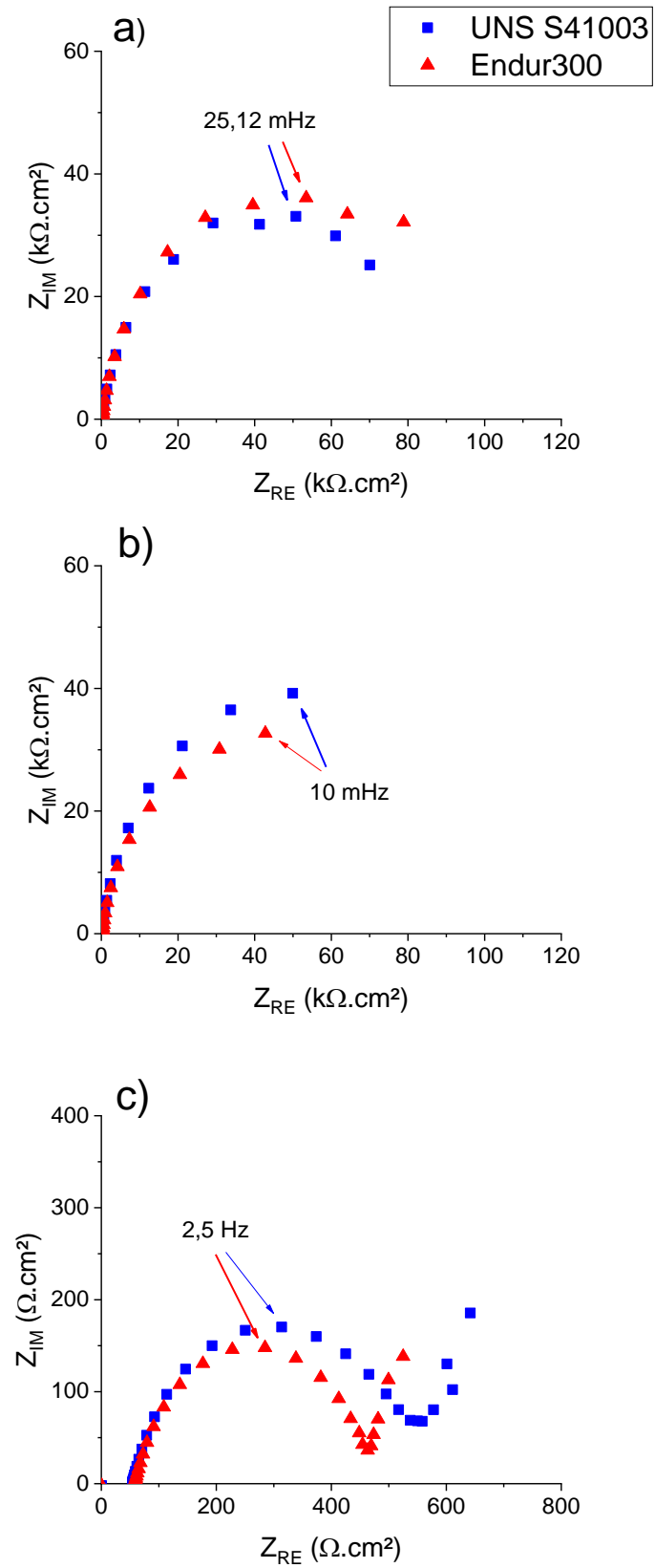
Fonte: Elaborado pelo autor.

6.7. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 26 mostra os gráficos de Nyquist obtidos a partir dos ensaios de EIE. Para os três eletrólitos utilizados, o comportamento observado foi bastante semelhante. Nos eletrólitos com pH 5,8 e 4,0 os diagramas de impedância apresentaram um grande arco capacitivo, característicos de materiais de resistência à corrosão elevada, como os aços inoxidáveis. No eletrólito com pH 2,0, a formação de dois arcos pode ser observada, um na faixa de alta frequência, e um segundo na região de baixa frequência.

Por meio da extrapolação dos arcos capacitivos ao eixo de impedância real é possível estimar os valores de resistência à polarização (R_p). Os valores de R_p podem ser relacionados à resistência à corrosão do material, e inversamente proporcional às taxas de corrosão observadas (CHAVES *et al.*, 2006; HERMAS e MORAD, 2008; FATTAH-ALHOSSEINI *et al.*, 2011; POLO, CANO e BASTIDAS, 2002). Os valores de R_p calculados são mostrados na Tabela 14. Os valores obtidos para cada eletrólito apresentaram variação insignificante entre as amostras. A diminuição do pH do meio, conforme esperado, resultaram na diminuição dos valores de R_p , em especial, entre os eletrólitos com pH 4,0 e 2,0, que apresentaram uma redução de quase três ordens de grandeza. Esses resultados indicam uma acentuada redução de resistência à corrosão em meios mais ácidos.

Figura 26 - Curvas de Nyquist obtidas dos ensaios de EIE para as ligas UNS S41003 e Endur 300 em solução 500 ppm NaCl com valores de pH de a) 5,8; b) 4,0; e c) 2,0.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 14 - Resistência a polarização (R_p), em $\Omega \cdot \text{cm}^2$, obtidos para as ligas UNS S41003 e Endur 300 em solução 500 ppm NaCl a diferentes valores de pH.

	pH 5,8	pH 4,0	pH 2,0
UNS S41003	$(1,18 \pm 0,17) \text{ E5}$	$(1,03 \pm 0,03) \text{ E5}$	$(7,84 \pm 2,1) \text{ E2}$
Endur300	$(1,31 \pm 0,05) \text{ E5}$	$(0,956 \pm 0,07) \text{ E5}$	$(7,10 \pm 1,8) \text{ E2}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

A considerável redução de R_p no eletrólito com pH 2,0 é esperada devido à maior disponibilidade de íons H^+ e conseqüentemente, maior velocidade das reações (TZANEVA, 2013; LECKIE, 1968; PESSU, BARKER e NEVILLE, 2015).

A Figura 27 mostra as curvas de Bode obtidas a partir dos ensaios de EIE. Observa-se que, para todos os eletrólitos, há a presença de um patamar de valor constante do módulo de impedância à valores de alta frequência. Esse valor está relacionado com a resistência da solução (LI *et al.*, 2015). Os valores do módulo de impedância observados na faixa de alta frequência estão relacionados com a resistência a polarização.

