

BRUNA DEL MONACO

DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DOS  
AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS UNS S43000 E UNS S44400  
APÓS DIFERENTES ACABAMENTOS SUPERFICIAIS

Trabalho de Formatura apresentado a  
Escola Politécnica da Universidade de São  
Paulo para a obtenção do título de  
Engenheiro(a) Metalurgista.

São Paulo  
2008

BRUNA DEL MONACO

**DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DOS  
AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS UNS S43000 E UNS S44400  
APÓS DIFERENTES ACABAMENTOS SUPERFICIAIS**

—

Trabalho de Formatura apresentada a  
Escola Politécnica da Universidade de São  
Paulo para a obtenção do título de  
Engenheiro(a) Metalurgista.

Orientadora:  
Professora Dra. Neusa Alonso-Falleiros

São Paulo  
2008

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a professora Dra. Neusa Alonso-Falleiros por toda a dedicação e empenho na realização deste trabalho.

Agradeço ao senhor Antonio Lívio da Silva Nunes pela imensa ajuda e apoio durante a realização deste projeto.

Agradeço a ArcelorMittal Brasil pelo fornecimento das amostras utilizadas neste estudo.

Agradeço a minha família pelo apoio incondicional.

## RESUMO

Os aços inoxidáveis, em especial os ferríticos, são caracterizados por oferecerem elevada resistência à corrosão em muitos meios, um alto grau de resistência à corrosão-sob-tensão em meios contendo íons cloreto, além de apresentarem um custo relativamente baixo quando comparados a outros aços inoxidáveis, devido a ausência de níquel na liga<sup>(1)</sup>. Esses materiais podem conter elementos adicionais de liga como molibdênio, nióbio ou titânio. Os aços inoxidáveis ferríticos Fe-17%Cr são amplamente utilizados na indústria automotiva e para utensílios do gênero alimentício e médico-hospitalares, isto por apresentarem propriedades que possibilitam um alto grau de limpeza do material, quando têm a superfície tratada adequadamente<sup>(2)</sup>.

Neste trabalho foi estudada a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis ferríticos UNS S43000 e UNS S44400 em função do acabamento superficial. Tais acabamentos incluem aqueles fornecidos pela usina ArcelorMittal Brasil denominados no presente texto por N1, 2B, 2D, que variam quanto as etapas a que são submetidos, como por exemplo, laminação à quente, laminação à frio e passe final no laminador de encruamento, denominado *skin pass*. Além destes, foram avaliados acabamentos de laboratório que constaram de lixamento até lixa de grana 100 e 600 e banho em solução 30% ácido sulfúrico por 30 min a 35°C, que receberam a denominação no presente texto de L100, L600 e BA, nesta ordem. Os ensaios foram realizados em solução 3,5% NaCl e o método empregado foi o de polarização potenciodinâmica cíclica e em alguns casos polarização potenciodinâmica. A morfologia de corrosão foi acompanhada em microscópio óptico para determinados acabamentos.

A partir das curvas levantadas pode-se notar que os dois materiais apresentam curvas de formato semelhante e bem características dos aços inoxidáveis ferríticos, submetidos a ensaios em meios contendo íons cloreto. O trecho passivo de óxido de cromo permanece estável ou, às vezes, apresenta

algumas oscilações de densidade de corrente, que podem estar associadas a pites instáveis. No potencial de pite forma-se pelo menos um pite estável, que faz a densidade de corrente crescer rapidamente para cada potencial aplicado.

Para o aço UNS S43000 os potenciais de nucleação de pite variaram de acordo com os acabamentos superficiais da seguinte maneira: L100 foi de  $48\pm88$  (mV,Ag/AgCl); L600,  $88\pm129$  (mV,Ag/AgCl); BA,  $99\pm58$  (mV,Ag/AgCl); 2B,  $173\pm165$  (mV,Ag/AgCl) e 2D foi de  $312\pm159$  (mV,Ag/AgCl). Para o aço UNS S44400 os potenciais de pite variaram da seguinte forma: L100 foi de  $228\pm64$  (mV,Ag/AgCl); L600,  $422\pm23$  (mV,Ag/AgCl); N1,  $438\pm26$  (mV,Ag/AgCl); BA,  $595\pm170$  (mV,Ag/AgCl) e 2B foi de  $1137\pm165$  (mV,Ag/AgCl). Nota-se que a dispersão dos resultados é menor no caso do aço UNS S44400, cuja diferença, com o aço UNS S43000, está na composição química, que possui adições de Ti, Nb e Mo.

De acordo com os resultados obtidos para ambos os aços é possível verificar que a condição superficial altera significativamente a resistência à corrosão por pite, no sentido de que quanto mais homogênea e regular for a superfície da amostra, melhor será a qualidade da película passiva formada e portanto estará menos suscetível a nucleação de pites, o que se evidencia pela elevação do potencial.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável ferrítico. Corrosão por pite. Ensaio eletroquímico. Acabamento superficial.

## ABSTRACT

The stainless steels, especially the ferritic, are characterized by offering elevated corrosion resistance in many environments, good stress-corrosion in environments containing chloride ions, besides all of that it has a relatively low cost compared to other stainless steels, because of the lack of nickel in the alloy. These materials may contain additional elements in the alloy like molybdenum, niobium and titanium. The ferritic stainless steels Fe-17%Cr are largely utilized in automotive industry and for eating and medical utensils, this is because they have properties that allow a high degree of cleanliness of the material, when the surface is adequately treated.

In this study the resistance to the pitting corrosion of the ferritic stainless steels UNS S43000 and UNS S44400 was related to the finishing surfaces. Among all of the finishes were studied, the mill finishes supplied by the factory ArcelorMittal Brazil, were called in this text N1, 2B and 2D, which varied according to the steps they went through, for example, hot rolling, cold rolling and the final step called skin pass.

All of the other finishes were made in the laboratory. These finishes were made by sanding polished using sanders of mesh 100 and 600, and immersion in a solution of 30% sulfuric acid for 30 minutes at 35°C. They were called in this text L100, L600 and BA, in this order. The test of cyclic potentiodynamic polarization was realized in a electrolyte of 3.5% NaCl, and in some cases used potentiodynamic polarization with the same electrolyte. The corrosion results were observed in an optical microscope for certain finishes.

From the gotten results it can be noticed that the two materials present similar and well characteristic behaviors of ferritic stainless steel, submitted to test in environment containing chloride ions. The passive part of chromium oxide remains stable, or at times, has some oscillating current density, that could be

associated to unstable pits. With the pitting potential is formed at least one stable pit that makes the current density rapidly increase for each applied potential.

For the steel UNS S43000 the pitting potential varies according to the surfaces finishes in the according manner L100 was  $48\pm88$  (mV,Ag/AgCl); L600,  $88\pm129$  (mV,Ag/AgCl); BA,  $99\pm58$  (mV,Ag/AgCl); 2B,  $173\pm165$  (mV,Ag/AgCl) e 2D was  $312\pm159$  (mV,Ag/AgCl). For the steel UNS S44400 the pitting potential varies according to: L100 was  $228\pm64$  (mV,Ag/AgCl); L600,  $422\pm23$  (mV,Ag/AgCl); N1,  $438\pm26$  (mV,Ag/AgCl); BA,  $595\pm170$  (mV,Ag/AgCl) and 2B was  $1137\pm165$  (mV,Ag/AgCl). Notice that the dispersion of the results is smaller in the case of the UNS S44400 steel. This difference compared to the UNS S43000 steel is in the chemical composition that additionally has molybdenum, niobium and titanium.

According to the obtained results for both of the steels it is possible to verify that surface's condition significantly alters the resistance to the pitting corrosion, in the sense that however much more homogeneous and regular the surface sample is, the better the quality of the passive layer formed will be and consequently it will be less susceptible to pit nucleation, which is shown by the increased potential.

**Key words:** Ferritic stainless steel. Pitting corrosion. Electrochemical test. Surface finishing.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases Fe-Cr, típico dos aços inoxidáveis ferríticos, publicado pela American Society for Metals <sup>(7)</sup> .....	5
Figura 2. Deslocamento do gamma-loop do diagrama de fases Fe-Cr para teores crescentes de carbono e nitrogênio <sup>(7)</sup> .....	5
Figura 3. Mecanismo autocatalítico de crescimento do pite <sup>(15)</sup> .....	11
Figura 4. Curva exemplo típica de aços inoxidáveis em meios contendo íons cloreto, identificando a leitura do potencial de corrosão (Ecorr), potencial de proteção (Epp) e o potencial de pite (Ep) <sup>(21)</sup> .....	15
Figura 5. Aspecto do aço UNS S43000 após polimento até 1 µm. Estrutura de grãos de ferrita e pequena quantidade de inclusões. Sem ataque. Aumento: (a) 50x e (b) 100x. Microscópio óptico. ....	26
Figura 6. Microestrutura do aço UNS S43000 resultante da prática W. Distribuição de precipitados ricos em cromo no interior dos grãos. Aumento: (a) 50X e (b) 100X. Microscópio óptico. ....	27
Figura 7. Microestrutura do aço UNS S43000 resultante da prática W. Visualização dos contornos de grãos ferríticos e as cavidades provenientes da dissolução dos carbonetos de cromo intragranulares. Aumento: (a) 2500x e (b) 15000x. MEV. ....	27
Figura 8. Aspecto do aço UNS S44400 após polimento até 1µm. Estrutura de grãos de ferrita e pequena quantidade de inclusões. Diferença acentuada de desbaste entre os grãos. Sem ataque. Aumento: (a) 50X e (b) 100X. Microscópio óptico.....	28
Figura 9. Microestrutura do aço UNS S44400 resultante da prática W. Nota-se a presença de grãos recristalizados de ferrita e com maior aumento a ocorrência de degraus nos contornos de grão, evidenciando a ausência de precipitados ricos em cromo. Encontram-se algumas cavidades,	

possivelmente locais de inclusões e/ou outras fases arrancadas ou dissolvidas.....	29
Figura 10. Microestrutura do aço UNS S44400 resultante da prática W. Visualização dos contornos de grãos ferríticos formando degraus e confirmando a ausência da fase rica em cromo nessas regiões. Segundo Botton <sup>(31)</sup> , as partículas claras são precipitados ricos em titânio, e as cavidades podem ter se originado devido a dissolução da matriz seguida de queda dos precipitados. Aumento: (a) 2500x e (b) 5000x. MEV.....	30
Figura 11. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço .....	31
Figura 12. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S43000 na condição 2D.....	32
Figura 13. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S43000 na condição L100 .....	32
Figura 14. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S43000 na condição L600 .....	33
Figura 15. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S43000 na condição BA ..	33
Figura 16. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S44400 na condição superficial N1. ....	35
Figura 17. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S44400 na condição superficial 2B.....	35
Figura 18. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S44400 na condição superficial L100.....	36
Figura 19. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S44400 na condição superficial L600.....	36
Figura 20. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S44400 na condição superficial BA. ....	37
Figura 21. Gráfico dos valores médios de Ep para os aços UNS S43000 e S44400 em função do acabamento superficial.....	41

- Figura 22. Superfície do aço UNS S43000 com acabamento 2B. Sem polimento. Sem ataque. Pode-se observar riscos e rugosidade que indicam a direção de laminação do aço. Aumento: 50X. Microscópio óptico ..... 44
- Figura 23. Superfície do aço UNS S43000 acabamento 2B, sem polimento, após polarização potenciodinâmica cíclica. Pode-se observar riscos existentes no aço . (a) A nucleação e crescimento dos pites se deu preferencialmente nos riscos pré-existentes na superfície. Aumento: 50X. (b) e (c) Outros pites nucleados sobre os riscos pré-existentes. Aumento (b): 100X e Aumento (c): 50X. (d) Exemplo de pite em região aparentemente livre de defeitos – nota-se que o crescimento do pite acompanha a direção da laminação. Aumento 50X. Microscópio óptico ..... 45
- Figura 24. Superfície do aço UNS S43000 com acabamento 2D. Sem polimento. Sem ataque. Pode-se observar riscos e rugosidade que indicam a direção de laminação do aço. Aumento: 50X. Microscópio óptico ..... 46
- Figura 25. Superfície do aço UNS S43000 acabamento 2D, sem polimento, após polarização potenciodinâmica cíclica. Pode-se observar riscos existentes no aço . A nucleação e crescimento dos pites se deu nos riscos pré-existentes na superfície e também em região aparentemente livre de defeitos. Aumento: 50X. Microscópio óptico . ..... 47
- Figura 26. Superfície do aço UNS S44400 com acabamento 2B. Sem polimento. Sem ataque. Pode-se observar os grãos ferríticos e a rugosidade que indicam a direção de laminação do aço. Aumento: 50X. Microscópio óptico . 48
- Figura 27. Superfície do aço UNS S44400 acabamento 2B, sem polimento, após polarização potenciodinâmica cíclica. Tanto em (a) quanto em (b) o crescimento do pite ocorreu em região aparentemente livre de defeitos – nota-se que o crescimento do pite acompanha a direção da laminação. Aumento 50X. Microscópio óptico . ..... 48
- Figura 28. Superfície do aço UNS S44400 acabamento N1. Pode-se observar a rugosidade característica da direção de laminação do aço e inúmeras cavidades na superfície do material correspondentes a corrosão que o

material sofreu durante seu processamento na usina (decapagem e passivação em banhos de ácidos). Aumento: 50X. Microscópio óptico .....	49
Figura 29. Superfície do aço UNS S44400 acabamento N1. Após polarização potenciodinâmica. Pode-se observar a rugosidade característica da direção de laminação do aço e inúmeras cavidades na superfície do material correspondentes a corrosão que o material sofreu durante seu processamento na usina. Aqui, a cavidade maior é um pite, encontrado após o ensaio de polarização potenciodinâmica. Aumento: 50X. Microscópio óptico .....	50
Figura 30. Morfologia dos pites causados pelos ensaios de polarização potenciodinâmica no aço UNS S43000, acabamento 2B. Observa-se que é visível a possível existência de produtos de corrosão dentro do pite. Aumento: (a) 250x, (b) 1000x e (c) 8000x. MEV.....	51
Figura 31. Resultado da análise de composição química para o aço UNS S43000, acabamento 2B, na região fora do pite. O resultado é semelhante ao da composição química do aço. ....	52
Figura 32. Resultado da análise de composição química para o aço UNS S43000, acabamento 2B, na região dentro do pite. Nota-se um teor de cromo elevado. ....	52
Figura 33. Morfologia dos pites causados pelos ensaios de polarização potenciodinâmica no aço UNS S44400, acabamento 2B. Não é visível a presença de produtos de corrosão dentro do pite. Aumento: (a) 150x, (b) 1200x e (c) 3500x. MEV.....	53
Figura 34. Resultado da análise de composição química para o aço UNS S44400, acabamento 2B, na região fora do pite. O resultado é semelhante ao da composição química do aço. ....	54
Figura 35. Resultado da análise de composição química para o aço UNS S44400, acabamento 2B, na região dentro do pite. Nota-se um teor de cromo elevado. ....	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química do aço inoxidável UNS S43000 segundo a norma 6	
Tabela 2. Composição química do aço inoxidável UNS S44400 segundo a norma 7	
Tabela 3. Valores registrados na literatura que avaliam a resistência à corrosão por pite do aço inoxidável ferrítico UNS S43000 e S44400 pelo método potenciodinâmico em 3,5% NaCl e acabamento de lixa #600. ....	17
Tabela 4. Composição química (%massa) do aço UNS S43000 (balanço ferro), acabamento 2B. ....	18
Tabela 5. Composição química (%massa) do aço UNS S43000, acabamento 2D . .....	19
Tabela 6. Composição química (%massa) do aço UNS S44400, acabamento N1. .....	19
Tabela 7. Composição química (%massa) do aço UNS S44400, acabamento 2B. .....	20
Tabela 8. Descrição dos acabamentos superficiais. ....	20
Tabela 9. Acabamentos ensaiados para cada um dos aços: UNS S43000 e UNS S44400.....	21
Tabela 10. Parâmetros obtidos a partir de curvas de polarização potenciodinâmica cíclica e potenciodinâmica em 3,5% NaCl para o aço inoxidável ferrítico UNS S43000 e UNS S44400 em função do acabamento superficial.....	40

## SUMÁRIO

1. Introdução e justificativa.....	1
2. Objetivos .....	2
3. Revisão Bibliográfica .....	3
3.1. Características dos aços inoxidáveis ferríticos .....	3
3.1.1. O aço inoxidável ferrítico UNS S43000.....	6
3.1.2. O aço inoxidável ferrítico UNS S44400.....	7
3.2. Corrosão por pite .....	8
3.2.1. Quebra da película passiva e nucleação do pite.....	8
3.2.2. Crescimento do pite .....	10
3.2.2. Fenômeno de repassivação.....	11
3.3. Ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica.....	12
3.4. Acabamento superficial.....	15
4. Materiais e Métodos.....	18
4.1. Materiais .....	18
4.1.1. Acabamentos superficiais.....	20
4.2. Preparação dos corpos-de-prova e demais procedimentos .....	21
4.2.2. Preparação dos corpos-de-prova para exames metalográficos .....	21
4.2.3. Preparação dos corpos-de-prova para os ensaios eletroquímicos .....	22
5. Resultados e Discussão.....	25
5.1 Caracterização Microestrutural .....	25
5.1.1. Exame Metalográfico para o aço UNS S43000 .....	25
5.1.2. Exame Metalográfico para o Aço UNS S44400.....	27
5.2. Resistência à corrosão por pite .....	30
5.2.1. Efeito do acabamento superficial para o aço UNS S43000.....	31
5.2.2. Efeito do acabamento superficial para o aço UNS S44400.....	34
5.2.3. Valores dos potenciais de corrosão e pite.....	38

5.2.3. Exames da superfície antes e após polarização potenciodinâmica cíclica .....	44
5.3. Morfologia dos pites e aspectos da composição química .....	50
5.3.1. O aço UNS S43000 acabamento 2B .....	51
5.3.2. O aço UNS S44400 com acabamento 2B .....	53
6. Conclusões .....	56
7. Referências Bibliográficas .....	57

## **1. Introdução e justificativa**

Durante anos optou-se pela utilização de aços inoxidáveis austeníticos em situações que requeriam resistência à corrosão. Esta escolha se baseava no fato de que os aços inoxidáveis austeníticos apresentam de forma combinada, resistência à corrosão e excelentes propriedades mecânicas.