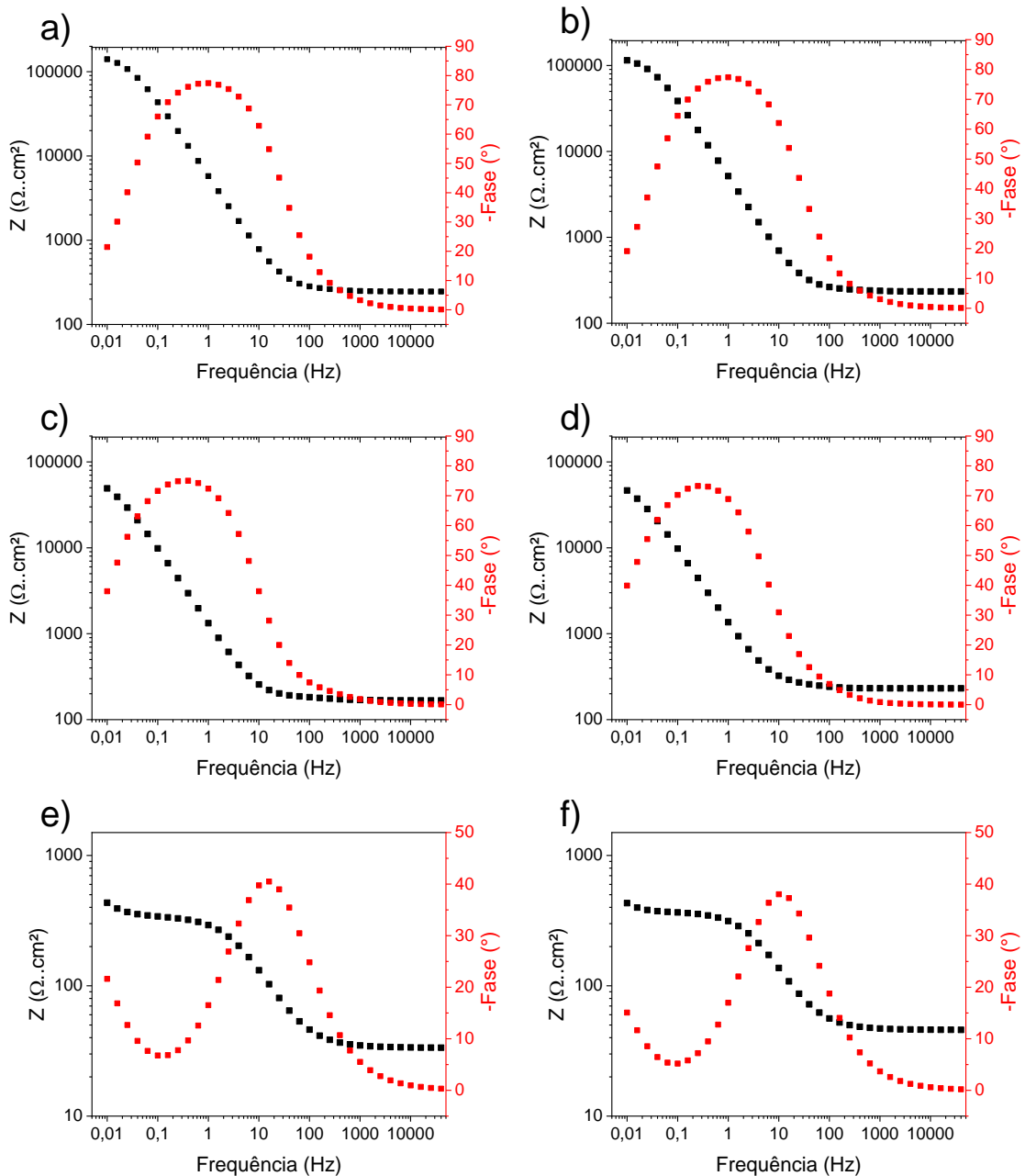
Pode-se perceber que, com a diminuição do pH do meio, os valores de módulo de impedância também sofrem uma redução, sendo particularmente significativa entre os meios com pH 4,0 e 2,0. Este comportamento corrobora os resultados encontrados a partir dos diagramas de Nyquist e os dados de resistência à polarização, vistos anteriormente.

Em relação aos diagramas de ângulo de fase, observa-se que nos meios com pH 5,8 e 4,0, o diagrama de ambas as ligas apresentaram um único pico mas com largura considerável. O ângulo de fase máximo observado nessas condições foi de aproximadamente 80° . Capacitores ideais apresentam ângulo de fase máximo de 90° . A redução de ângulo de fase observada é comum nos estudos de ligas metálicas e é em geral atribuída ao grau de heterogeneidade da superfície do material. (RIBEIRO, SOUZA e ABRANTES, 2015; BAUTISTA *et al.*, 2008; GARCIA, 2012).

De acordo com a literatura, a presença de um pico de evolução do ângulo de fase significativamente largo indica a presença de mais de uma constante de tempo para um determinado sistema, o que se traduz para a existência de mais de um processo em ocorrência. As Figuras 27-a a 27-d sugerem que, ao contrário do que se observa nos diagramas de Nyquist, existem 2 constantes de tempo para o sistema em estudo. Isso significa que para essas condições há dois picos de ângulos de fase com valores de capacitância muito próximos,

o que resulta na sua sobreposição na representação do diagrama (BAUTISTA *et al.*, 2008; ARENA *et al.*, 2016; BLANCO, BAUTISTA, e TAKENOUTI, 2006).

Figura 27 - Diagramas de Bode obtidas dos ensaios de EIE para as ligas UNS S41003: a) pH 5,8; c) pH 4,0; e) pH 2,0; e Endur 300: b) pH 5,8; d) pH 4,0; f) pH 2,0.



Fonte: Elaborado pelo autor.

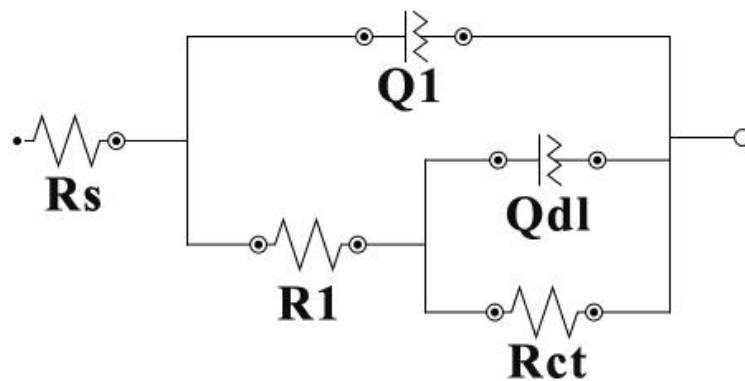
Já nos resultados para o meio com pH 2,0 observa-se que as duas constantes de tempo se tornaram distinguíveis. Isso pode ser observado pela presença de dois picos. Em relação ao ângulo de fase máximo, para esse meio ambas as ligas apresentaram uma redução em relação os meios com pH mais elevados. Os valores de ângulo de fase máximos

encontrados para esse meio foram de aproximadamente 40° , o que indica maior heterogeneidade da superfície em relação às outras condições.