Estes materiais têm em sua composição o elemento cromo, que é comum em todas as classes de aços inoxidáveis, e o elemento níquel em alto teor. Com a alta de preços do níquel, os custos associados a sua produção se elevaram de maneira intensa e significativa, comprometendo sua utilização. A necessidade de utilizar materiais alternativos impulsionou o uso dos ferríticos, já que estes não contem níquel como elemento de liga e portanto apresentam custo inferior.

Diante deste quadro justifica-se a pesquisa das propriedades dos aços inoxidáveis ferríticos, visando sua possível aplicação onde se empregam atualmente os aços austeníticos.

Na literatura, dados referentes a esses aços não são facilmente encontrados. Observa-se que existem poucos trabalhos sobre a resistência à corrosão por parte de aços inoxidáveis ferríticos, particularmente do tipo UNS S44400, que contém adições de nióbio, titânio e molibdênio, e faz parte de uma nova geração dos ferríticos.

Essa situação oferece uma extensa área para pesquisa e desenvolvimento desses materiais, na avaliação de sua resistência à corrosão e de suas propriedades mecânicas.

## 2. Objetivos

O objetivo do trabalho é determinar a influência do acabamento superficial na resistência à corrosão por pite dos aços UNS S43000 e UNS S44400. Para tanto, foram realizados os seguintes ensaios e exames em soluções contendo íon cloreto:

- Polarização potenciodinâmica cíclica em 3,5%NaCl.
- Microscopia óptica e eletrônica de varredura para caracterização microestrutural, da morfologia da corrosão e aspectos da superfície.

### 3. Revisão Bibliográfica

Os aços inoxidáveis são as ligas metálicas mais amplamente utilizadas quando se deseja resistência à corrosão. A resistência à corrosão desses aços deve-se à presença de cromo em solução sólida, a qual deve ser superior a 11%. A presença de cromo livre na liga permite a formação de uma película contínua na superfície do metal, aderente, não porosa e auto-regenerativa que recebe o nome de película passiva e que protege o aço de agentes corrosivos seja em meio aquoso, orgânico ou atmosférico<sup>(3)</sup>.

#### 3.1. Características dos aços inoxidáveis ferríticos

As ligas de aços inoxidáveis podem apresentar elementos estabilizadores da fase austenita ou ferrita. Os aços inoxidáveis com altos teores de elementos estabilizadores de ferrita tal como cromo, silício e molibdênio recebem o nome de aços inoxidáveis ferríticos e apresentam estrutura cristalina cúbica de corpo centrado<sup>(4)</sup>.

Os aços inoxidáveis ferríticos, não podem ser endurecidos por tratamento térmico e são basicamente utilizados na condição recocida. Possuem uma maior trabalhabilidade e maior resistência à corrosão que os aços martensíticos devido ao maior teor de cromo. Possuem boas propriedades físicas e mecânicas e são efetivamente resistentes à corrosão atmosférica e a soluções fortemente oxidantes. Uma das propriedades do aço inoxidável ferrítico é a não susceptibilidade à corrosão sob tensão. São ferromagnéticos. As aplicações principais são aquelas que exigem boa resistência à corrosão, ótima aparência superficial e requisitos mecânicos moderados<sup>(5)</sup>.

Pode-se citar, como aplicações, o uso dos aços inoxidáveis ferríticos em painéis solares, conversores catalíticos automotivos, uso nas indústrias químicas e petrolíferas e em aplicações marinhas<sup>(6)</sup>.

Os aços inoxidáveis ferríticos mais antigos, apresentavam propriedades mecânicas mais pobres e baixa soldabilidade quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos, e por isso tinham uso restrito quando comparado a estes. A maior razão para o recente aumento do uso dos aços inoxidáveis ferríticos foi o desenvolvimento e melhorias na soldabilidade e nas propriedades mecânicas, resultante da evolução dos processos de fusão e métodos de refino do aço. Esses avanços aliados ao alto preço do níquel, aumentaram o interesse nessa classe de aços inoxidáveis<sup>(6)</sup>.

Em teoria os aços inoxidáveis ferríticos são estruturalmente simples. À temperatura ambiente consiste em uma liga Fe-Cr, contendo cromo em solução sólida em uma fase ferrítica ( $\alpha$ ) com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. As ligas contêm pouco carbono dissolvido, a maioria dele presente em forma de carbonetos de cromo precipitados. São ligas que contém teores variando entre 10,5 e 30%Cr. Pode-se analisar no diagrama de fases Fe-Cr, (figura 1) que<sup>(7)</sup> :

- uma solução sólida Fe-Cr é totalmente ferrítica (CCC) se apresentar um teor de cromo superior a 13% e estiver acima de 820°C;
- a austenita ( $\gamma$ ) ocorre para o ferro puro, entre as temperaturas de 910°C e 1400°C;
- com a crescente adição de cromo até o teor de 13% a faixa de temperatura na qual a austenita ( $\gamma$ ) ocorre é reduzida até o mínimo a 850°C (8%Cr) e aumenta rapidamente até 1000°C (13%Cr)<sup>(8)</sup>.

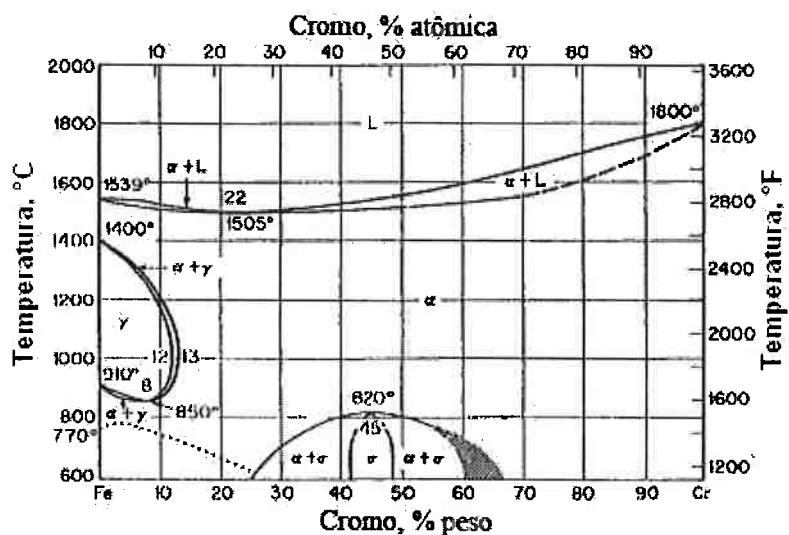


Figura 1. Diagrama de fases Fe-Cr, típico dos aços inoxidáveis ferríticos, publicado pela American Society for Metals<sup>(7)</sup>.

A curva que separa a região de existência da austenita da ferrita, para diferentes teores de cromo e temperatura, recebe o nome de *gamma-loop*. Nesta região a liga apresenta estrutura ferrítica simultaneamente com estrutura austenítica. A adição de elementos como carbono e nitrogênio, por serem estabilizadores da austenita, causam um deslocamento do *gamma-loop* em direção a teores superiores de cromo<sup>(9)</sup>.

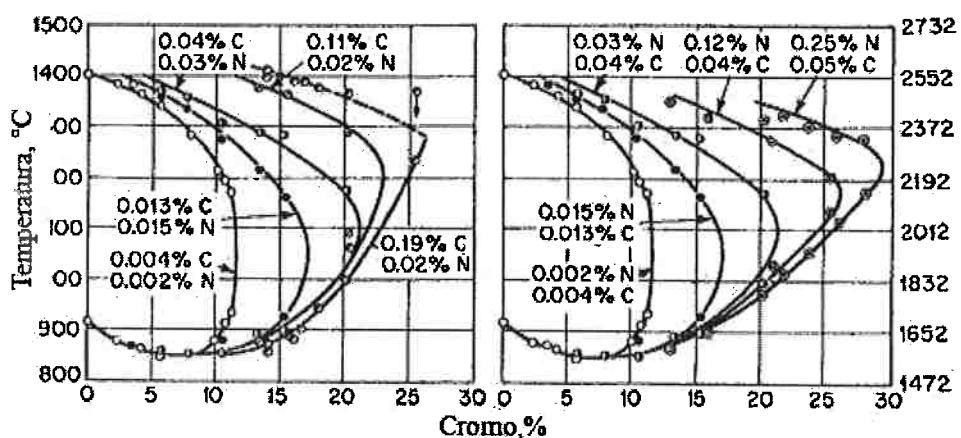


Figura 2. Deslocamento do gamma-loop do diagrama de fases Fe-Cr para teores crescentes de carbono e nitrogênio<sup>(7)</sup>.

Os aços inoxidáveis ferríticos podem ser separados em três grupos cronologicamente. A primeira geração de ferríticos que inclui aços de

especificação AISI 430, 442 e 446, contém somente cromo como elemento estabilizador da ferrita, e sua estrutura é geralmente de matriz ferrítica contendo carbonetos. Alguns deles, como é o caso do 430, podem formar austenita pelo aquecimento e a austenita pode se transformar em martensita com o resfriamento brusco, podendo gerar uma estrutura ferrítica que contém martensita<sup>(10)</sup>.

A segunda geração, da qual pertencem os aços de especificação AISI 405 e 409, tem menor teor de cromo (10,5% a 14,5%) e carbono (0,08% máximo), mas elementos fortemente formadores de ferrita são adicionados na fusão. Alguma martensita pode ser formada a partir de tratamento térmico apropriado<sup>(10)</sup>.

Com a evolução nos sistemas de fusão e métodos de refino, desenvolveu-se uma terceira geração de ferríticos, que recebeu o nome de super-ferríticos. Neste caso estão os aços de especificação AISI 444 e ligas como E-Brite 26-1 (UNS S44627). Neles a presença de intersticiais é mínima (0,01 a 0,03% de carbono) e alguns são estabilizados com titânio, nióbio, tântalo ou zircônio no intuito de reduzir a formação de carbonetos de cromo ou nitretos<sup>(10)</sup>.

### 3.1.1. O aço inoxidável ferrítico UNS S43000

A composição química do aço inoxidável ferrítico UNS S43000 especificada conforme a norma ASTM A240/ A240M-03<sup>(11)</sup> está apresentada na tabela 1.

Tabela 1. Composição química do aço inoxidável UNS S43000 segundo a norma ASTM A 240/A 240M-03<sup>(11)</sup>.

%Cr	%Ni	%Mo	%Ti	%Nb	%C	%Mn	%Si	%P	%S
16-18	-	-	-	-	0,12 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	0,040 <sub>máx</sub>	0,03 <sub>máx</sub>

O aço inoxidável UNS S43000 pertence a primeira geração dos aços inoxidáveis ferríticos. Esta é a liga da qual a maioria dos ferríticos deriva, com variações na composição química, destinadas a promover melhores propriedades específicas. Tem como características boa resistência à corrosão sob tensão, mas apresenta

limitações quanto a resistência à corrosão por pite. O aço UNS S43000 é utilizado em equipamentos de processamento de alimentos, tanques de ácido nítrico entre outros equipamentos<sup>(10)</sup>.

### 3.1.2. O aço inoxidável ferrítico UNS S44400

A composição química do aço inoxidável ferrítico UNS S44400 especificada conforme norma ASTM A 240/A 240M-03<sup>(11)</sup> esta apresentada na tabela 2.

Tabela 2. Composição química do aço inoxidável UNS S44400 segundo a norma ASTM A 240/A 240M-03<sup>(11)</sup>.

%Cr	%Ni	%Mo	%Ti	%Nb	%C	%N	%Mn	%Si	%P	%S
17,5-19,5	1,00 <sub>máx</sub>	1,75-2,50	*	*	0,025 <sub>máx</sub>	0,035 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	1,00 <sub>máx</sub>	0,040 <sub>máx</sub>	0,03 <sub>máx</sub>

\*  $[0,20+4(C+N)] < (Ti+Cb) < 0,8$

O aço inoxidável UNS S44400 pertence a terceira geração de ferríticos, contendo um teor de cromo levemente maior que o UNS S43000. Os teores de carbono e nitrogênio são mais baixos do que da primeira geração e são adicionados elementos estabilizadores como o titânio e nióbio. Estes elementos formam carbonetos e nitretos mais estáveis que os carbonetos de cromo e, portanto deixam o cromo em solução sólida, livre para formar a película passiva e realizar a proteção contra a corrosão.

Nesta liga observa-se a presença de molibdênio em um teor de aproximadamente 2%. O molibdênio tem como efeito melhorar a resistência à corrosão por pite da liga, pela formação de íons complexos junto à região onde houve o rompimento da película passiva, promovendo um bloqueio para o crescimento do pite. É mais efetivo no aumento da resistência à corrosão associado a altos teores de cromo. O molibdênio é um elemento estabilizador da fase ferrita<sup>(10)</sup>.

Este aço combina a boa resistência à corrosão sob tensão, comuns aos aços inoxidáveis ferríticos, com excelente resistência à corrosão por pite, podendo

comparar-se aos aços inoxidáveis austeníticos, especialmente em solução que contem íons cloreto. O aço UNS S44400 é aplicado em coletores solares, tanques de água quente, equipamentos de processos químicos entre outros<sup>(10)</sup>.

### 3.2. Corrosão por pite

Os aços inoxidáveis ferríticos, assim como os aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos, apresentam um tipo de corrosão localizada, quando em contato com uma solução que contem íons cloreto ou outros halogênios, chamada de corrosão por pite. De maneira simplificada, este tipo de corrosão consiste em um ataque de natureza eletroquímica, com formação de cavidades na superfície do metal, de pequeno diâmetro que dependendo das condições podem chegar a grandes profundidades e comprometer toda a estrutura.

A corrosão por pite é um complexo processo que ocorre na superfície passivada do metal e que pode ser dividido em uma seqüência de estágios. Para cada estágio do desenvolvimento e crescimento do pite há um mecanismo envolvido. Basicamente existem três estágios que estão descritos nos próximos itens<sup>(12)</sup>.

#### 3.2.1. Quebra da película passiva e nucleação do pite

A película passiva é uma película de óxidos hidratados muito fina, com espessura variando de 10 a 50Å. Quando comparada à composição da matriz, os filmes são enriquecidos com cromo, silício e molibdênio. Normalmente os filmes são virtualmente livres de poros, mas pode ser enfraquecida e destruída em certas condições o que gera a quebra da película passiva<sup>(13)</sup>.

- Quebra da película passiva

Três mecanismos são discutidos por vários autores para a quebra da passividade: o mecanismo de penetração, mecanismo de quebra do filme e o mecanismo de adsorção<sup>(12)</sup>.

*Mecanismo de penetração:* Envolve a transferência de ânions através do filme de óxido, para a superfície do metal, onde eles iniciam sua ação específica. A alta força de campo elétrico e uma alta concentração de defeitos dentro da estrutura da camada de óxido passivada, que está então desordenada, podem explicar este tipo de transferência. <sup>(12)</sup>

*Mecanismo de quebra do filme:* Requer quebra do filme, o que dá acesso direto dos ânions para a superfície não protegida do metal. A ocorrência de fissuras dentro da película passiva pode ocorrer através de uma mudança repentina no potencial de eletrodo, até mesmo em uma direção negativa, o que irá causar tensões dentro da película passiva. Além desse fator, mudanças químicas e eletroquímicas fornecem explicações razoáveis a esse mecanismo, especialmente para um estado não-estacionário da película. <sup>(12)</sup>

*Mecanismo de adsorção:* Inicia com a adsorção dos ânions agressivos na superfície do óxido, os quais provocam a formação de cátions complexos nesta superfície. A reação de adsorção do ânion agressivo ocorre em uma etapa muito rápida, pois requer uma energia de ativação muito baixa, não sendo portanto a etapa controladora do processo. A transferência do cátion complexo da camada de óxido para o eletrólito é a reação que controla a velocidade do processo. Se para determinadas condições sua cinética é muito lenta a dissolução não irá ocorrer, entretanto se a cinética for favorável, haverá a transferência catalítica dos cátions do óxido para o eletrólito levando a uma diminuição da espessura da película passiva, com a possibilidade de remoção total da película <sup>(12)</sup>.

Uma separação desses mecanismos às vezes não é apropriada, como por exemplo, a penetração da camada passiva através de algum defeito muito

pequeno não é necessariamente muito diferente da ocorrência de fissuras no filme que permite o fácil acesso de ânions agressivos para a superfície do metal como é descrito nos mecanismos de quebra do filme<sup>(12)</sup>.

- Nucleação do pite

Em potenciais próximos ao potencial de corrosão, o aço inoxidável tende a formar uma película passiva impermeável, porém com o aumento do potencial de eletrodo os haletos adsorvem preferencialmente nas regiões de defeitos da película passiva. Desse modo elementos presentes na película como  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$  são substituídos por haletos. A adsorção do haleto na película aumenta a capacidade da camada de conduzir cargas elétricas o que a torna mais condutora. Desta forma, este filme torna-se capaz de suportar maiores densidades de corrente, além de ocorrer remoção de cátions do material. Quando o tamanho da região na interface película/solução atinge um valor crítico, o pite ocorre<sup>(14)</sup>.

### 3.2.2. Crescimento do pite

Na figura 3 há um metal M, que está em processo de crescimento de pite em solução aerada de cloreto de sódio. A rápida dissolução ocorre dentro do pite, enquanto a redução do oxigênio ocorre nas superfícies adjacentes. Este processo é auto-estimulado e auto-propagável. A dissolução do metal dentro do pite tende a produzir um excesso de cargas positivas nesta área, resultando na migração de íons cloreto para manter a eletroneutralidade. Desta forma, no pite existe uma alta concentração de  $\text{MCl}$  e, como resultado da hidrólise, uma alta concentração de íons hidrogênio, o que diminui continuamente o pH no seu interior. Os íons hidrogênio e cloreto estimulam a dissolução da maioria dos metais e ligas, e o processo inteiro acelera com o tempo. Sendo a solubilidade do oxigênio virtualmente igual a zero em soluções concentradas, não ocorre redução de oxigênio dentro do pite. A redução catódica nas superfícies adjacentes do pite tendem a suprimir a corrosão nesses locais: os pites protegem catodicamente a

superfície metálica onde se dá a redução do oxigênio<sup>(15)</sup>; por sua vez, a maior área passiva não atacada, polariza anodicamente a região menos nobre do interior do pite, aumentando a velocidade de dissolução por efeito galvânico.