Embora a utilização do parâmetro R_p forneça uma informação inicial sobre a resistência a corrosão de um determinado material, a utilização de um circuito elétrico equivalente (CEE) para simulação do sistema, provém informações mais detalhadas e resultados específicos de cada processo, sendo possível um estudo mais minucioso. (SATPATI e RAVINDRAN, 2008; POLO, CANO e BASTIDAS, 2002; GARCIA, 2012).

Para o presente trabalho foi escolhido um circuito com duas constantes de tempo em paralelo, em série com a resistência da solução. A utilização de capacitores foi evitada e em seu lugar foram utilizados elementos de fase constante (CPE), que simulam condições mais próximas de condições reais observadas experimentalmente. O circuito proposto é apresentado na Figura 28.

Figura 28 - Circuito elétrico equivalente utilizado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O significado físico dos elementos do CEE proposto se dá como: R_s representa a resistência ôhmica da solução; R_1 está relacionado com a resistência dos produtos de corrosão formados na superfície da liga, ou a resistência da camada passiva formada; Q_1 é o CPE relacionado à capacitância da camada passiva formada; R_{ct} é a resistência a troca de cargas; e Q_{dl} é o CPE relacionado à capacitância da dupla camada eletrônica.

Outros autores utilizaram em seus trabalhos o CEE proposto para a simulação e estudo de aços inoxidáveis em meios agressivos (BAUTISTA *et al.*, 2008; FU *et al.*, 2020; KANDALA, BALANI, e UPADHYAYA, 2019; LI *et al.*, 2015; TANG *et al.*, 2019).

A utilização de CPEs para substituição de capacitores puros se dá pelo comportamento desses elementos de dispersão de frequência observados em capacitores não ideais. A impedância associada a este tipo de elemento se dá pela Equação 10.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0 * (j\omega)^n} \quad (10)$$

Onde Y_0 é a constante elétrica do CPE; ω é a frequência angular; j é o número imaginário; e n é o expoente do CPE, parâmetro que está relacionado com o grau de heterogeneidade e comportamento não-ideal, podendo variar de 0 a 1, sendo o valor zero representativo de um resistor ideal, e o valor 1 representativo de um capacitor ideal.

A obtenção do valor de capacitância dos CPEs utilizados se deu através da relação de capacitância equivalente (C_{eq}), mostrada na Equação 11 (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008; ZHANG *et al.*, 2017; BRUG *et al.*, 1984; HIRSCHORN *et al.*, 2010).

$$C = Y_0^{\frac{1}{n}} * R_{eq}^{\frac{1-n}{n}} \quad (11)$$

Onde R_{eq} é a resistência equivalente do circuito.

As Tabelas 15 e 16 apresentam os valores obtidos para as ligas UNS S41003 e Endur 300 nos eletrólitos em estudo utilizando o circuito apresentado.

Tabela 15 - Valores de elementos do circuito elétrico equivalente obtidos para a liga UNS S41003 em solução NaCl a diferentes valores de pH.

pH	R_s $\Omega.cm^2$	R_1 $\Omega.cm^2$	C_1 $\mu F.cm^{-2}$	$n_1.E2$	R_{ct} $\Omega.cm^2$	C_{dl} $F.cm^{-2}$	$n_{dl}.E2$	χ^2
5,8	236±7	128±22	31±5	89±1	(1,2±0,3) E5	(9,5±3,9) E-6	94±2	2,5 E-3
4,0	177±48	124±57	116±45	87±5	(5,9±1,2) E4	(6,5±0,8) E-5	89±9	6,4 E-3
2,0	45±13	345±50	238±54	77±1	(6,8±0,9) E2	(9,8±0,7) E-2	85±5	2,3 E-3

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 16 - Valores de elementos do circuito elétrico equivalente obtidos para a liga Endur 300 em solução NaCl a diferentes valores de pH.

pH	R_s $\Omega.cm^2$	R_1 $\Omega.cm^2$	C_1 $\mu F.cm^{-2}$	$n_1 .E2$	R_{ct} $\Omega.cm^2$	C_{dl} $F.cm^{-2}$	$n_{dl}.E2$	χ^2
5,8	264±28	123±6	41±12	87±1	(1,1±0,3) E5	(7,9±1,9) E-6	94±1	4,5 E-3
4,0	224±30	100±13	89±4	89±5	(8,1±0,7) E4	(9,6±6,7) E-5	90±5	7,7 E-3
2,0	45±4	218±53	281±40	77±1	(5,0±1,6) E2	(6,7±0,9) E-2	92±2	3,8 E-3

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir das Tabelas 15 e 16 observa-se que os valores de χ^2 foram baixos, o que indica uma boa relação entre os resultados simulados e os dados experimentais obtidos. Pode-se perceber também que a variação entre os resultados das duas ligas em estudo foi desprezível, para todas as condições estudadas. Os valores de expoentes dos CPEs apontam para um comportamento não ideal ($n < 1$), corroborando as observações feitas acerca dos diagramas de Bode.

Os valores obtidos para a capacitância da dupla camada foram significativamente mais altos do que os valores usualmente encontrados na literatura, na faixa de 10-30 $\mu F/cm^2$ (KANDALA, BALANI, e UPADHYAYA, 2019; BAUTISTA *et al.*, 2008). No trabalho de Bautista *et al.* (2008), valores significativamente altos foram obtidos, e segundo os autores, a presença de uma camada passiva mais heterogênea e porosa resultou em divergências entre os valores de área exposta aparente e a área exposta real.