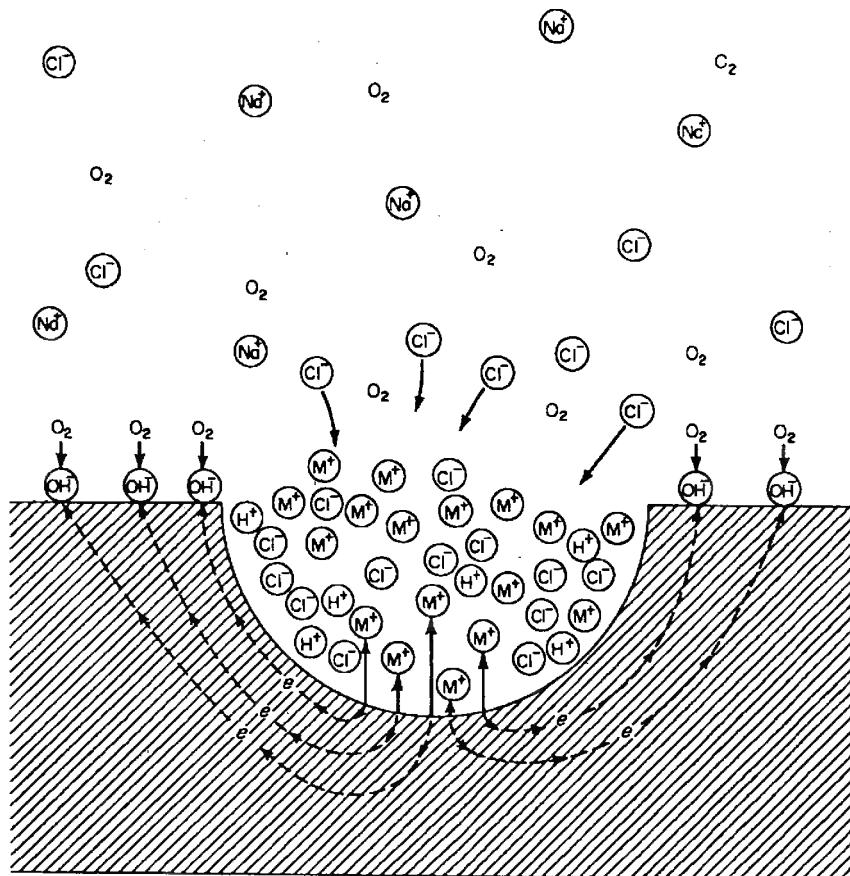


Figura 3. Mecanismo autocatalítico de crescimento do pite<sup>(15)</sup>.

### 3.2.2. Fenômeno de repassivação

Durante o crescimento do pite, a solução dentro dos mesmos se torna concentrada em íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$ , cátions do metal e uma camada de sal formada no fundo do pite. Assim é muito mais fácil passivar o metal dentro do pite quando ele começa a crescer do que quando está em crescimento. Alguns processos se propõem a explicar o mecanismo de repassivação, dentre eles:

- A repassivação envolve taxas competitivas de reações na superfície de formação de óxidos e de  $\text{Cl}^-$  no fundo do pite. A repassivação ocorre através da nucleação e crescimento de um óxido em um filme de sal.
- O processo de repassivação ocorre quando a concentração de íons complexos de  $\text{MetalCl}^-$ , no fundo do pite caem para uma concentração crítica. Sugere-se que a porcentagem crítica de saturação dependa da composição da liga, mas independa do potencial externo. Entretanto, a taxa com que o íon  $\text{Cl}^-$  decresce para um valor crítico dentro do pite, depende do potencial externo.
- A repassivação do pite ocorre pela diminuição do potencial de eletrodo, através da aplicação de potencial por dispositivo externo, até que o potencial de eletrodo no fundo do pite seja menor que o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) do metal em uma célula fechada<sup>(16)</sup>.

O filme passivo atua como um inibidor, bloqueando a superfície do metal contra espécies agressivas. A repassivação consiste na formação de um filme de óxido ou na formação de óxido em conjunto com um filme de sal no fundo do pite<sup>(16)</sup>.

### 3.3. Ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica

Nos ensaios para determinação da resistência à corrosão por pite obtém-se o potencial de pite. Esse valor corresponde ao limite de potencial de eletrodo para ocorrer a corrosão por pite. Essa medida depende de vários fatores tais como acabamento superficial, composição do eletrólito, método utilizado, entre outros.

No presente trabalho é utilizado o método de polarização potenciodinâmica cíclica para medição do potencial de pite ( $E_p$ ). Neste método o potencial aplicado varia continuamente no sentido anódico (sentido da varredura do potencial) a partir do potencial de corrosão. O potencial de nucleação é determinado no momento em que a densidade de corrente sofre um aumento brusco em relação ao potencial de

pite aplicado. Ao atingir certo valor de densidade de corrente, o potencial é revertido, nas mesmas condições do sentido de varredura anódica. Quando o pite (ou os pites) nucleado(s) na primeira etapa torna-se passivo ou atinge densidade de corrente nula (repassivação do pite), tem-se o potencial de proteção (Epp).

Na execução deste método as seguintes variáveis devem ser levadas em consideração:

- **Velocidade de varredura:** Para baixas velocidades de varredura, ou seja, para velocidades nas quais é possível a formação da película passiva com boa qualidade, a tendência é o aumento do potencial de pite com o aumento da velocidade de varredura. Isto significa dizer que levando-se em consideração o tempo de incubação para a nucleação do pite, o aumento da velocidade de varredura provoca o surgimento do pite em potenciais mais nobres, o que significa dizer que o potencial de pite se elevou. Por outro lado, o efeito de velocidades intermediárias e rápidas parece ser função da cinética de formação da película passiva no potencial de corrosão e nos potenciais aplicados. Se a cinética de formação da película passiva é rápida, mesmo com o aumento da velocidade o potencial de pite caminha na direção mais nobre. Caso contrário, tem-se uma película menos resistente, o que facilita a nucleação do pite<sup>(17)</sup>.
- **Tempo de imersão:** Manning<sup>(18)</sup> determinou o valor de Ep para várias ligas após 2min e 60min de imersão, constatando que para o maior tempo de imersão o valor de Ep torna-se maior<sup>(18)</sup>.
- **Corpo-de-prova:** o tipo de corpo-de-prova influencia os resultados eletroquímicos pelo fato de haver possibilidade de corrosão em fresta nas interfaces corpo-de-prova/ dispositivo de montagem<sup>(19)</sup>.
- **Condição superficial:** A condição superficial dos materiais passivos afeta a susceptibilidade à corrosão por pite. Um corpo-de-prova que contém defeitos superficiais terá maior probabilidade de nuclear um pite<sup>(20)</sup>.

A partir de curvas de polarização potenciodinâmica cíclica em meio contendo cloreto é possível determinar parâmetros que medem a resistência à corrosão por pite de materiais passivos. Entre eles têm-se:

- $E_{corr}$ : Potencial de corrosão. É o potencial de eletrodo estabelecido após a imersão do corpo-de-prova na solução.
- $E_p$ : Potencial de nucleação de pite. Estabelecido quando a densidade de corrente cresce continuamente. O crescimento da densidade de corrente indica que pelo menos um pite estável foi nucleado e está ativo.
- $E_{pp}$ : Potencial de proteção. Estabelecido quando a densidade de corrente é nula, ou quando ocorre cruzamento do trecho de reversão com o trecho passivo (por vezes, não é possível observar o potencial de proteção, que aparentemente é inferior ao potencial de corrosão).

A figura 4 representa uma curva típica de aços inoxidáveis em meios contendo íons cloreto. Essa curva foi extraída do trabalho de Oliveira<sup>(21)</sup> e representa o resultado da polarização potenciodinâmica cíclica para o aço UNS S43000 solubilizado a 1200°C por 20 minutos, nas seguintes condições: 300 segundos de tempo de imersão em solução 3,5% NaCl, velocidade de varredura 1mV/s, potencial inicial aplicado igual ao potencial de corrosão, densidade de corrente reverso  $10^{-3}$ A/cm<sup>2</sup> e o potencial final igual ao potencial de corrosão.

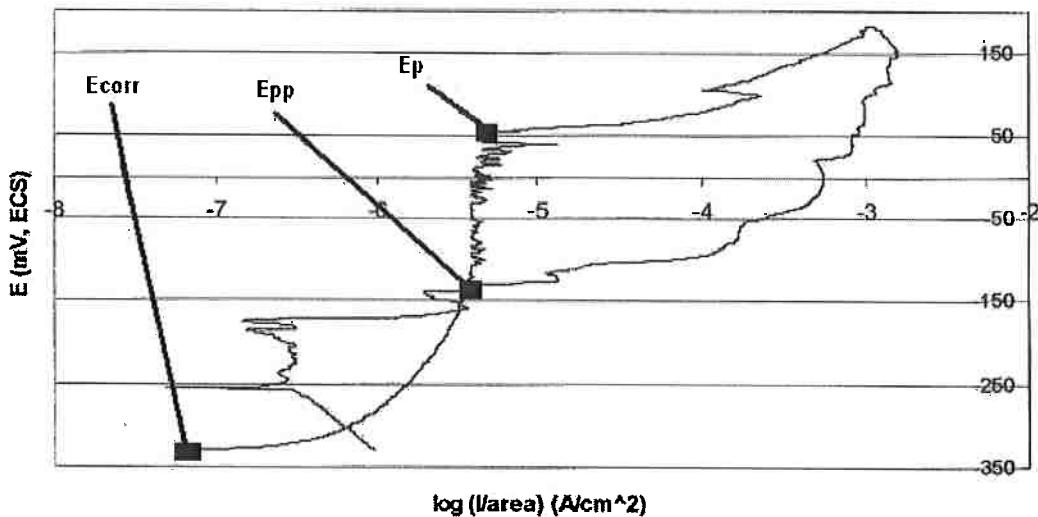


Figura 4. Curva exemplo típica de aços inoxidáveis em meios contendo íons cloreto, identificando a leitura do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), potencial de proteção ( $E_{pp}$ ) e o potencial de pite ( $E_p$ )<sup>(21)</sup>.

### 3.4. Acabamento superficial

A qualidade da superfície metálica é um parâmetro muito importante que afeta a nucleação de pite. A qualidade do filme de óxido protetor na superfície é função de propriedades químicas e metalúrgicas dos metais e fatores do meio ambiente. A superfície metálica pode ser modificada para produzir uma superfície mais resistente ao pite, através de uma preparação superficial apropriada e por um tratamento superficial<sup>(22)</sup>.

Uma superfície mais homogênea química e fisicamente apresenta um maior potencial de pite, menor número de pites na superfície e consequentemente oferece uma maior resistência à corrosão por pite. A aspereza, rugosidade da superfície, é geradora de um alto número de regiões, onde uma concentração crítica de  $\text{Cl}^-$  pode facilitar a formação do pite. Uma preparação incorreta da superfície pode portanto aumentar o número de sítios ativos para a nucleação de pite<sup>(22)</sup>.

Os efeitos da aspereza da superfície no potencial de pite foram estudados e documentados por alguns pesquisadores. Segundo Defrancq<sup>(22)</sup>, para ferros e aços, o potencial de pite aumenta com o aumento da aspereza (irregularidade) da superfície. De acordo com Defrancq, este efeito não se atribui à ocorrência de imperfeições no filme de óxidos, mas sim a um aumento de energia dos cátions metálicos, resultando em sua dissolução em potenciais mais baixos<sup>(22)</sup>.

Sydberger<sup>(23)</sup> constatou em seu trabalho que a decapagem de aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, com 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tem um efeito benéfico sobre a resistência à corrosão por pite quando, na decapagem, são removidas as inclusões de sulfeto<sup>(23)</sup>.

Estudos relacionados ao efeito do polimento mecânico de aços austeníticos foram realizados e verificou-se que o potencial de pite do aço inoxidável 304L monofásico diminuiu com o aumento da rugosidade da superfície. Este efeito não foi observado para aços dúplex. No entanto não há referências claras quanto a este tipo de ensaio e documentação para aços inoxidáveis ferríticos<sup>(22)</sup>.

Podem ser listadas algumas condições superficiais que aumentam a condutividade para um ataque localizado na superfície, o que leva à formação do pite, são elas:

- sítios de dissolução preferenciais como discordâncias, contornos de grão e trabalho a frio localizado;
- fases dispersas tais como carbonetos, sulfetos, óxidos e compostos intermetálicos;
- recobrimento irregular da superfície como um filme descontínuo de óxido, depósitos de metais nobres, depósitos de materiais condutores como grafite, resultante de processos de fabricação;
- depósitos irregulares de sujeira e componentes biológicos;

- áreas onde as camadas protetoras são removidas fisicamente ou por corrosão;
- junção de metais distintos <sup>(24)</sup>.

Para o aço inoxidável ferrítico UNS S43000 existem referências na literatura que avaliam a resistência à corrosão por pite desses aços em determinadas condições. Para o aço UNS S44400 não existem muitas referências na literatura, pois é um aço que começou a ser mais utilizado e estudado recentemente. A tabela 3 apresenta alguns desses valores.

Tabela 3. Valores registrados na literatura que avaliam a resistência à corrosão por pite do aço inoxidável ferrítico UNS S43000 e S44400 pelo método potenciodinâmico em 3,5% NaCl e acabamento de lixa #600.

REFERÊNCIA	AÇO	Ecorr	Ep
Reis <sup>(25)</sup>	43000	-201±19 (mV,Ag/AgCl)	64±36 (mV,Ag/AgCl)
Oliveira <sup>(26)</sup>	43000	-300±38 (mV,ECS)	99±31 (mV,ECS)
Nocetti <sup>(27)</sup>	44400	-	295±64 (mV,ECS)
Botton <sup>(28)</sup>	44400	-199±25 (mV, Ag/AgCl)	77±38 (mV,Ag/AgCl)

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1. Materiais

Os aços inoxidáveis ferríticos UNS S43000 e UNS S44400, utilizados no presente trabalho, têm sua composição química apresentada nas tabelas 4, 5, 6 e 7. As análises foram feitas na própria usina (ArcelorMittal Inox Brasil, ex-ACESITA).

Tabela 4. Composição química (%massa) do aço UNS S43000 (balanço ferro), acabamento 2B.

%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Ti	%Nb	%N	%Mo	%V
0,040	0,37	0,32	0,033	0,0065	16,0	0,23	0,08	0,01	0,032	0,02	0,054

O material do aço UNS S43000(2B) foi recebido como doação da ArcelorMittal Inox Brasil, na forma de chapas lisas, que recebem um acabamento designado 2B, segundo a norma ASTM A480<sup>(29)</sup> e que segue o seguinte processo: lingotamento contínuo, laminação a quente, recozimento seguido de resfriamento em água, decapagem mecânica (etapas sucessivas de tração-compressão) seguida de jateamento com granulhas, imersão em ácido sulfúrico, imersão em banho eletrolítico de sulfato de sódio e por fim, imersão em uma solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico. Após essas etapas o material é laminado a frio, recozido e decapado. A decapagem ocorre em três etapas: decapagem em banho de ácido sulfúrico (decapagem sulfúrica), em banho de sulfato de sódio (decapagem eletrolítica) e por fim a decapagem em solução de ácido nítrico e fluorídrico (decapagem química). Após a decapagem o material passa pela operação designada por *skin pass*, em que, ao passar por dois cilindros com superfície com baixa rugosidade, o material passa a possuir uma superfície brilhante. A deformação nesta etapa é inferior a 1%, pois tem como objetivo fornecer planicidade e brilho para o material. A chapa apresentava dimensões de 1,6mm de espessura e 30 cm de lado.

Tabela 5. Composição química (%massa) do aço UNS S43000, acabamento 2D .

%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Ti	%Nb	%N	%Mo	%V
0,0549	-	-	-	0,0006	16,09	-	0	0	0,0522	0,003	-

O material do aço UNS S43000(2D) foi também recebido como doação da ArcelorMittal Inox Brasil , na forma de chapas lisas, com um acabamento designado 2D, segundo a norma ASTM A480<sup>(29)</sup> e que segue o seguinte processo: lingotamento contínuo, laminação a quente, recozimento seguido de resfriamento em água, decapagem mecânica (etapas sucessivas de tração-compressão) seguida de jateamento com granulhas, imersão em ácido sulfúrico, imersão em banho eletrolítico de sulfato de sódio e por fim, imersão em uma solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico. Após essas etapas o material é laminado a frio, recozido e decapado. A decapagem ocorre em três etapas: decapagem em banho de ácido sulfúrico (decapagem sulfúrica), em banho de sulfato de sódio (decapagem eletrolítica) e por fim a decapagem em solução de ácido nítrico e fluorídrico (decapagem química). A chapa apresentava espessura de 0,5mm.

Tabela 6. Composição química (%massa) do aço UNS S44400, acabamento N1.

%Cr	%Ni	%Mo	%Ti	%Nb	%C	%N	%Mn	%Si	%P	%S
17,71	0,18	1,78	0,14	0,16	0,0061	0,016	0,10	0,30	0,024	0,0031

O material do aço UNS S44400(N1) foi recebido como doação da ArcelorMittal Inox Brasil, que receberam um acabamento designado N1, segundo a norma ASTM A480<sup>(29)</sup>, que consiste no seguinte processo: lingotamento contínuo, laminação a quente, recozimento seguido de resfriamento em água, decapagem mecânica (etapas sucessivas de tração-compressão) seguida de jateamento com granulhas, imersão em ácido sulfúrico, imersão em banho eletrolítico de sulfato de sódio e por fim, imersão em uma solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico. A espessura da chapa era de 3mm.

Tabela 7. Composição química (%massa) do aço UNS S44400, acabamento 2B.

%Cr	%Ni	%Mo	%Ti	%Nb	%C	%N	%Mn	%Si	%P	%S
17,57	-	1,825	0,174	0,023	0,0141	0,0136	-	-	-	0,0006

O material do aço UNS S44400 (2B) foi também recebido como doação da ArcelorMittal Inox Brasil, com o acabamento designado 2B, já descrito anteriormente.

#### 4.1.1. Acabamentos superficiais

Os aços UNS S43000 e UNS S44400 foram avaliados de acordo com as condições de acabamento superficial identificadas na tabela 8. Dentre os acabamentos superficiais ensaiados estão aqueles provenientes da usina e aqueles produzidos em laboratório.

Tabela 8. Descrição dos acabamentos superficiais.

	Acabamentos	Características
Acabamentos de usina, segundo norma ASTM A480 <sup>(29)</sup>	N1	Laminado a quente, recozido e decapado
	2D	Laminado a quente, recozido, decapado, laminado a frio, recozido, decapado
	2B	Laminado a quente, recozido, decapado, laminado a frio, recozido, decapado, passe no laminador de encurvamento ( <i>skin pass</i> )
Acabamentos de laboratório	L100	Lixamento com lixa de grana 100 imediatamente antes da imersão no eletrólito
	L600	Lixamento com lixa de grana 600 imediatamente antes da imersão no eletrólito
	BA	Lixamento com lixa grana 600 seguido de banho em 30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 35°C por 30 min, lavagem com água destilada e secagem.

A tabela 9 mostra quais acabamentos foram ensaiados para cada aço.

Tabela 9. Acabamentos ensaiados para cada um dos aços: UNS S43000 e UNS S44400.

Aço	Acabamento
UNS S43000	2B
	2D
	L100
	L600
	BA
UNS S44400	N1
	2B
	L100
	L600
	BA

#### 4.2. Preparação dos corpos-de-prova e demais procedimentos

##### 4.2.2. Preparação dos corpos-de-prova para exames metalográficos

As amostras foram cortadas em dimensões de 1cm x 1cm em uma máquina de corte a disco (*cut off*). Em seguida foram embutidas em baquelite a quente, numa pressão de cerca de 150 MPa, durante 20 minutos. Como entre os exames metalográficos foram empregados ataques eletrolíticos foi necessário o embutimento de uma placa de metal na base da amostra a ser analisada para que fosse realizado um contato elétrico através de furo de rosca. Após o embutimento, foi realizado o furo de rosca na baquelite, até se atingir esta placa de metal, verificando com um multímetro se o furo era suficiente para que um condutor pudesse atingir o aço, e conduzir corrente através deste.

Em seguida, as amostras foram lixadas em uma lixadeira nas seguintes lixas: #180, #220, #380, #420, #600, #1200, #2000, #4000 e polidas em uma politriz com pasta de diamante, de 6 µm, 3µm e de 1µm.

Após esse procedimento as boas condições das amostras polidas foram atestadas com o uso de microscopia óptica.

#### 4.2.2.1 Procedimento experimental para micrografias

A prática W da norma ASTM A763<sup>(30)</sup> é recomendada para aços inoxidáveis ferríticos quando se deseja verificar a presença de fases ricas em cromo – no caso: carbonetos de cromo, na microestrutura do material. A prática W consta de um ataque metalográfico eletroquímico que pode ser feito com o auxílio de uma fonte de tensão ou, como no presente trabalho, utilizando o potenciómetro. A amostra embutida em baquelite foi fixada em um metal condutor, através de um furo de rosca, fazendo contato elétrico entre este e o aço. O aparelho foi colocado dentro da célula eletroquímica, e ligado ao potenciómetro, como eletrodo de trabalho. Como contra-eletrodo foi utilizado um fio de platina na forma de espiral, e como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado. Após isso, preencheu-se a célula com solução aquosa de ácido oxálico, 10% em peso. O ataque tem a duração de 90 segundos e a densidade de corrente sobre a amostra deve ser de  $1A/cm^2$ . Após o ataque, a amostra foi lavada com água destilada e álcool, secada em um secador e examinada em microscópio óptico.

#### 4.2.3. Preparação dos corpos-de-prova para os ensaios eletroquímicos

Os aços UNS S43000 e UNS S44400 disponíveis encontravam-se na forma de chapas e isso possibilitou o emprego da célula plana descrita mais adiante. Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos foram cortados na forma de um quadrado com lados de 4cm em todos os casos.

Os corpos-de-prova dos aços UNS S43000 e UNS S44400 na condição tal como recebida da usina (ArcelorMittal Inox Brasil) foram preparados para os ensaios eletroquímicos, através da limpeza da superfície com água e sabão e

posteriormente foram lavadas com álcool etílico e secas com um jato de ar quente. O aço UNS S43000 com acabamento 2B era o único que apresentava em sua superfície uma camada plástica de proteção. Essa camada foi retirada e a amostra foi então limpa através do procedimento descrito acima.

Para os demais acabamentos - de laboratório - o procedimento de preparação dos corpos-de-prova está descrito na tabela 8 do item anterior (4.1.1).

#### 4.2.3.1. Procedimento experimental para os ensaios eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos foi utilizada a célula plana. Esta célula possui uma janela que deixa exposta uma superfície circular de  $1\text{cm}^2$  de área. Desta forma as amostras foram fixadas na célula que é conectada a um potenciómetro PAR (Princeton Applied Research) modelo 273A.

A avaliação da resistência à corrosão foi feita através do levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica pelo método da polarização cíclica. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de prata / cloreto de prata (Ag/AgCl). Como contra-eletrodo, empregou-se uma rede quadrada de platina com aproximadamente 2,5 cm de lado. O eletrodo de trabalho é o próprio corpo-de-prova que é fixado mecanicamente na célula, que é preenchida com aproximadamente 250ml de solução 3,5%NaCl. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente ( $25\pm2$ ) °C.

As condições da polarização cíclica foram: após 300s de imersão, iniciava-se a polarização anódica a partir do potencial de corrosão com velocidade de varredura de

1 mV/s até atingir-se uma densidade de corrente de  $1\text{ mA/cm}^2$ , quando então a polarização era revertida. O ensaio terminava quando se atingia densidade de corrente nula, ou quando se atingia o potencial de corrosão inicial, sendo possível, em alguns casos, a leitura do potencial de proteção.

Após cada ensaio eletroquímico, o corpo-de-prova retirado da célula eletroquímica, foi lavado com água e secado com álcool e jato de ar. Após esse procedimento as amostras foram examinadas em microscópio óptico para a observação dos pites.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Caracterização Microestrutural

Amostras dos aços foram polidas metalograficamente e examinadas sem ataque em microscópio óptico (MO); em seguida, as amostras foram atacadas segundo o procedimento da prática W da norma ASTM A763-93<sup>(30)</sup>, o qual consiste em um ataque eletroquímico em ácido oxálico 10% em massa, e indica se a amostra apresenta ou não fases ricas em cromo, através da formação de valas nos locais onde havia precipitados ricos em cromo (carbonetos de cromo). Em função do tratamento térmico estes aços podem apresentar carbonetos de cromo preferencialmente precipitados nos contornos de grão; nestes casos, após o ensaio com a prática W, são observadas valas nestes contornos de grão, acusando facilmente a presença de carbonetos de cromo. A simples presença de valas nos contornos de grão não significa que o aço está sensitizado. A sensitização é a presença de uma região empobrecida em cromo, ao redor dos carbonetos. O material pode apresentar carbonetos de cromo sem, no entanto, apresentar a região empobrecida: isto porque o empobrecimento pode ser ainda insignificante, em termos de resistência à corrosão, ou o material pode ter passado pelo processo de recuperação – que é a homogeneização do teor de cromo através de processo de difusão. Por isso, quando ocorrem as valas, é necessária a realização de outras práticas ou a aplicação de outros métodos para a identificação da região empobrecida.

#### 5.1.1. Exame Metalográfico para o aço UNS S43000

As amostras foram examinadas em microscópio óptico em diversos aumentos, podendo-se notar na figura 5 a presença de poucas inclusões e, mesmo sem ataque, a estrutura de grãos de ferrita.

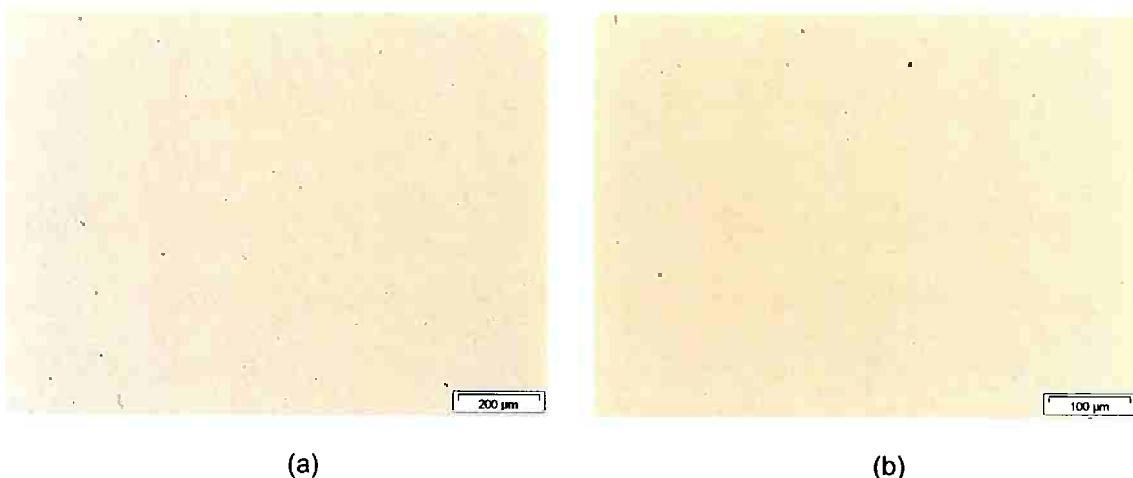


Figura 5. Aspecto do aço UNS S43000 após polimento até 1 μm. Estrutura de grãos de ferrita e pequena quantidade de inclusões. Sem ataque. Aumento: (a) 50x e (b) 100x. Microscópio óptico.

Em seguida, a amostra foi submetida à prática W. A micrografia obtida está apresentada na figura 6, onde se pode observar que não houve a formação de valas, indicando a ausência de precipitação de carbonetos de cromo intergranulares. Notam-se ainda, alguns pontos pretos, aparentemente cavidades, indicando a dissolução de possíveis inclusões ou carbonetos de cromo globulizados. Com maior aumento – figura 6 (b) – notam-se os grãos de ferrita e inúmeros pontos pretos, provavelmente cavidades provenientes da dissolução de precipitados de carbonetos de cromo intragranulares. Convém lembrar, que aços ferríticos tipo 430 são recozidos em usina, de modo a precipitar os carbonetos e globulizá-los, bem como, recuperar a eventual sensitização.

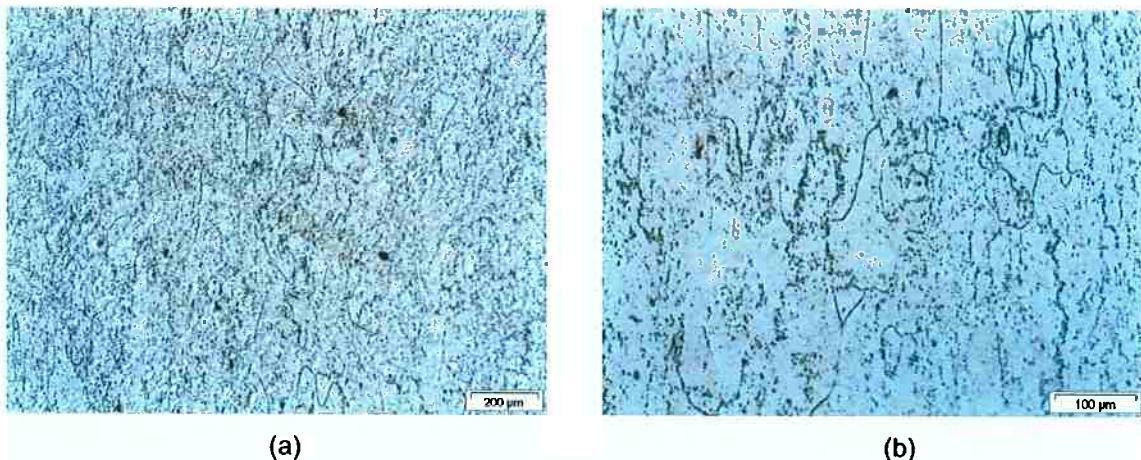


Figura 6. Microestrutura do aço UNS S43000 resultante da prática W. Distribuição de precipitados ricos em cromo no interior dos grãos. Aumento: (a) 50X e (b) 100X. Microscópio óptico.

A figura 7 apresenta a micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura (MEV) onde se pode observar as cavidades provenientes da dissolução de carbonetos de cromo intragranulares.

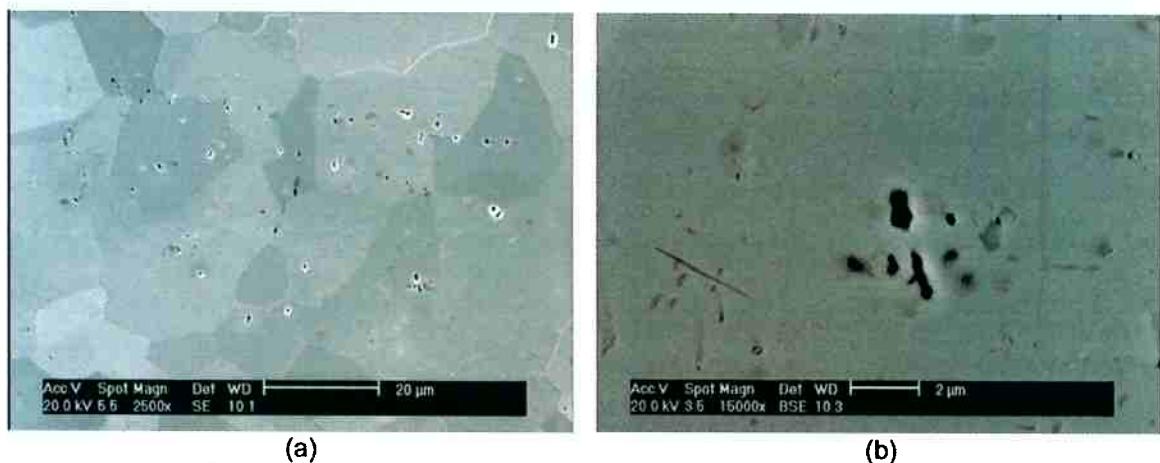


Figura 7. Microestrutura do aço UNS S43000 resultante da prática W. Visualização dos contornos de grãos ferríticos e as cavidades provenientes da dissolução dos carbonetos de cromo intragranulares. Aumento: (a) 2500x e (b) 15000x. MEV.

### 5.1.2. Exame Metalográfico para o Aço UNS S44400

O mesmo procedimento foi aplicado ao aço UNS S44400. A figura 8 apresenta o aspecto da superfície sem ataque e a figura 9 após a prática W.

Observando a figura 8 pode-se notar que o aço UNS S44400 apresenta uma estrutura de grãos de ferrita com pequena quantidade de inclusões. Os grãos podem ser observados graças ao desgaste diferenciado entre os eles durante as operações de polimento.

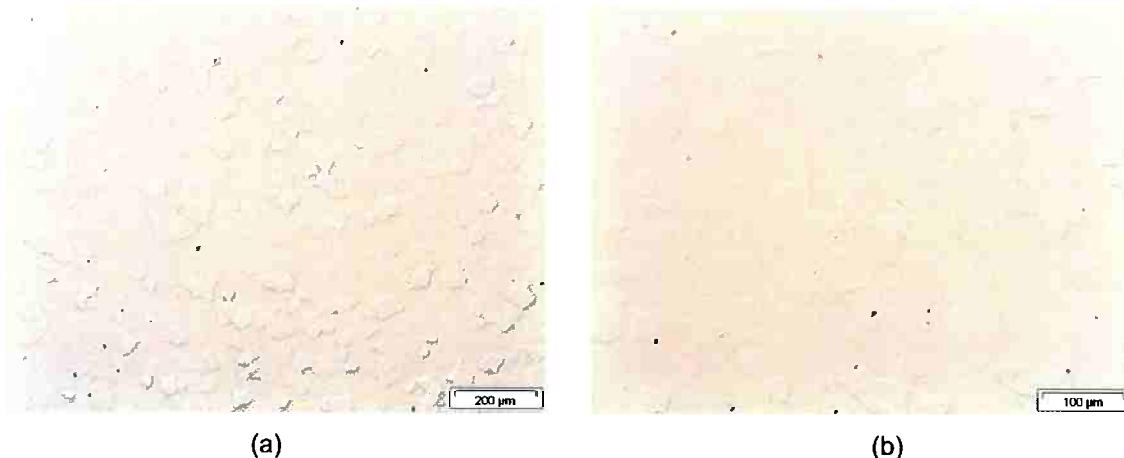


Figura 8. Aspecto do aço UNS S44400 após polimento até 1µm. Estrutura de grãos de ferrita e pequena quantidade de inclusões. Diferença acentuada de desbaste entre os grãos. Sem ataque. Aumento: (a) 50X e (b) 100X. Microscópio óptico.

A figura 9 apresenta as micrografias para o aço UNS S44400 após a realização da prática W. Em todas se observam os degraus formados preferencialmente nos contornos de grão, confirmando a ausência da fase rica em cromo nessas regiões. Outras cavidades presentes possivelmente foram originadas pela dissolução e/ou arrancamento de inclusões ou outras fases, conforme está apresentado mais adiante.