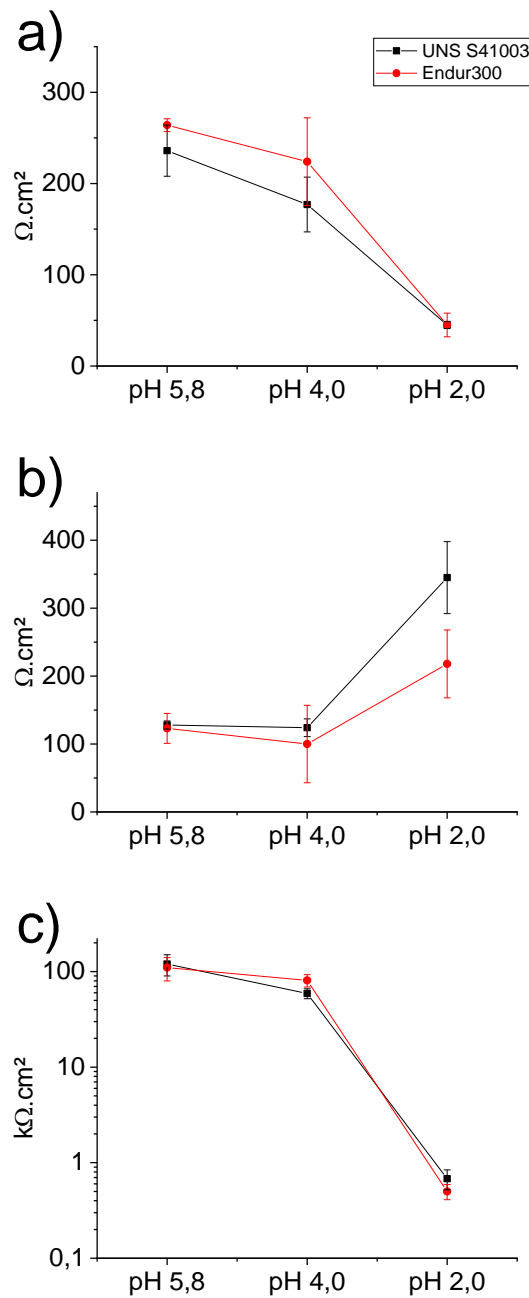
Conforme visto nos diagramas de Bode, e através dos valores de expoente de CPE obtidos, soluções com pH mais baixo mostraram maior heterogeneidade, o que pode justificar os valores de capacitância obtidos. De acordo com Ai *et al.* (2016), a confiabilidade nos valores calculados para C_{dl} é baixa, por estar relacionada aos valores obtidos na região de baixíssimas frequências. Dessa forma, nenhuma análise foi realizada baseando-se nos valores de C_{dl} .

A Figura 29 apresenta a influência do pH do meio nos valores obtidos para os elementos resistivos R_s , R_1 , e R_{ct} . Na Figura 29-a é possível perceber que a diminuição do pH resultou na diminuição quase linear da resistência ôhmica da solução. Essa resistência é

influenciada pela concentração iônica da solução, com relação de linearidade inversa. Portanto a diminuição do pH com a adição de HCl resultou em uma maior concentração iônica e menor resistência da solução (AI *et al.*, 2016).

Na Figura 29-b, percebe-se que, inicialmente, a diminuição do pH não teve efeito significativo, conforme pode ser observado para as valores obtidos nos eletrólitos com pH 5,8 e 4,0.

Figura 29 - Influência do pH nos elementos resistivos do sistema estudado. a) R_s ; b) R_1 ; c) R_{ct} .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Entretanto, na solução com pH 2,0, observou-se um aumento nos valores de resistência para ambas as ligas em estudo. De acordo com Pan *et al.* (1998), a capacitância e resistência de uma camada passiva podem ser estimadas por meio das Equações 12 e 13.

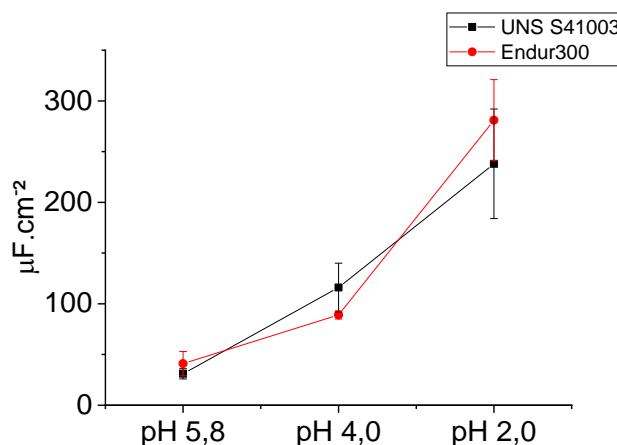
$$C = \frac{\varepsilon * \varepsilon_0 * A}{d} \quad (12)$$

$$R = \frac{\rho * d}{A} \quad (13)$$

Onde A é a área exposta; ε é a permitividade do vácuo (8,85E-14 F/cm); ε_0 é a constante dielétrica do óxido; e ρ é a resistividade do óxido.

A Figura 30 apresenta comportamento da capacitância do filme óxido (C1) com a diminuição do pH. Observa-se que soluções com pH mais baixo resultaram em valores de capacitância maiores, o que de acordo com a Equação 12 se traduz em um valor de espessura menor.

Figura 30 - Influência do pH na capacitância do filme óxido das ligas UNS S41003 e Endur 300.



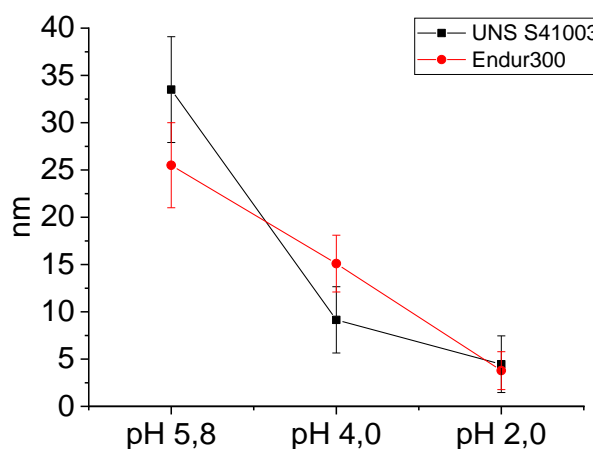
Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa forma, analisando a Equação 13, um aumento de resistência observado para os eletrólitos com pH 2,0, alinhado a valores de capacitância menores, sugerem uma variação nos valores de resistividade do óxido. Conforme discutido na seção 6.6, uma possível causa dessa variação está na maior presença de compostos de cromo na camada passiva. Yu *et al.* (2018) estudaram o efeito do percentual de cromo na resistência a corrosão de aços inoxidáveis ferríticos em solução de ácido sulfúrico. Os autores observaram que o aumento do teor de cromo resultou em um incremento de resistividade elétrica superficial.

Em relação à influência do pH na resistência a troca de cargas, apresentado na Figura 29-c, observa-se que a diminuição do pH provocou uma redução significativa dos valores calculados para esse elemento do circuito. De maneira semelhante à resistência à polarização, a redução de resistência a troca de cargas resulta em uma maior susceptibilidade a processos corrosivos e pode ser relacionada com maiores taxas de corrosão para um determinado sistema.

A partir dos valores de capacitância da camada de óxido, a espessura da camada passiva formada foi estimada utilizando a relação mostrada na Equação 12. Diversos autores utilizam valores na faixa de 12-15 como o valor da constante dielétrica para camadas de óxido formadas em aços inoxidáveis. Para o cálculo da estimativa da espessura dos materiais em estudo, utilizou-se $\epsilon_0 = 12$. A influência do pH na espessura dessa camada pode ser visualizada na Figura 31 (DEAN e STIMMING, 1987; HARRINGTON e DEVINE, 2008; LI *et al.*, 2014)

Figura 31 - Influência do pH na espessura do filme óxido das ligas UNS S41003 e Endur 300.