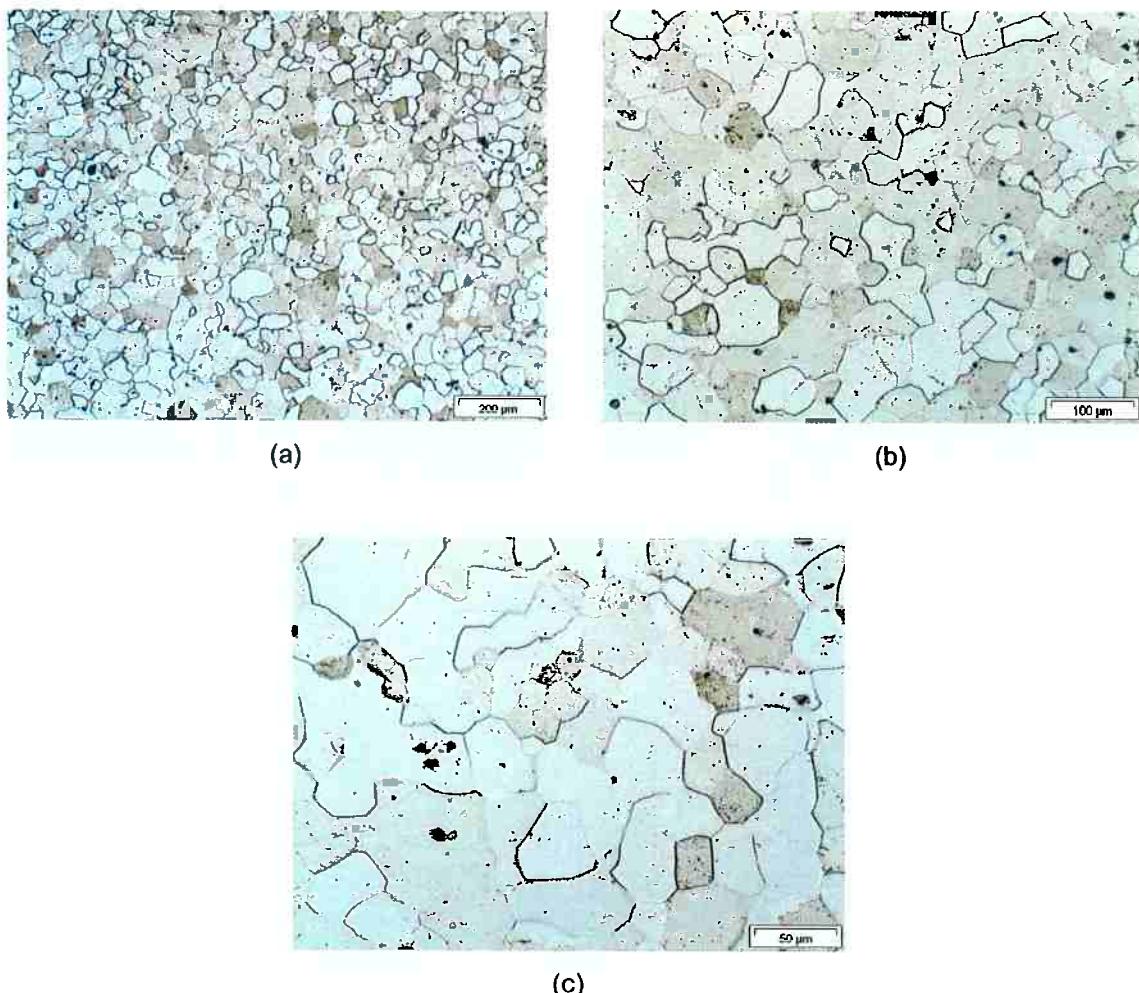


Figura 9. Microestrutura do aço UNS S44400 resultante da prática W. Nota-se a presença de grãos recristalizados de ferrita e com maior aumento a ocorrência de degraus nos contornos de grão, evidenciando a ausência de precipitados ricos em cromo. Encontram-se algumas cavidades, possivelmente locais de inclusões e/ou outras fases arrancadas ou dissolvidas.

Aumento: (a) 50X, (b) 100X e (c) 200X. Microscópio óptico.

A figura 10 apresenta a micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura (MEV) onde se pode observar o degrau formado preferencialmente nos contornos de grãos. Além disso, foram encontradas cavidades e uma fase (partículas mais claras da micrografia) que segundo o trabalho de Botton<sup>(31)</sup> trata-se de precipitado rico em titânio e que não sofre dissolução durante a prática W. Sugere-se que as cavidades são consequência da dissolução da matriz, seguida de queda dos precipitados ricos em titânio.

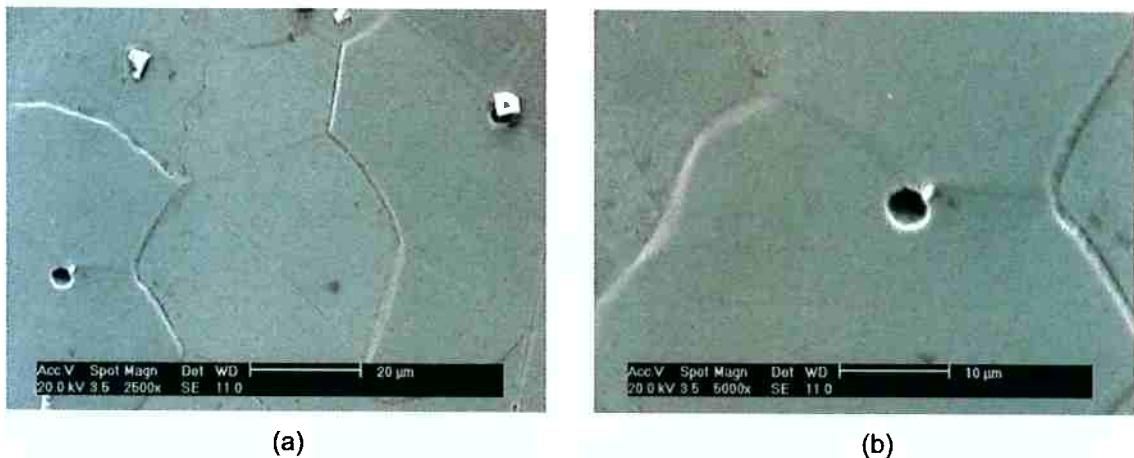


Figura 10. Microestrutura do aço UNS S44400 resultante da prática W. Visualização dos contornos de grãos ferríticos formando degraus e confirmando a ausência da fase rica em cromo nessas regiões. Segundo Botton<sup>(31)</sup>, as partículas claras são precipitados ricos em titânio, e as cavidades podem ter se originado devido a dissolução da matriz seguida de queda dos precipitados. Aumento: (a) 2500x e (b) 5000x. MEV.

## 5.2. Resistência à corrosão por pite

Basicamente, é possível obter três potenciais de eletrodo das curvas de polarização que auxiliam na compreensão e avaliação da resistência à corrosão por pite. Com o objetivo de se obter os valores médios e o desvio padrão de tais parâmetros para os aços deste estudo, foram realizadas no mínimo dez curvas para cada condição. Algumas das curvas obtidas estão apresentadas a seguir e nelas estão assinalados os três potenciais importantes.

As curvas obtidas para os aços UNS S43000 e UNS S44400 (Figuras 11 a 20) são típicas de aço inoxidável em meio contendo íons cloreto: a varredura inicia-se no potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), que vai aumentando conforme se percorre o trecho passivo, apresentando algumas pequenas oscilações de corrente que podem estar associadas à nucleação de pites instáveis (pites que nucleiam e acabam se passivando). Aumentando o potencial alcança-se o potencial de pite ( $E_p$ ) onde ocorre a nucleação de pelo menos um pite estável. Neste potencial há o aumento acentuado da densidade de corrente, o que permite muitas vezes a leitura imediata do potencial de pite. Na reversão (nos ensaios em questão a reversão se

dá para uma densidade de corrente de  $1 \text{ mA/cm}^2$ ) os pites tendem a se repassivar definindo o potencial de proteção ( $E_{pp}$ ). Neste trabalho o potencial de proteção foi definido como o potencial em que a curva cruza o trecho passivo na etapa de reversão do potencial.

Em alguns casos, foi observada corrosão em fresta na interface da amostra com o suporte da célula plana utilizada. Após alguns experimentos, observou-se que a corrosão em fresta ocorria durante a reversão da polarização. Por tal motivo, em alguns casos, não foi efetuada essa reversão. Nesses casos, as curvas são ditas “curvas de polarização potenciodinâmica” e não polarização potenciodinâmica cíclica.

#### 5.2.1. Efeito do acabamento superficial para o aço UNS S43000

Os resultados das curvas de polarização potenciodinâmica e potenciodinâmica cíclica do aço inoxidável ferrítico UNS S43000, para cada condição superficial, estão apresentados de forma genérica nas Figuras 11 a 15 e os potenciais de corrosão e de proteção estão apresentados na tabela 10.

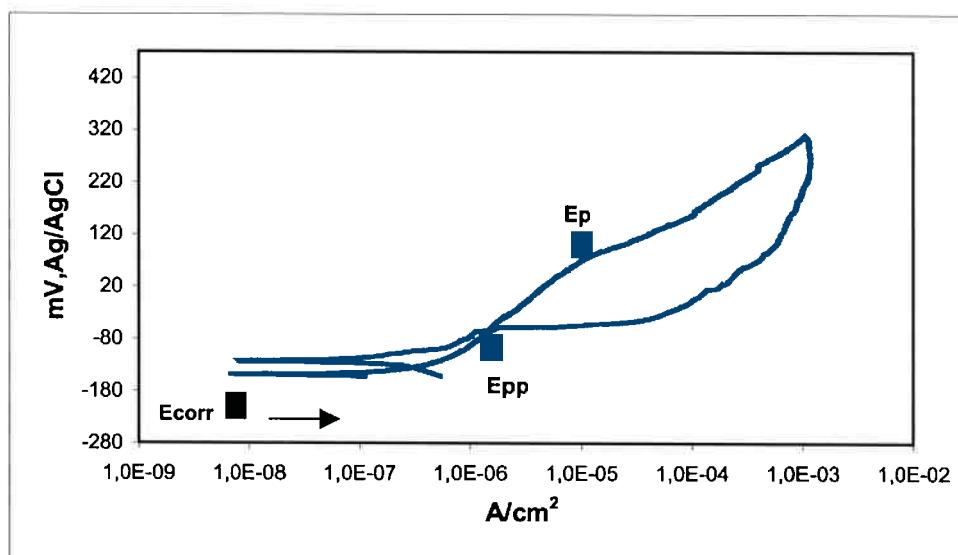


Figura 11. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S43000 na condição 2B.

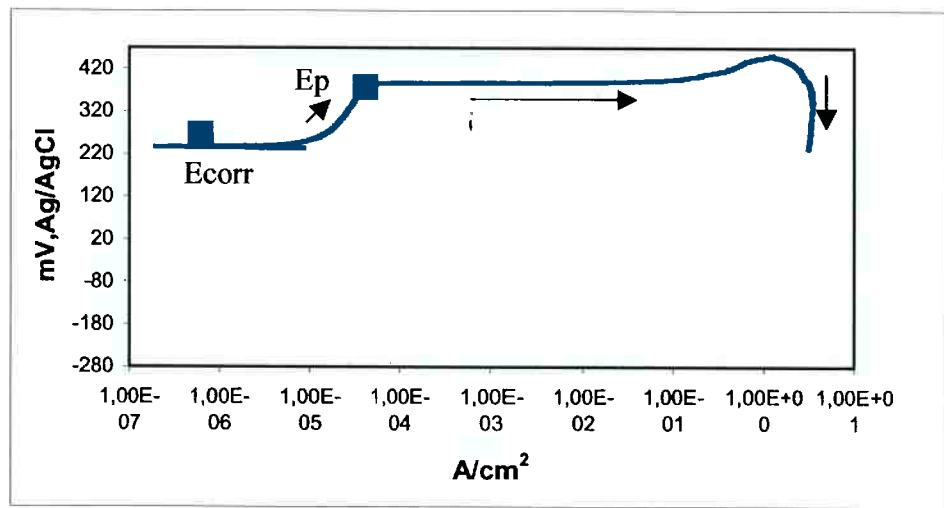


Figura 12. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S43000 na condição 2D.

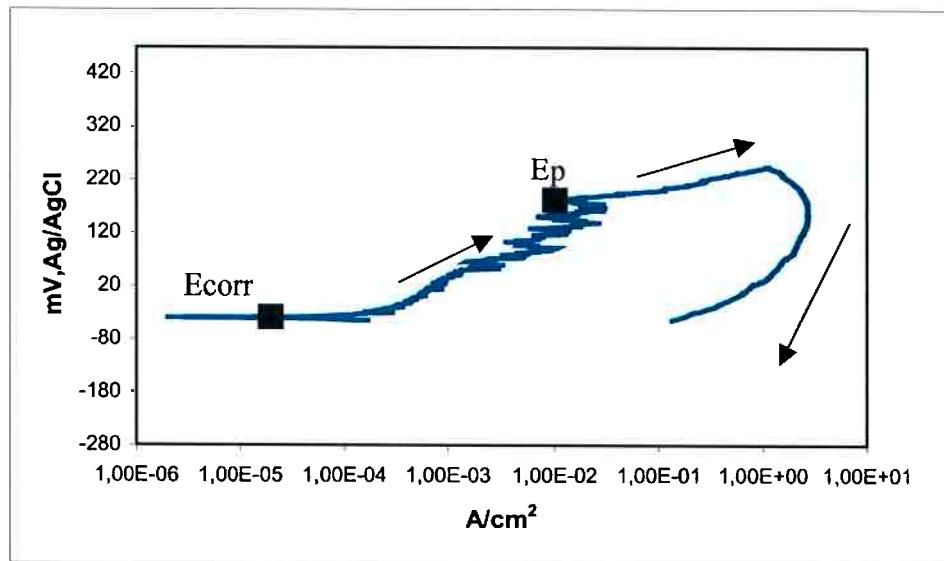


Figura 13. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S43000 na condição L100 .

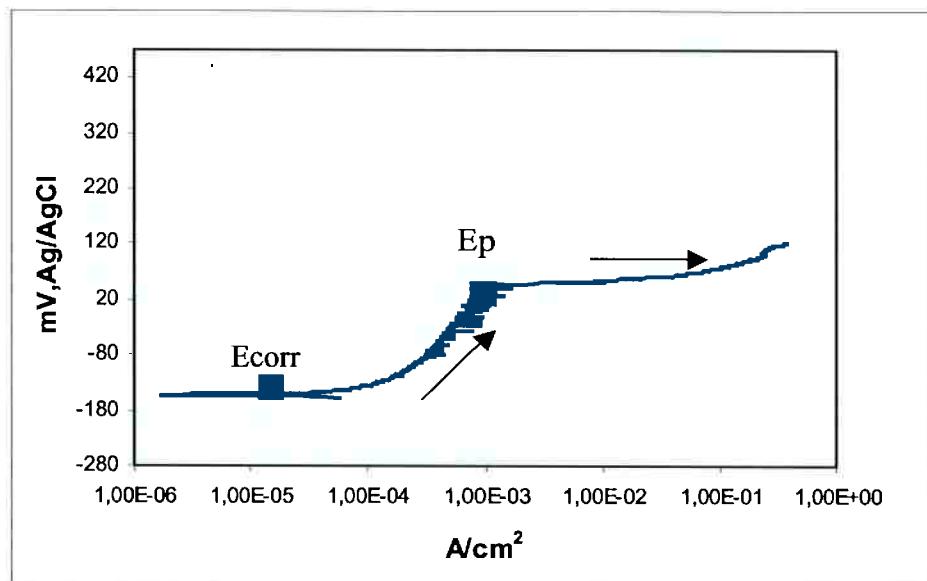


Figura 14. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S43000 na condição L600 .

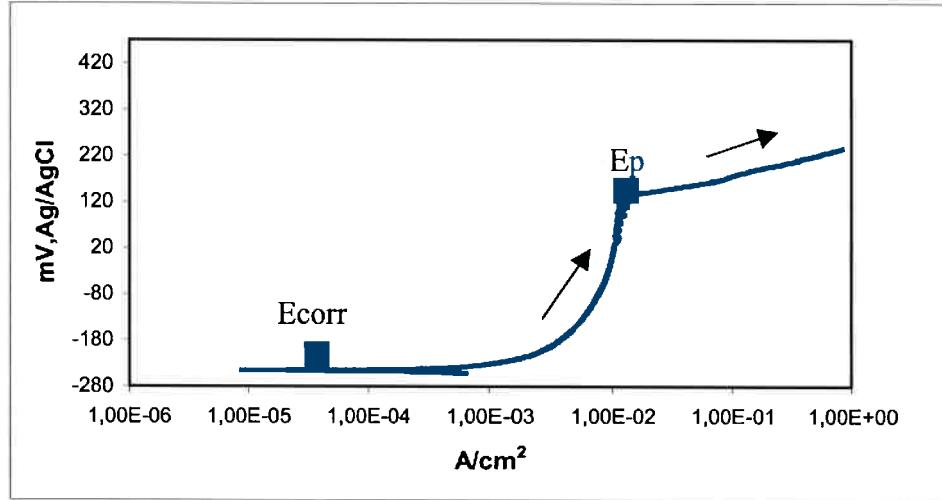


Figura 15. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S43000 na condição BA .

Em todos os casos, as curvas de polarização apresentam trecho passivo, seguido de aumento acentuado da densidade de corrente, indicando a nucleação de pelo menos um pite estável. A densidade de corrente passiva é relativamente estável

na maioria dos acabamentos, entretanto, nos casos 2B e L100 ela aumenta gradativamente até a nucleação de pites. A condição 2B passa por uma última etapa no laminador de encruamento (*skin pass*); por sua vez, o acabamento L100, consiste do lixamento com lixa de grana 100, originando um acabamento grosso. Em ambos os casos, há a introdução de deformação plástica superficial. Provavelmente isso contribui para os maiores valores de densidade de corrente passiva observados.

Além disso, são observadas oscilações da densidade de corrente na medida em que o potencial de eletrodo aumenta para as condições L100 e L600. Tais oscilações indicam a formação de pites instáveis, isto é, pites que nucleiam e se repassivam em seguida. Deve-se lembrar que o acabamento de lixa deixa uma superfície rugosa e não elimina sujidades, como a possível presença de inclusões. Provavelmente, a condição lixada origina maior número de sítios ativos para a nucleação de pites, permitindo a formação de pites instáveis durante a polarização.

Outro ponto a se destacar é a difícil repassivação dos pites formados, observada para as condições 2D, L100. Em alguns casos, L600 e condição BA, os trechos de reversão não foram realizados. O motivo foi, conforme mencionado anteriormente, a formação de frestas na interface metal / eletrólito / dispositivo da célula, durante a etapa de reversão de potencial, o que invalida esse trecho da curva. A condição 2B apresentou potencial de proteção, mas a dificuldade observada para as demais condições impossibilitou a comparação deste parâmetro em função do acabamento superficial.

#### 5.2.2. Efeito do acabamento superficial para o aço UNS S44400

Os resultados das curvas de polarização potenciodinâmica e potenciodinâmica cíclica do aço inoxidável ferrítico UNS S44400 estão apresentados de forma genérica nas Figuras 16 a 20 e na Tabela 10.

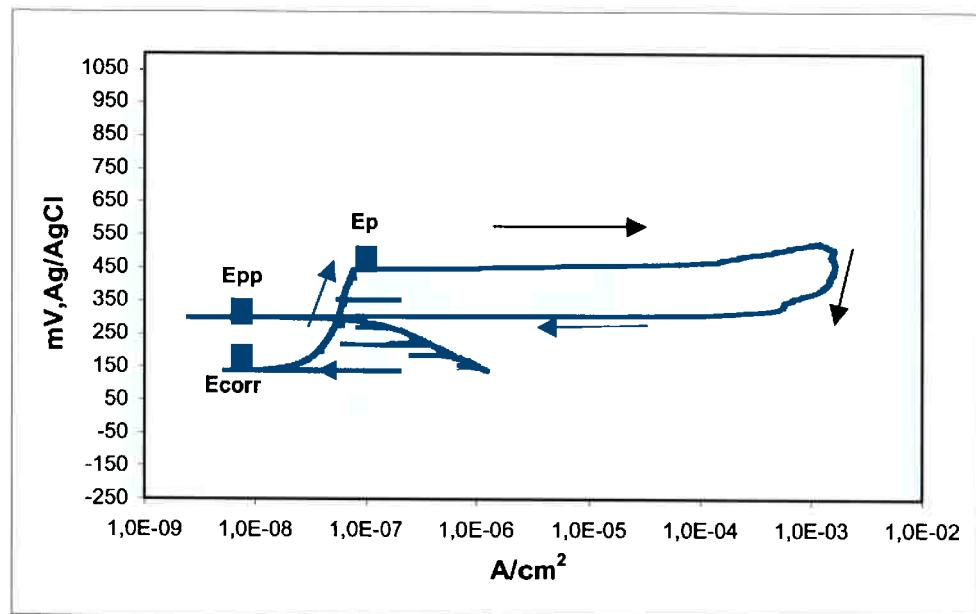


Figura 16. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S44400 na condição superficial N1.

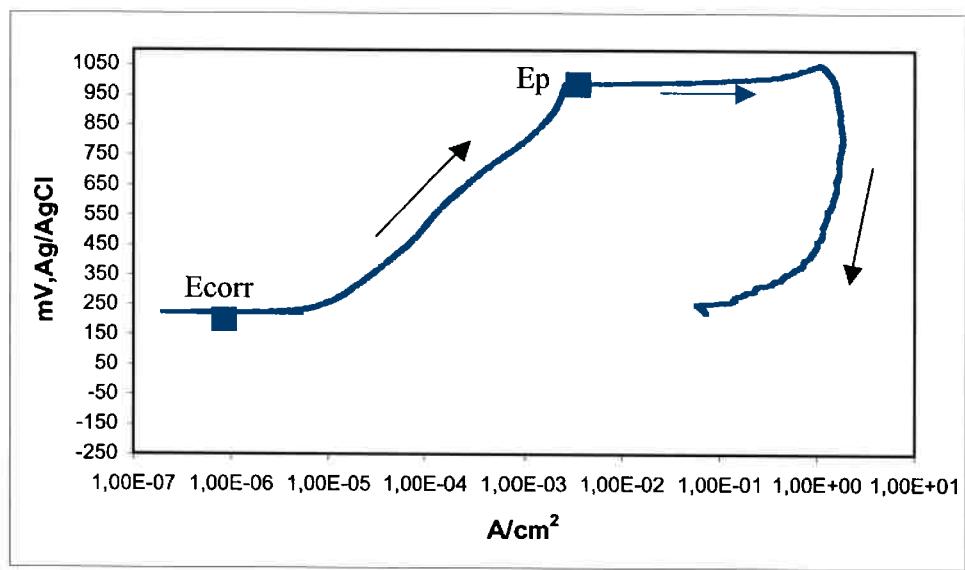


Figura 17. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S44400 na condição superficial 2B.

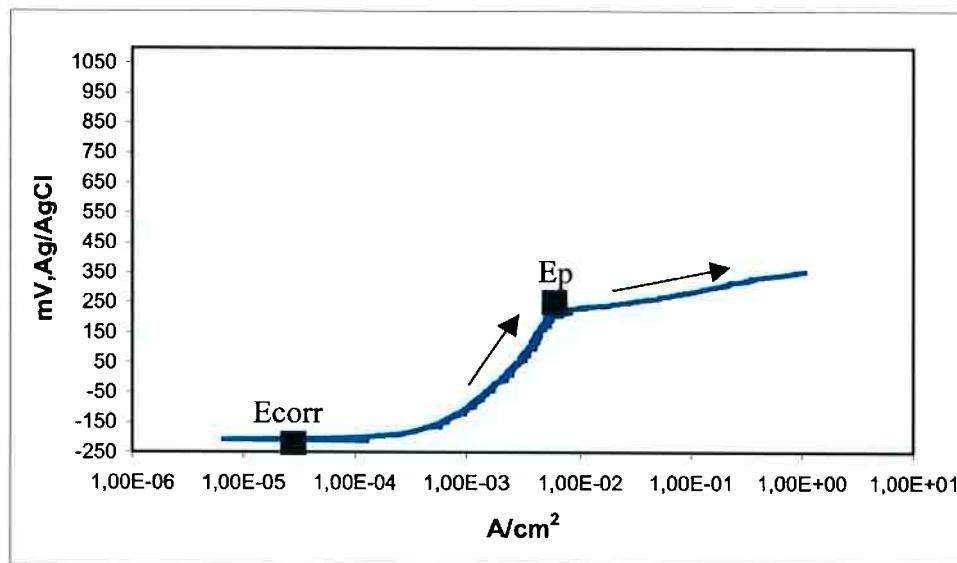


Figura 18. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S44400 na condição superficial L100.

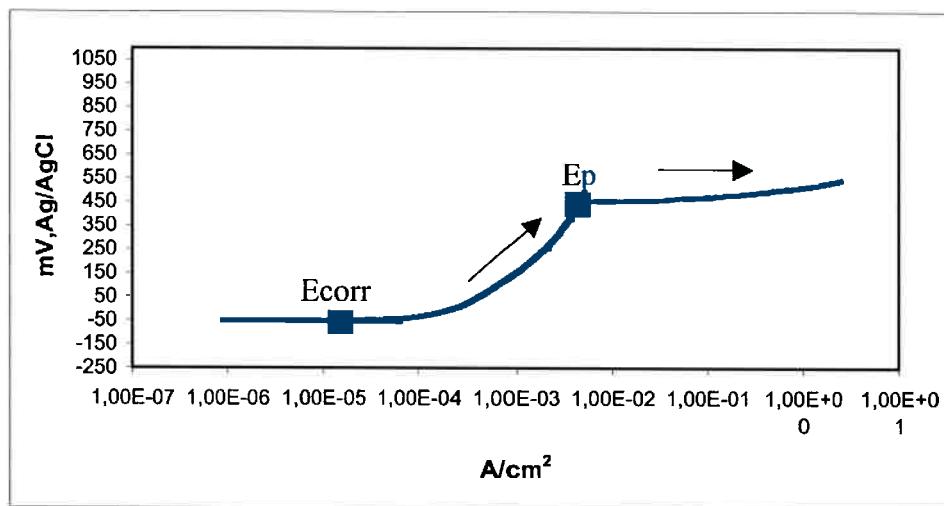


Figura 19. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S44400 na condição superficial L600.

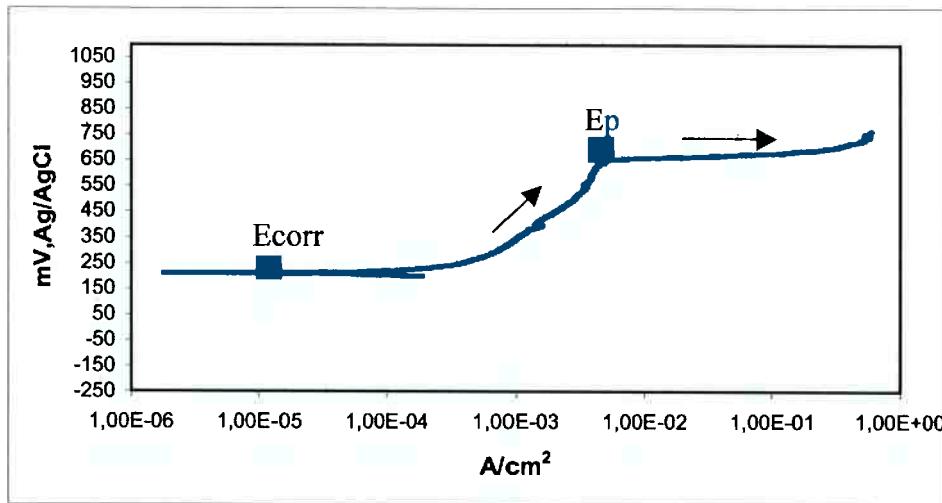


Figura 20. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 3,5%NaCl do aço UNS S44400 na condição superficial BA.

Primeiramente, observa-se que a passivação no caso do aço UNS S44400 é mais estável do que aquela do aço UNS S43000. Inclusive, não se observam as oscilações de densidade de corrente mesmo em potenciais elevados próximos do potencial de pite. As curvas definem bem o valor do potencial de pite e o potencial de proteção continua com difícil obtenção: apenas para o acabamento N1 foi observado o potencial de proteção. Aqui também a ocorrência de corrosão em fresta durante a polarização impediu a reversão em alguns dos acabamentos. Como há acabamentos de superfície semelhantes para os dois aços, presume-se que a estabilidade da película passiva do aço UNS S44400 se deve aos efeitos da adição de molibdênio, titânio e nióbio em sua composição química, além da microestrutura em cada caso. Particularmente quanto à microestrutura, pode-se lembrar da presença de interfaces: o aço UNS S43000 apresenta uma elevada fração volumétrica de precipitados de carbonetos de cromo, enquanto o aço UNS S44400 não possui carbonetos e sim precipitados ricos em titânio, mas numa fração menor, levando a menor quantidade de área de interfaces.

### 5.2.3. Valores dos potenciais de corrosão e pite

A tabela 10 reúne todos os valores obtidos para o potencial de corrosão e de pite dos aços UNS S43000 e UNS S44400 para todas as condições de acabamento superficial ensaiadas. O valor de potencial de proteção foi obtido em algumas curvas para determinados acabamentos superficiais, mas seu valor não é reproduzível, pois não foi possível obtê-lo para a maioria dos casos.

Em primeiro lugar, observa-se que o ganho em resistência à corrosão por pite do aço UNS S43000 pode sair de níveis tão baixos quanto 48 mV,Ag/AgCl para valores da ordem de 312 mV,Ag/AgCl com acabamento superficial 2D que envolve laminação a frio e decapagem. A introdução do *skin pass* (acabamento 2B) para este aço não aumentou a resistência à corrosão, aliás, diminuiu um pouco o valor médio do potencial de pite (173 mV,Ag/AgCl). Uma possível explicação para este fato é de que as amostras com acabamento 2B apresentavam muitos riscos de manuseio. Considerando que os pites se localizaram preferencialmente nessas regiões, pode-se concluir que os riscos são regiões que propiciam a nucleação de pites e que portanto justificam a diminuição da resistência à corrosão por pite neste caso.

A literatura menciona a influencia das condições superficiais na resistência à corrosão por pite dos materiais. Segundo Reis<sup>(32)</sup> o ganho de resistência à corrosão por pite do aço 430 pode ser entendido através da diminuição dos defeitos superficiais tais como inclusões e do nivelamento da superfície, o que deve gerar uma película passiva mais protetora.

O aço UNS S44400 mostrou sua superioridade em relação ao UNS S43000. Além disso, os acabamentos superficiais mostraram efeitos significativos sobre a resistência à corrosão por pite. O melhor desempenho ficou para o acabamento 2B que inclui decapagem e *skin pass*, onde o potencial de pite médio atingiu o

valor de 1137 mV,Ag/AgCl. No caso do aço UNS S44400 é possível a comparação do acabamento 2B com o acabamento N1, onde o material é apenas laminado a quente, recozido e decapado, sem etapas de laminação a frio ou *skin pass*.

Por sua vez, para os dois aços, a rugosidade proveniente de lixamentos mais grosseiros, L100 comparativamente a L600, mostrou-se prejudicial à resistência à corrosão e o efeito da imersão em meio ácido – acabamento BA – aumentou o potencial de pite, mostrando o efeito benéfico da diminuição de impurezas, inclusões e outros defeitos superficiais.

A literatura<sup>(33)</sup> menciona um relevante efeito do elemento de liga molibdênio sobre a resistência à corrosão por pite. A presença de Mo no aço UNS S44400 é provavelmente a principal causa do maior potencial de pite obtido para este material, de forma geral em todos os acabamentos superficiais ensaiados. Por outro lado, quando se compara o aço UNS S44400 com o UNS S43000, notam-se também outras diferenças de composição química: o teor de carbono é significativamente menor, e há a presença de estabilizantes: titânio e nióbio. Tais elementos são formadores de carbonetos e nitretos mais estáveis do que os carbonetos de cromo, e que portanto precipitam preferencialmente na matriz ferrítica. Ao precipitarem preferencialmente deixam cromo em solução sólida, que fica então disponível para se combinar e formar a película passiva. Lembrando que o elemento cromo é o principal agente passivante, os elementos estabilizadores podem aqui ter adicionado indiretamente um efeito benéfico à resistência à corrosão por pite.

Tabela 10. Parâmetros obtidos a partir de curvas de polarização potenciodinâmica cíclica e potenciodinâmica em 3,5% NaCl para o aço inoxidável ferrítico UNS S43000 e UNS S44400 em função do acabamento superficial.

Acabamento	UNS S 43000				UNS S 44400					
	Ecorr (mV,Ag/AgCl)		Ep (mV,Ag/AgCl)		Ecorr (mV,Ag/AgCl)		Ep (mV,Ag/AgCl)			
2B	71	48	471	78	266	313	1271	313		
	-147	-57	-23	0	227	289	985	289		
	-89	-103	109	77	363	158	1121	158		
	-67	-93	416	173	180	221	1198	221		
	-90	-112	343	52	329		1284			
<i>Média±Desvio padrão</i>	<b>-58±77</b>		<b>173±165</b>		<b>266±78</b>		<b>1137±165</b>			
N1	-		-		225	-72	421	400		
	-		-		136	53	439	464		
	-		-		143	63	443	412		
	-		-		261	94	474	437		
	-		-		-39	26	416	475		
<i>Média±Desvio padrão</i>					<b>89±106</b>		<b>438±26</b>			
2D	-119	107	143	433	-					
	45	92	541	401	-					
	-31	3	141	116	-					
	63	239	339	384	-					
<i>Média±Desvio padrão</i>	<b>50±106</b>		<b>312±159</b>							
L100	-47	-243	185	-57	-222	-199	116	189		
	-59	-218	139	18	-230	-190	263	237		
	-40	-244	185	-15	-212	-185	222	214		
	-36	-199	150	49	-206	-167	179	174		
	-86	-191	21	58	-228	-207	210	223		
	-157		-32		-220	-190	118	276		
	-194		-35		-180	-175	314	278		
	-186		-39		-163	-165	314	323		
<i>Média±Desvio padrão</i>	<b>-146±80</b>		<b>48±88</b>		<b>-196±23</b>		<b>228±64</b>			

L600	-450	-163	-126	8	-98	-52	444	425
	-193	-151	36	43	-78	-41	426	423
	-186	-44	46	247	-50	-45	450	411
	-177	-11	10	267	-51	-63	394	433
	-169	-18	94	256	-31	-5	439	377
<b>Média±Desvio padrão</b>	<b>-156±126</b>		<b>88±129</b>		<b>-51±25</b>		<b>422±23</b>	
BA	-239	-149	41	207	-192	-187	761	344
	-190	-129	37	140	212	-153	649	584
	-156	-221	42	44	-104	-149	782	679
	-192	-221	104	64	-246	-130	581	831
	-198	-176	167	112	-162	88	539	306
	-242		132		-140		486	
<b>Média±Desvio padrão</b>	<b>-192±37</b>		<b>99±58</b>		<b>-106±135</b>		<b>595±170</b>	

A figura 21 apresenta os valores médios do potencial de pite (Ep) dos aços em função do acabamento superficial.