Fonte: Elaborado pelo autor.

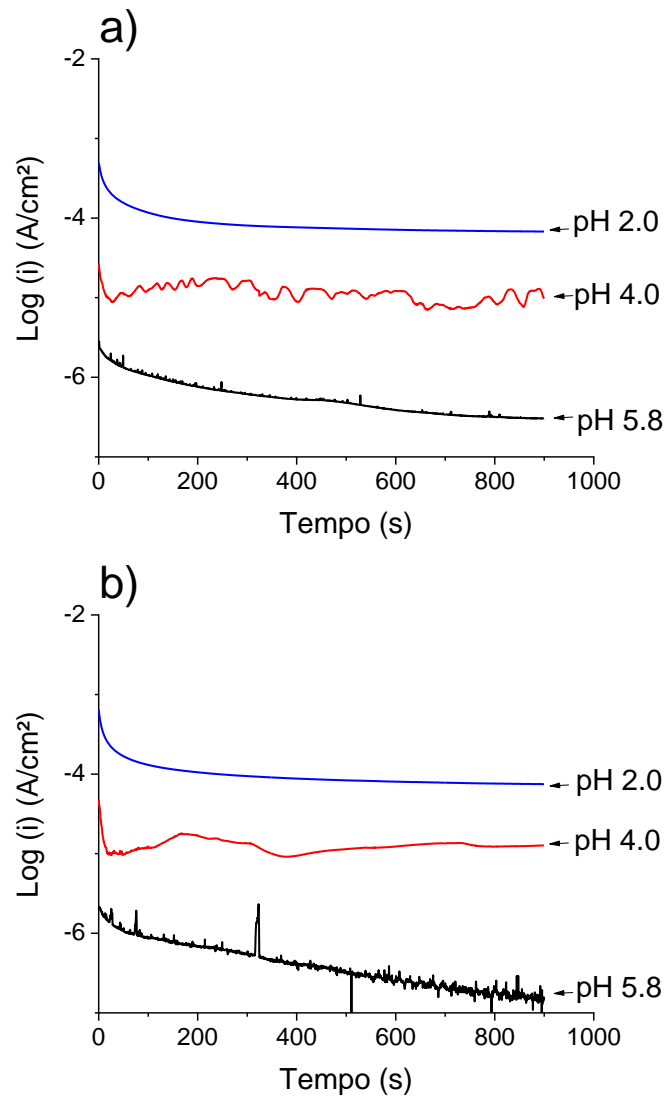
Conforme esperado, os resultados para o eletrólito com pH 2,0 apresentaram os menores valores de espessura de camada passiva. Em relação aos resultados para a solução com pH 5,8 a redução observada foi de aproximadamente 90%. Fattah-alhosseini e Vafaeian (2015) obtiveram resultados semelhantes em seu estudo com as ligas AISI 304 e AISI 430 em meios ácidos. Esses resultados novamente denotam a influência do pH do meio e apontam para uma maior velocidade de reações para soluções com pH mais baixo.

6.8. Cronoamperometria

A Figura 32 mostra as curvas de Cronoamperometria obtidas para as amostras de UNS S41003 e Endur 300 em eletrólitos a diferentes valores de pH. O monitoramento de densidade de corrente foi realizado por 900 segundos e em potencial da região de passivação, tendo como base as curvas de voltametria linear apresentadas na Figura 18. O mesmo comportamento foi observado para todas as situações e variações entre as ligas foram insignificantes. Pode-se observar a tendência de redução de densidade de corrente com o decorrer do ensaio e eventual estabilização. Esse comportamento é comumente observado em ligas sob processos de passivação.

É possível verificar ainda que, embora a morfologia das curvas seja semelhantes mesmo com a variação do pH do meio, os valores de densidade de corrente sofrem influência deste parâmetro. Observa-se que com a diminuição do pH, os valores de densidade de corrente estacionários, tomados como a média dos valores aferidos durante os últimos 100 segundos do monitoramento, aumentam proporcionalmente. Esse resultado assemelha-se aos encontrados para os ensaios de polarização, onde se observou maiores densidades de corrente e taxas de corrosão para as ligas em meios com pH mais baixos. Valores maiores de densidade de corrente estacionária indicam processos corrosivos mais intensos e mais severos, e, portanto, uma menor resistência a corrosão para determinado material, o que pode resultar em um crescimento acelerado de pites sua presença em maior quantidade (GHARIB e ARAB, 2020; VON WANDRUSKA, ORCHAD e GREEFF, 1985). A Tabela 17 apresenta os valores de densidade de corrente estacionários calculados para as ligas em estudos nos eletrólitos utilizados.

Figura 32 - Curvas de cronoamperometria das ligas a) UNS S41003 e b) Endur 300 em solução 500 ppm NaCl a diferentes valores de pH.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 17 - Valores de densidade de corrente estacionários, em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para as ligas UNS S41003 e Endur 300 em solução 500 ppm NaCl a diferentes valores de pH.

	pH 5,8	pH 4,0	pH 2,0
UNS S41003	$0,323 \pm 0,032$	$9,080 \pm 4,821$	$71,922 \pm 3,945$
Endur300	$0,121 \pm 0,032$	$22,911 \pm 8,262$	$68,302 \pm 6,783$

Fonte: Elaborado pelo autor.

7. CONCLUSÕES

- Variação de microestrutura foi observada entre as ligas, indicando que o tratamento termomecânico utilizado obteve êxito na variação microestrutural da liga UNS S41003, que apresentou granulometria refinada e alongada, o que resultou em um aumento de 80,5% de dureza para as amostras de Endur 300 em comparação à liga UNS S41003, indicando a presença de microestrutura martensítica.
- Em todos os eletrólitos utilizados, as curvas de polarização mostraram comportamento de transição ativo-passivo, com eventual quebra de filme passivo, sugerindo que o tratamento termomecânico realizado na liga Endur 300 não resultou em efeitos nos processos de passivação da liga. O processo de passivação foi novamente evidenciado pelos resultados de cronoamperometria, que mostraram uma redução de densidade de corrente ao longo do tempo.
- O principal mecanismo de corrosão observado para ambas as ligas foi o de corrosão localizada, conforme visualizado pelas imagens de MO e MEV e indicados pelas curvas de polarização cíclica. A diminuição de pH juntamente com a maior presença de íons cloreto no meio, provocaram um aumento na quantidade de pites observados e o surgimento de pite de tamanho reduzido, porém por toda a superfície das amostras.
- O pH da solução influenciou fortemente a cinética dos processos corrosivos. Com a disponibilidade de H^+ foram observados maiores valores de taxa de corrosão e densidade de corrente de corrosão. Além disso, a diminuição do pH provocou um declínio nos valores observados de Resistência à polarização e resistência a troca de cargas.
- Uma redução de dureza foi observada para ambas as ligas após 28 dias em imersão. O pH do meio se mostrou mais influente para a liga Endur 300, que mostrou um declínio de dureza mais acentuado para a solução com pH 2,0.
- De maneira geral, os resultados indicam que o tratamento termomecânico efetuado na liga UNS S41003 resultou em variação microestrutural e melhoria de propriedades mecânicas; em relação à resistência a corrosão, não foram observados efeitos significativos, para os eletrólitos estudados. Isso indica o aumento da viabilidade da liga Endur 300 em novas aplicações sem perda significativa de resistência a corrosão.