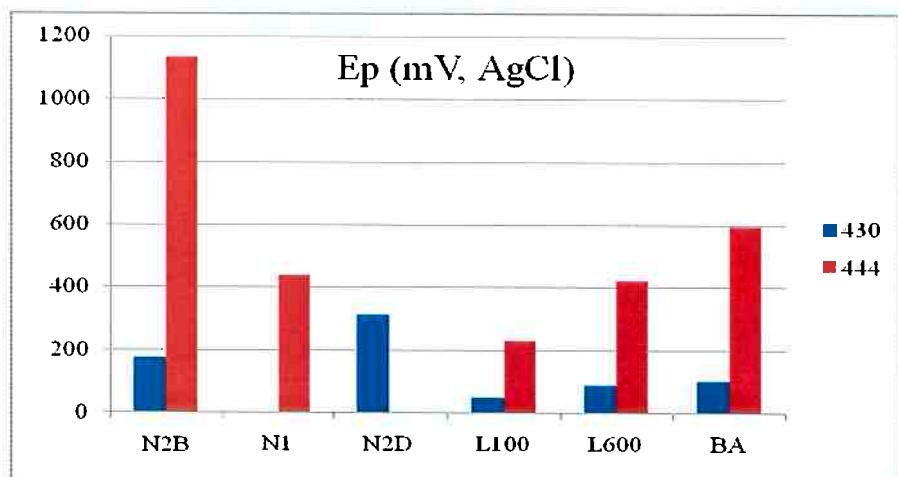


Figura 21. Gráfico dos valores médios de Ep para os aços UNS S43000 e S44400 em função do acabamento superficial.

O aço UNS S43000 apresenta potencial de pite crescente na seguinte ordem de acabamentos: L100<L600<BA<2B<2D. O aço UNS S44400 apresenta potencial de pite crescente na seguinte ordem de acabamentos: L100<L600<N1<BA<2B.

Em ambos os casos podemos notar que o acabamento L100, que corresponde à lixa grana 100, apresentou o menor resultado para potencial de pite, comprovando que uma superfície extremamente irregular e com riscos profundos, é mais vulnerável à nucleação de pites, o que acaba ocorrendo com mais facilidade e portanto para potenciais menores.

Novamente o segundo acabamento superficial que apresentou menor potencial de pite para ambos os casos foi o L600, que corresponde a lixa de grana 600. Esse acabamento também deixa riscos na amostra, porém esses são bem mais rasos e não tão agressivos à superfície. De qualquer maneira confirma-se que uma superfície com riscos está mais suscetível à nucleação de pites, do que uma superfície mais homogênea.

Deste ponto em diante ocorreram variações nos acabamentos quanto à ordem de potencial de pite para os dois aços.

Para o aço UNS S43000 a condição BA, banho em ácido sulfúrico, apresentou o terceiro maior potencial de pite. Nesta etapa de acabamento superficial a amostra é lixada até a lixa 600 e em seguida é imersa em solução ácida. Esta solução reage com a amostra dissolvendo regiões de alta energia como impurezas presentes na superfície e regiões que sofreram maior deformação, resultando em uma superfície mais homogênea, livre de riscos e inclusões de impurezas. Isto contribui para a melhor uniformidade da película passiva que se forma nesses aços e que o protege contra a corrosão, elevando assim o potencial de corrosão por pite quando comparado ao acabamento anterior, sem o ataque químico promovido pelo banho ácido.

Para este mesmo aço – UNS S43000 - os dois maiores potenciais foram observados para condições de acabamento proveniente da usina. O segundo maior potencial de pite se deu para as amostras submetidas ao acabamento 2B, que contém um passe final no laminador de encruamento – *skin pass*. O maior

potencial de pite ocorreu para amostras com acabamento 2D, que sofrem um processamento idêntico ao 2B na usina, porém sem a etapa final de passagem por um laminador de encruamento. Este passe é utilizado para dar brilho e melhorar a planicidade do material. Neste caso observamos que ele não alterou significativamente a superfície do material a ponto de contribuir para a melhora na resistência à corrosão por pite e, conforme mencionado anteriormente, a deformação originada pelo *skin pass* pode ser causa da diminuição do potencial de pite.

Para o aço UNS S44400 a condição N1, somente laminada a quente e decapada, apresentou o terceiro maior potencial de pite. A superfície deste acabamento é irregular e com sulcos e rugosidade elevada, como pode ser visto a figura 26. Esta falta de homogeneidade justifica maior susceptibilidade à nucleação de pites.

Para o mesmo aço o quarto maior potencial de pite ocorreu para amostras com acabamento BA, que corresponde ao banho ácido cujo procedimento e efeitos na amostra já foram descritos acima. Aqui se pode observar que havia uma superfície irregular e que a dissolução dessas irregularidades foi fundamental para contribuir com a melhora na qualidade da película passiva formada e que portanto eleva o potencial de pite, para valores acima até mesmo do acabamento de usina N1. Além disso, o acabamento BA foi realizado em laboratório, após lixamento de lixa de grana 600. Este lixamento fino já elimina irregularidades da superfície, comparativamente aos processos de usina, que eliminam o óxido de laminação através de quebrador de carepa.

Por último a condição superficial que apresenta maior potencial de pite para o aço UNS S44400 é a 2B. Esta condição se refere ao aço que, após todo processamento de laminação a quente e a frio, é submetido a um leve passe no laminador de encruamento – *skin pass*. Esta etapa para este material foi fundamental para elevar a resistência à corrosão por pite, e pode-se atribuir este fato ao aumento da planicidade e portanto minimização das irregularidades da

superfície, o que provavelmente contribuiu para a melhora na qualidade da película passiva. Como este efeito não foi observado para o aço UNS S43000, verifica-se a necessidade de mais pesquisa sobre o assunto.

### 5.2.3. Exames da superfície antes e após polarização potenciodinâmica cíclica

A superfície dos corpos-de-prova foram analisadas em microscópio óptico antes e após os ensaios de polarização, para as condições de acabamento: 2B e 2D para o aço UNS S43000 e 2B e N1 para o aço UNS S44400.

#### Aço UNS S43000 condição superficial 2B

O aspecto inicial da superfície dos corpos-de-prova nesta condição de acabamento , antes da polarização e sem nenhum tipo de preparação adicional, pode ser observado na figura 22, onde se observa a presença de riscos e rugosidade, característica da direção de laminação dos aços.

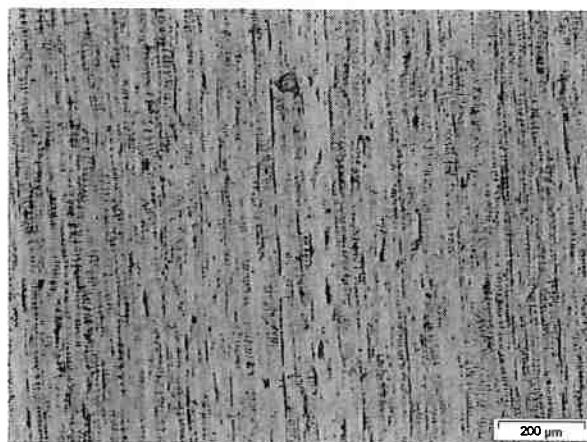


Figura 22. Superfície do aço UNS S43000 com acabamento 2B. Sem polimento. Sem ataque. Pode-se observar riscos e rugosidade que indicam a direção de laminação do aço. Aumento: 50X. Microscópio óptico .

Após a realização dos ensaios de polarização cíclica observou-se o aparecimento de pites na superfície das amostras. Na figura 23 observa-se que a nucleação e crescimento de alguns pites se deram preferencialmente nos riscos contidos nas amostras.

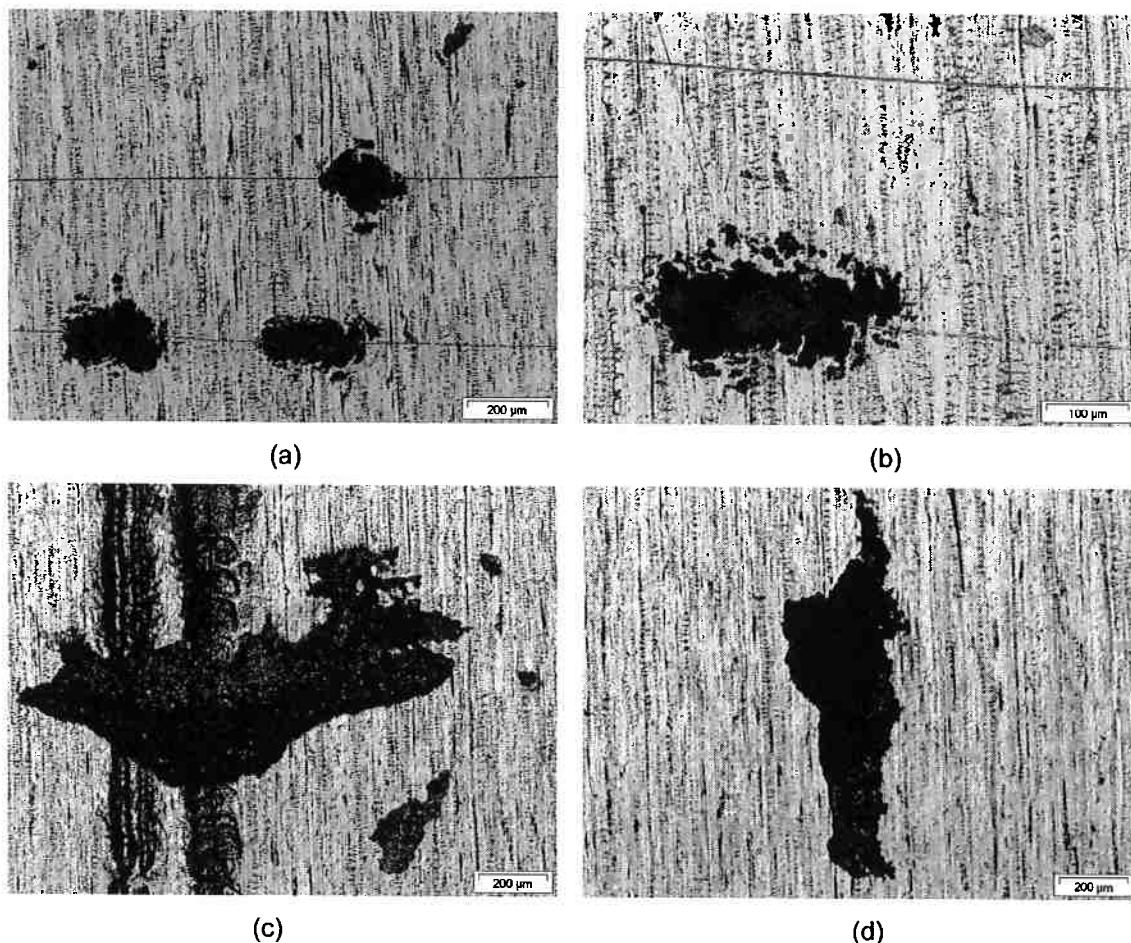


Figura 23. Superfície do aço UNS S43000 acabamento 2B, sem polimento, após polarização potenciodinâmica cíclica. Pode-se observar riscos existentes no aço. (a) A nucleação e crescimento dos pites se deu preferencialmente nos riscos pré-existentes na superfície. Aumento: 50X. (b) e (c) Outros pites nucleados sobre os riscos pré-existentes. Aumento (b): 100X e Aumento (c): 50X. (d) Exemplo de pite em região aparentemente livre de defeitos – nota-se que o crescimento do pite acompanha a direção da laminação. Aumento 50X. Microscópio óptico.

A presença de pites nos riscos da superfície pode ser a causa da elevada dispersão observada para o potencial de pite deste aço ( $173 \pm 165$  mV, Ag/AgCl). Como a quantidade de riscos não é homogênea entre as regiões ensaiadas, quando há a presença de riscos o Ep ocorre em valores mais baixos e na sua

ausência, em valores mais elevados. O efeito dos riscos é justamente o de eliminar o acabamento 2B da usina. Aqui, provavelmente também houve o efeito galvânico: a área do risco é menos nobre que o restante da superfície com acabamento 2B.

#### Aço UNS S43000 condição superficial 2D

As condições iniciais da superfície para o acabamento 2D pode ser observado na figura 24.

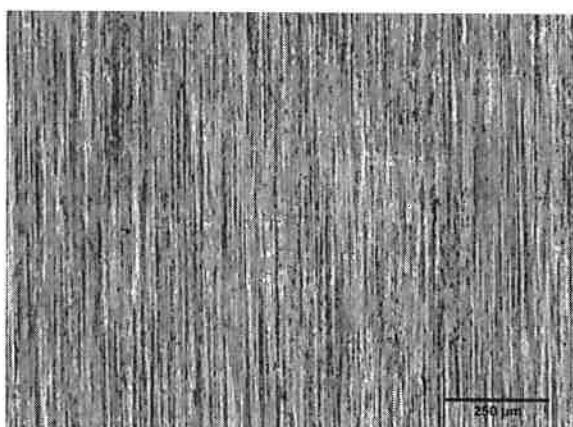


Figura 24. Superfície do aço UNS S43000 com acabamento 2D. Sem polimento. Sem ataque. Pode-se observar riscos e rugosidade que indicam a direção de laminação do aço. Aumento: 50X. Microscópio óptico .

Após a realização dos ensaios de polarização cíclica observou-se o aparecimento de pites na superfície das amostras. Alguns pites cresceram em riscos presentes na amostra, como pode ser observado na figura 25 abaixo.

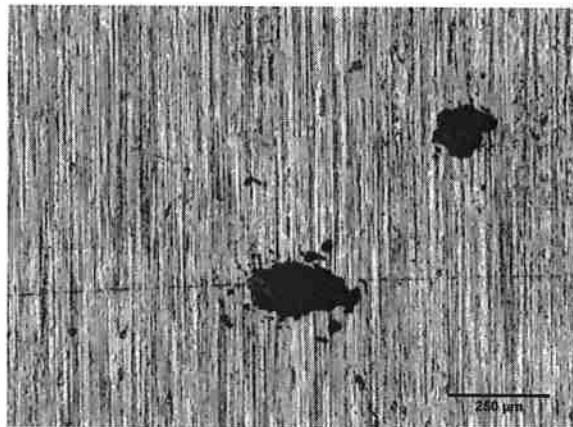


Figura 25. Superfície do aço UNS S43000 acabamento 2D, sem polimento, após polarização potenciodinâmica cíclica. Pode-se observar riscos existentes no aço. A nucleação e crescimento dos pites se deu nos riscos pré-existentes na superfície e também em região aparentemente livre de defeitos. Aumento: 50X. Microscópio óptico .

Tais observações levam à conclusão que o acabamento 2B tem a capacidade de aumentar o potencial de pite, no entanto, se ocorrem riscos devido ao manuseio do material, esta proteção é perdida. Esta é também uma hipótese para explicar porque o acabamento 2B originou menor potencial de pite que o acabamento 2D no caso do aço UNS S43000. Provavelmente, por ser o acabamento 2D mais grosso, a ocorrência de riscos devido ao manuseio acabam por não ter efeito tão deletério.

#### Aço UNS S44400 condição superficial 2B

As condições iniciais da superfície dos corpos-de-prova para as amostras na condição superficial 2B, antes dos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica, estão apresentadas na figura 26.

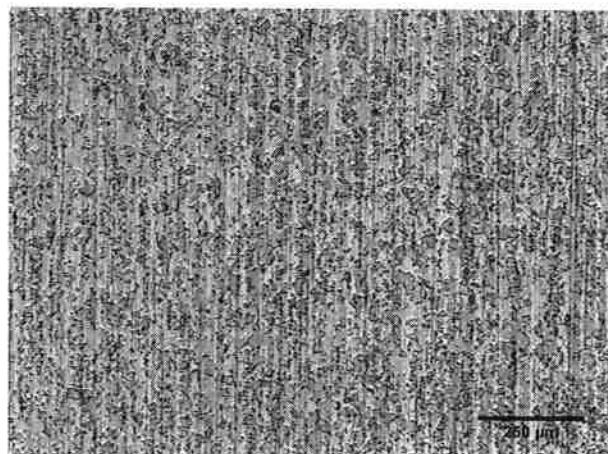


Figura 26. Superfície do aço UNS S44400 com acabamento 2B. Sem polimento. Sem ataque. Pode-se observar os grãos ferríticos e a rugosidade que indicam a direção de laminação do aço. Aumento: 50X. Microscópio óptico .

Após o ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica observa-se o aparecimento de pites alongados, no sentido da rugosidade residual proveniente do processo de laminação, como pode ser observado na figura 27. Estas amostras não continham riscos de manuseio em sua superfície.

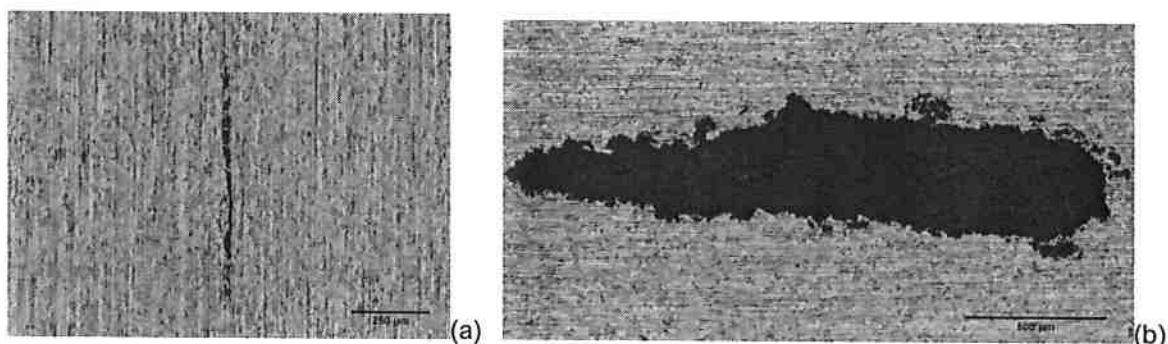


Figura 27. Superfície do aço UNS S44400 acabamento 2B, sem polimento, após polarização potenciodinâmica cíclica. Tanto em (a) quanto em (b) o crescimento do pite ocorreu em região aparentemente livre de defeitos – nota-se que o crescimento do pite acompanha a direção da laminação. Aumento 50X. Microscópio óptico .

Observa-se que o acabamento 2B fornece uma superfície mais homogênea e plana, o que contribui para um elevado potencial de pite ( $1137 \pm 165$  mV, Ag/AgCl). A dispersão é alta e este fato pode estar associado a heterogeneidades na deformação plástica sofrida pela superfície no processo de *skin pass*.