REFERÊNCIAS

- AI, Z., SUN, W., JIANG, J., SONG, D., MA, H., ZHANG, J., & WANG, D.. **Passivation Characteristics of Alloy Corrosion-Resistant Steel Cr10Mo1 in Simulating Concrete Pore Solutions: Combination Effects of pH and Chloride**. *Materials*, 9(9), 749, 2016.
- ALBRECHT, P.; HALL, T. T., Jr. **Atmospheric Corrosion Resistance of Structural Steels**. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 15, n. 1, p. 2–24, fev. 2003.
- ALUVIHARA, S., PREMACHANDRA, J. K.. **General Features of the Metallic Corrosion in Raw Crude Oils**. *Journal of Engineering Sciences*, 6(2), f8–f14, 2019.
- ALYOUSIF, O. M.; NISHIMURA, R. **The stress corrosion cracking behavior of austenitic stainless steels in boiling magnesium chloride solutions**. *Corrosion Science*, v. 49, n. 7, p. 3040–3051, jul. 2007.
- APERAM. **Aço Inoxidável Ferrítico para aplicações estruturais e de desgaste**. 2015. Disponível em: <https://brasil.aperam.com/wp-content/uploads/2015/11/DIN-WS-1.4003UNS-S41003-A%C3%A7o-Inoxid%C3%A1vel-Ferr%C3%ADtico-para-aplica%C3%A7%C3%B5es-estruturais-e-de-desgaste.pdf>
- APERAM. **Endur 300**.. 2015?. Disponível em: http://brasil.aperam.com/endur/assets/pdf/Digital_Folder_Endur_Construc%C3%A7ao_Civil_Aperam_60x20.pdf.
- APERAM. **Din WS 1.4003/UNS S41003**. 2015?. Disponível em: <https://brasil.aperam.com/wp-content/uploads/2015/11/DIN-WS-1.4003UNS-S41003-A%C3%A7o-Inoxid%C3%A1vel-Ferr%C3%ADtico-para-aplica%C3%A7%C3%B5es-estruturais-e-de-desgaste.pdf>
- ARENA, F. A., SUEGAMA, P. H., BEVILAQUA, D., DOS SANTOS, A. L. A., FUGIVARA, C. S., BENEDETTI, A. V.. **Simulating the main stages of chalcopyrite leaching and bioleaching in ferrous ions solution: An electrochemical impedance study with a modified carbon paste electrode**. *Minerals Engineering*, 92, 229–241, 2016.
- ASM *INTERNATIONAL*. **Elements of metallurgy and engineering alloys**. 1 ed. EUA. ASM International, 2008.
- ASM Specialty Handbook, **Stainless Steels**, E.U.A: ASM, 1996.
- ASM *INTERNATIONAL*, **ASM Handbook, vol 6. Welding Brazing and Soldering**, E.U.A: ASM, 1993.
- ASTM A240. **Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications A240**. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, United States. 2010.
- ASTM E384-17. **Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

ASTM E92-17, **Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

ASTM E407-07, **Standard Practice for Microetching Metals and Alloys**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ASTM F2129-19a, **Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.

ASTM G46-94, **Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

ASTM G61-86, **Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

ATLAS Steels Handbook, **Stainless Steels**, E.U.A.: ATLAS, 2013.

BAUTISTA, A.; GONZÁLEZ-CENTENO, A.; BLANCO, G.; GUZMÁN, S.. **Application of EIS to the study of corrosion behaviour of sintered ferritic stainless steels before and after high-temperature exposure**. *Materials Characterization*, 59(1), 32–39, 2008.

BLANCO, G.; BAUTISTA, A.; TAKENOUTI, H. **EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions**. *Cement and Concrete Composites*. Elsevier BV, mar. 2006.

BRUG, G. J.; VAN DEN EEDEN, A. L. G.; SLUYTERS-REHBACH, M.; SLUYTERS, J. H.. **The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element**. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 176 (275), 1984

BURSTEIN, G. T.; PISTORIUS, P. C.; MATTIN, S. P. **The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel**. *Corrosion Science*, v. 35, n. 1–4, p. 57–62, jan. 1993.

CHARLES, J.; MITHIEUX, J. D.; SANTACREU, P. O. **The Ferritic Stainless Family: The Appropriate Answer to Nickel Volatility**. Helsinki International Conference. Helsinki: Stainless Steel Science and Market, 2008.

CHAVES, R., COSTA, I., MELO, H. G. de, WOLYNEC, S.. **Evaluation of selective corrosion in UNS S31803 duplex stainless steel with electrochemical impedance spectroscopy**. *Electrochimica Acta*, 51(8-9), 1842–1846, 2006.

CHIAVERINNI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7 ed. São Paulo. ABM. 2005

CORREA, J. G.. **Usinabilidade de Aços Inoxidáveis Martensíticos Aplicados na Indústria do Petróleo**. Dissertação de Mestrado; Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG. 2014.

COTOLAN, N., POP, A., MARCONI, D., PONTA, O., MURESAN, L. M.. **Corrosion behavior of TiO₂-coated Ti-6Al-7Nb surfaces obtained by anodic oxidation in sulfuric or acetic acid**. *Materials and Corrosion*, 66(7), 635–642, 2014.

- CUI, Z., CHEN, S., DOU, Y., HAN, S., WANG, L., MAN, C., WANG, X., CHEN, S., CHENG, Y. F., LI, X.. **Passivation behavior and surface chemistry of 2507 super duplex stainless steel in artificial seawater: Influence of dissolved oxygen and pH.** Corrosion Science, 150, 218–234, 2019.
- DASTGERDI, A. A.; BRENA, A.; ORMELLESE, M.; PEDEFERRI, M.; BOLZONI, F.. **Experimental design to study the influence of temperature, pH, and chloride concentration on the pitting and crevice corrosion of UNS S30403 stainless steel.** Corrosion Science, v. 159, p. 108160, out. 2019.
- DAVIS, J.R. *Stainless Steel - ASM Specialty Handbook*. ASM International. EUA. p. iii , 1994.
- DEAN, M. H., STIMMING, U.. **Capacity of semiconductor electrodes with multiple bulk electronic states Part I. Model and calculations for discrete states.** Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 228(1–2), 135–151, 1987.
- DE FARIA, G. L.; GODEFROID, L. B.; NUNES, I. P.; DE LACERDA, J. C.. **Effect of martensite volume fraction on the mechanical behavior of an UNS S41003 dual-phase stainless steel.** Materials Science and Engineering: A, vol. 797, p. 140208, out. 2020.
- ELSNER, B., ROSSI, A. M.. **Effect of pH on Electrochemical Behaviour and Passive Film Composition of Stainless Steels.** Materials Science Forum, 192–194, 225–236, 1995.
- ESMAILZADEH, S.; ALIOFKHAZRAEI, M.; SARLAK, H.. **Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals: A Review.** Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 54. 976-989. 2018.
- FATTAH-ALHOSSEINI, A., TAHERI SHOJA, S., HEYDARI ZEBARDAST, B., MOHAMADIAN SAMIM, P.. **An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of the Passive State on AISI 304 Stainless Steel.** International Journal of Electrochemistry, 2011, 1–8, 2011.
- FATTAH-ALHOSSEINI, A., VAFAEIAN, S.. **Effect of solution pH on the electrochemical behaviour of AISI 304 austenitic and AISI 430 ferritic stainless steels in concentrated acidic media.** Egyptian Journal of Petroleum, 24(3), 333–341, 2015.
- FRANKEL, G. S. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection.** ASM International, 236-241. 2003.
- FU, J., WANG, J., LI, F., CUI, K., DU, X., WU, Y.. **Effect of Nb addition on the microstructure and corrosion resistance of ferritic stainless steel.** Applied Physics A, 126(3), 2020.
- GALVELE, J. **Transport processes in passivity breakdown—II. full hydrolysis of the metal ions.** Corrosion Science, Elsevier BV, v. 21, n. 8, p. 551–579, jan. 1981.
- GARCIA, R. R. A. **Estudo da corrosão do aço superduplex UNS S32750 com diferentes proporções ferrita/austenita em soluções ácidas contendo cloreto.** 148f. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

GARDNER, L. **The use of stainless steel in structures**. Progress in Structural Engineering and Materials, v. 7, n. 2, p. 45–55, 2005.

GHARIB, A., ARAB, A.. **Electrodeposited Pd, Pd Cd, and Pd Bi nanostructures: Preparation, characterization, corrosion behavior, and their electrocatalytic activities for formic acid oxidation**. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020.

HA, H. Y.; LEE, T. H.; KIM, S.J. **Role of nitrogen in the active–passive transition behavior of binary Fe–Cr alloy system**, Electrochim. Acta, 80, 2012, 432-439.

HARRINGTON, S. P., DEVINE, T. M.. **Analysis of Electrodes Displaying Frequency Dispersion in Mott-Schottky Tests**. Journal of The Electrochemical Society, 155(8), C381, 2008.

HERMAS, A. A., MORAD, M. S.. **A comparative study on the corrosion behaviour of 304 austenitic stainless steel in sulfamic and sulfuric acid solutions**. Corrosion Science, 50(9), 2710–2717, 2008.

HIBINO, A. H.. **Estudo de Tenacidade da Zona Termicamente Afetada dos Aços Inoxidáveis Ferríticos UNS S40910 e UNS S41003**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - UFMG, [S. l.], 2011.

HIROMOTO, S. **Corrosion of metallic biomaterials**. In: Metals for Biomedical Devices. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 131–152.

HIRSCHORN, B.; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V.; FRATEUR, I.; MUSIANI, M.. **Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters**. Electrochimica Acta, 55(21), 6218–6227, 2010.

JIMENÉZ, Y. S.; GIL, M. T.; GUERRA, M. T.; BALTES, L. S.; ROSCA, J. C. M.. **Interpretation of open circuit potential of two titanium alloys for a long time immersion in physiological fluid**. Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Vol 2. Brasov, 2009.

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. 2 ed. Pearson. E.U.A.. 1992.

KANDALA, S. R., BALANI, K., UPADHYAYA, A. **Mechanical and Electrochemical Characterization of Supersolidus Sintered Austenitic Stainless Steel (316 L)**. High Temperature Materials and Processes, 38(2019), 792–805, 2019.

KUMAGAI, M., MYUNG, S.-T., KUWATA, S., ASAISHI, R., YASHIRO, H.. **Corrosion behavior of austenitic stainless steels as a function of pH for use as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells**. Electrochimica Acta, 53(12), 4205–4212, 2008.

LECKIE, H. P. **Effect of pH on the Stable Passivity of Stainless Steels**. CORROSION, v. 24, n. 3, p. 70–74, mar. 1968.

- LI, D. G., WANG, J. D., CHEN, D. R., LIANG, P. **Influences of pH value, temperature, chloride ions and sulfide ions on the corrosion behaviors of 316L stainless steel in the simulated cathodic environment of proton exchange membrane fuel cell.** *Journal of Power Sources*, 272, 448–456, 2014.
- LI, H., JIANG, Z., FENG, H., WANG, Q., ZHANG, W., FAN, G., LI, G., WANG, L.. **Electrochemical corrosion characteristics of super duplex stainless steel S32750 in LT-MED environment.** *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 1616-1631, 2015.
- LIU, C. T., WU, J. K.. **Influence of pH on the passivation behavior of 254SMO stainless steel in 3.5% NaCl solution.** *Corrosion Science*, 49(5), 2198–2209, 2007.
- LIBERATO, F. M.. **Soldagem A-Tig em Aços Inoxidáveis Ferríticos UNS S41003.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - UFMG, [S. l.], 2013.
- LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. **Recent developments in stainless steels.** *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 65, n. 4–6, p. 39–104, maio 2009.
- LODHI, M. J. K., DEEN, K. M., HAIDER, W.. **Corrosion behavior of additively manufactured 316L stainless steel in acidic media.** *Materialia*, 2, 111–121, 2018.
- LOTO, Roland T. **Study of the corrosion behaviour of S32101 duplex and 410 martensitic stainless steel for application in oil refinery distillation systems.** *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 6, nº 3, p. 203–212, jul. 2017.
- MALIK, A. U., MAYAN KUTTY, P. C., SIDDIQI, N. A., ANDIJANI, I. N., & AHMED, S.. **The influence of pH and chloride concentration on the corrosion behaviour of AISI 316L steel in aqueous solutions.** *Corrosion Science*, 33(11), 1809–1827, 1992.
- MODENESI, P. J. **Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis.** São Paulo: SENAI, 2001.
- NISHIMURA, R.; MAEDA, Y. **Stress corrosion cracking of type 304 austenitic stainless steel in sulphuric acid solution including sodium chloride and chromate.** *Corrosion Science*, v. 46, n. 2, p. 343–360, fev. 2004.
- OLOHUNDE, S. T., HAFIZI, A. M., JAMALIAH, I., AL-BAKOOSH, A. A., SEGUN, O. O., SADIQ, I. O.. **Corrosion Resistance of Aluminium–Silicon Hypereutectic Alloy from Scrap Metal.** *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 5(2), 2019.
- OKUYAMA, M., KAWAKAMI, M., ITO, K.. **Anodic dissolution of chromium in acidic sulphate solutions.** *Electrochimica Acta*, 30(6), 757–765, 1985.
- PAN, J., LEYGRAF, C., JARGELIUS-PETTERSSON, R. F. A., LINDEN, J.. **Characterization of High-Temperature Oxide Films on Stainless Steels by Electrochemical Impedance Spectroscopy.** *Oxidation of Metals*, 50(5/6), 431–455, 1998.
- PECKNER, D.; BERNSTEIN, I. M. **Handbook of Stainless Steels.** [S.l.]: McGraw-Hill Book Company, 1977.

- PEREIRA, A. S. **Desenvolvimento de Procedimento de Reparo por Soldagem em Aços Inoxidáveis Martensíticos, com Metal de Adição Similar sem TTP**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC. 2000.
- PEREIRA, U. C. **Avaliação da Influência da Precipitação de Fases Intermetálicas na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Superferrítico**. 76f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.
- PESSU, F.; BARKER, R.; NEVILLE, A. **The Influence of pH on Localized Corrosion Behavior of X65 Carbon Steel in CO₂-Saturated Brines**. CORROSION, vol. 71, n° 12, p. 1452–1466, dez. 2015.
- POLO, J. ., CANO, E., BASTIDAS, J.. **An impedance study on the influence of molybdenum in stainless steel pitting corrosion**. Journal of Electroanalytical Chemistry, 537(1-2), 183–187, 2002.
- PRAWOTO, Y.; IBRAHIM, K.; NIK, W. W. **Effect of ph and chloride concentration on the corrosion of duplex stainless steel**. Arabian Journal for Science and Engineering, v. 34, n. 2, p. 115, 2009.
- RAGAB, A., ALAWI, H., SOREIN, K.. **Effect of atmospheric and marine corrosive environments on tensile, impact and hardness properties of some steels**. Mechanics of Materials, 18(1), 69–77, 1994.
- RIBEIRO, D. V., SOUZA, C. A. C., ABRANTES, J. C. C.. **Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete**. Revista IBRACON de Estruturas e Materiais, 8(4), 529–546, 2015.
- ROSEN, E. M., SILVERMAN, D. C.. **Corrosion Prediction from Polarization Scans Using an Artificial Neural Network Integrated with an Expert System**. CORROSION, 48(9), 734–745, 1992.
- SAEFULOH, I., KANANI, N., RAMADHAN, F. G., RUKMAYADI, Y., YUSUF, Y., ABDULLAH, S., SUSILO, S.. **The Study of Corrosion Behavior and Hardness of AISI Stainless Steel 304 in Concentration of Chloride Acid Solution and Temperature Variations**. Journal of Physics: Conference Series, 1477, 2020.
- SATPATI, A. K., RAVINDRAN, P. V.. **Electrochemical study of the inhibition of corrosion of stainless steel by 1,2,3-benzotriazole in acidic media**. Materials Chemistry and Physics, 109(2-3), 352–359, 2008.
- SCHWENK, W. **Theory of Stainless Steel Pitting**. CORROSION, v. 20, n. 4, p. 129t–137t, abr. 1964.
- SIERADZKI, K.; NEWMAN, R. C. **Stress-corrosion cracking**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 48, n. 11, p. 1101–1113, jan. 1987.
- SILVA, G. C. **Comportamento eletroquímico do cromo em soluções contendo íons cloreto**. 196 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2000.

SMITH, William F. **Structure and Properties of Engineering Alloys**. 2. ed. Singapore: McGraw - Hill, 1993.

SUN, Q., CHEN, K. **Potential Difference of Cyclic Polarization Curve of an Aircraft Al Alloy: ΔE (Esec,corr – Ecorr)**. Journal of Electrochemical Science and Technology, 11(2), 140–147, 2020.

SUNDQVIST, J., KAPLAN, A. F. H. **Sensitisation behaviour of drop-deposited 11% Cr ferritic stainless steel**. Optics & Laser Technology, 108, 487–495, 2018.

TANG, J., YANG, X., WANG, Y., WANG, H., XIAO, Y., APREUTESEI, M., NIE, Z., NORMAND, B.. **Corrosion Behavior of 2205 Duplex Stainless Steels in HCl Solution Containing Sulfide**. Metals, 9(3), 294, 2019.

TZANEVA, B. **Effect of pH on the corrosion behavior of high nitrogen stainless steel in chloride medium**. Journal of Chemical Technology an Metallurgy, v. 48, n 4, p. 393 – 390, abr. 2013.

VON WANDRUSZKA, R.; ORCHARD, S. W.; GREEFF, A. **Corrosion measurements by potential-step chronoamperometry**. Talanta, v. 32, n. 4, p. 307–311, abr. 1985.

WEGRELIUS, L., FALKENBERG, F., OLEFJORD, I. **Passivation of Stainless Steels in Hydrochloric Acid**. Journal of The Electrochemical Society, 146(4), 1397–1406, 1999.

WELDING Handbook. Vol. 4, 8. ed. E.U.A: AWS, 1998.

WU, W.; LIU, Z.; HU, S.; LI, X.; DU, C. **Effect of pH and hydrogen on the stress corrosion cracking behavior of duplex stainless steel in marine atmosphere environment**. Ocean Engineering, v. 146, p. 311–323, dez. 2017.

YU, Y.; SHIRONITA, S.; SOUMA, K.; UMEDA, M.. **Effect of chromium content on the corrosion resistance of ferritic stainless steels in sulfuric acid solution**. Heliyon. Elsevier BV, nov. 2018.

ZHANG, X.; QIN, Z.; ZAGIDULIN, D.; NOËL, J. J.; SHOESMITH, D. W.. **Effect of Oxide Film Properties on the Kinetics of O₂ Reduction on Alloy C-22**. Journal of The Electrochemical Society, 164(13), C911–C917, 2017.

ZHAO, J. M.; ZUO, Y. **The effects of molybdate and dichromate anions on pit propagation of mild steel in bicarbonate solution containing Cl⁻**, Corrosion Science, 44, 2119-2130, 2002.

ZOR, S., SONCU, M., ÇAPAN, L.. **Corrosion behavior of G-X CrNiMoNb 18-10 austenitic stainless steel in acidic solutions**. Journal of Alloys and Compounds, 480(2), 885–888, 2009.