### Aço UNS S44400 condição superficial N1

O aspecto inicial da superfície dos corpos-de-prova para a amostra na condição superficial N1, antes da polarização potenciodinâmica e sem nenhum tipo de preparação adicional, pode ser observado na figura 28.

Observa-se a presença de cavidades, que correspondem a uma corrosão prévia do material. Essa corrosão se deu nas etapas de processamento deste material, durante a decapagem. O aço provavelmente continha inclusões e outros defeitos na superfície, que foram dissolvidas formando cavidades.

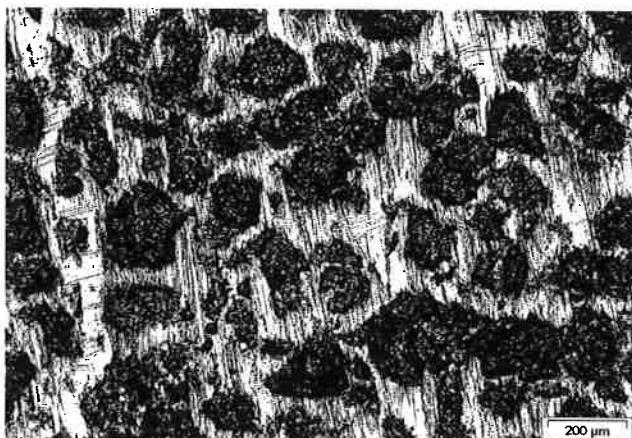


Figura 28. Superfície do aço UNS S44400 acabamento N1. Pode-se observar a rugosidade característica da direção de laminação do aço e inúmeras cavidades na superfície do material correspondentes a corrosão que o material sofreu durante seu processamento na usina (decapagem e passivação em banhos de ácidos). Aumento: 50X. Microscópio óptico .

Como na superfície do aço UNS S44400 já existem inúmeras cavidades formadas ainda no processo industrial, a visualização dos pites não foi possível. Os potenciais aplicados nos ensaios de polarização cíclica realizados nesse trabalho, não possibilitaram crescimento suficiente dos pites. Para que então fosse possível sua visualização, foi realizado um ensaio de polarização potenciodinâmica até a densidade de corrente de  $0,1\text{A}/\text{cm}^2$  e, com isso, gerasse condições para o crescimento do pite. O resultado desse ensaio está mostrado na figura 29.

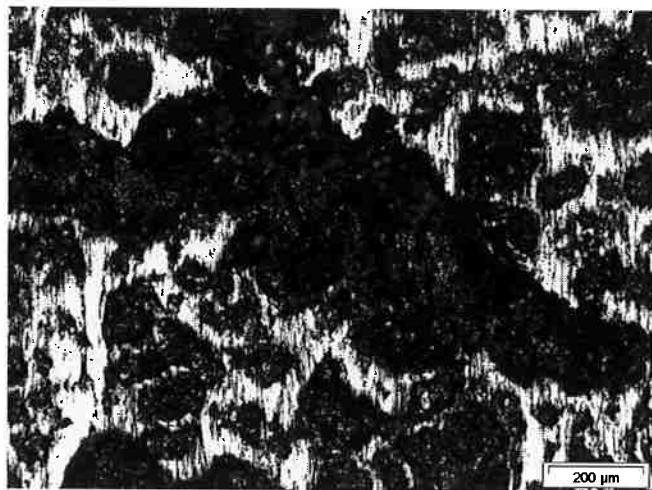


Figura 29. Superfície do aço UNS S44400 acabamento N1. Após polarização potenciodinâmica. Pode-se observar a rugosidade característica da direção de laminação do aço e inúmeras cavidades na superfície do material correspondentes a corrosão que o material sofreu durante seu processamento na usina. Aqui, a cavidade maior é um pite, encontrado após o ensaio de polarização potenciodinâmica. Aumento: 50X. Microscópio óptico .

Apesar da rugosidade observada, a resistência à nucleação de pites é relativamente alta para este aço UNS S44400 com acabamento N1. Este material provavelmente também possui riscos em sua superfície, no entanto, as características da composição química do aço (Mo, Ti e Nb e baixo teor de C) são suficientes para manter a resistência do material em níveis elevados. O acabamento 2B apresentou elevada resistência a nucleação de pites. Este acréscimo na resistência, quando comparado ao acabamento N1, se deve a homogeneidade da superfície criada pelo acabamento em questão.

### 5.3. Morfologia dos pites e aspectos da composição química

Os aços UNS S43000 e UNS S44400 com acabamento superficial 2B, foram submetidos a análises de morfologia da corrosão por pite apresentados nas figuras 30 e 33 e da composição química das regiões fora e dentro do pite, através de difratogramas, com intuito de determinar a presença e a composição química

dos possíveis produtos de corrosão. Para isso, as amostras foram analisadas em MEV.

#### 5.3.1. O aço UNS S43000 acabamento 2B

A figura 30 mostra o aspecto do pite para o aço UNS S43000. A figura 30(c) revela os grãos do metal e também a presença de possíveis carbonetos (partículas esbranquiçadas nas cavidades dos grãos).

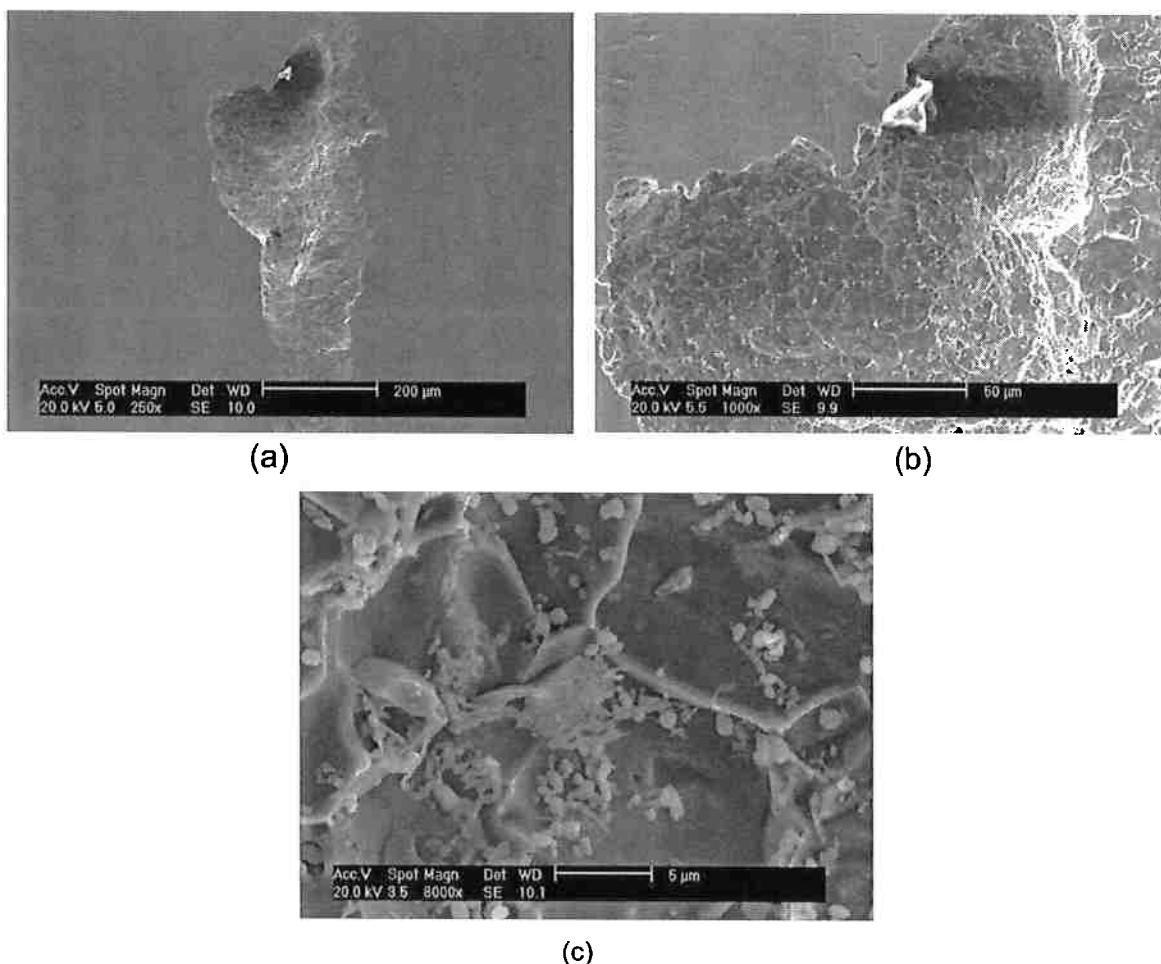


Figura 30. Morfologia dos pites causados pelos ensaios de polarização potenciodinâmica no aço UNS S43000, acabamento 2B. Observa-se que é visível a possível existência de produtos de corrosão dentro do pite. Aumento: (a) 250x, (b) 1000x e (c) 8000x. MEV.

O resultado da composição química das regiões fora e dentro do pite estão apresentadas nos difratogramas das figuras 31 e 32 respectivamente. O resultado

da figura 32 comprova que as partículas esbranquiçadas apresentadas na figura 30(c) são carbonetos de cromo, devido ao alto teor de cromo resultante da análise química dessas partículas.

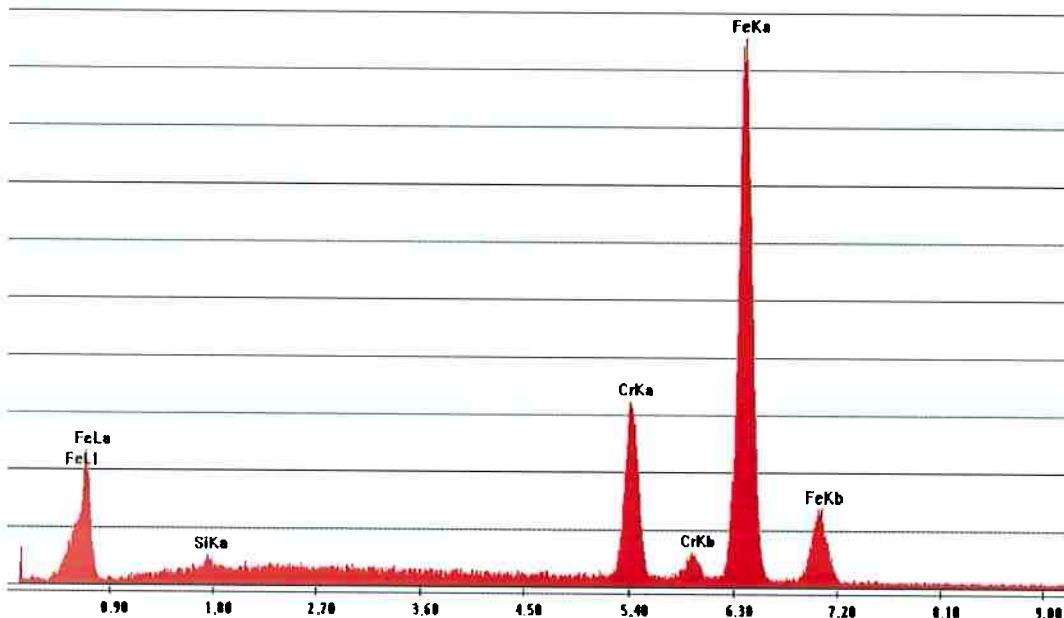


Figura 31. Resultado da análise de composição química para o aço UNS S43000, acabamento 2B, na região fora do pite. O resultado é semelhante ao da composição química do aço.

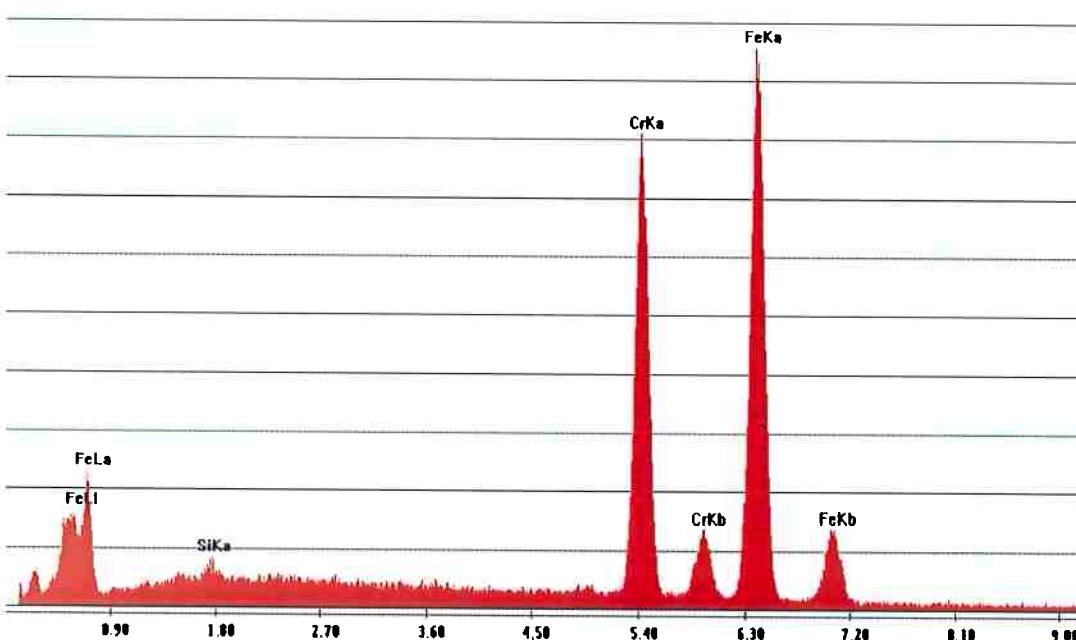


Figura 32. Resultado da análise de composição química para o aço UNS S43000, acabamento 2B, na região dentro do pite. Nota-se um teor de cromo elevado.

### 5.3.2. O aço UNS S44400 com acabamento 2B

A figura 33 mostra o aspecto do pite para o aço UNS S44400. A figura 33 (c) revela os grãos do metal. Nota-se aqui a ausência de partículas, que poderiam ser possíveis carbonetos ou de segunda fase. Confirma-se assim a microestrutura obtida através de microscopia óptica para esse aço, a qual apresenta uma microestrutura de grãos de ferrita com algumas inclusões e partículas de segunda fase em pequena quantidade.

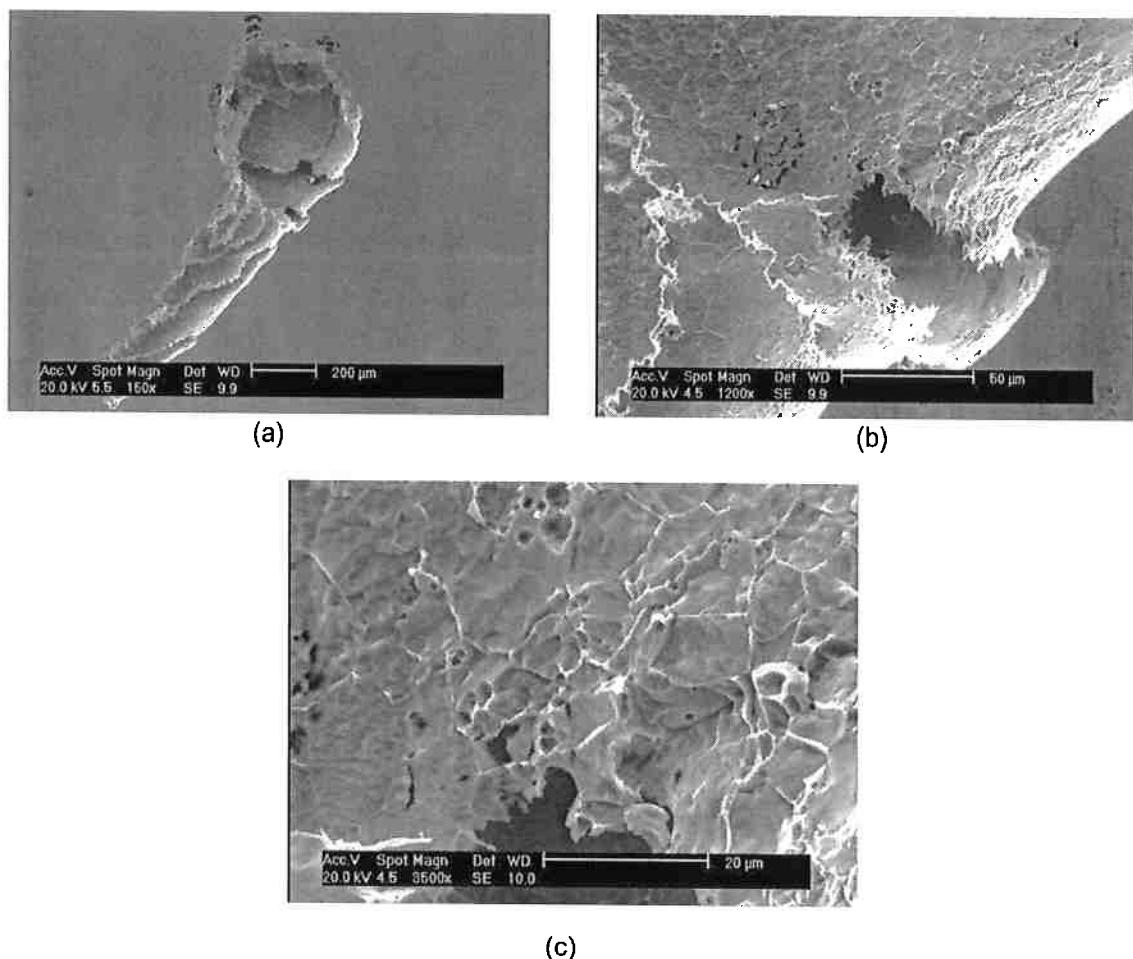


Figura 33. Morfologia dos pites causados pelos ensaios de polarização potenciodinâmica no aço UNS S44400, acabamento 2B. Não é visível a presença de produtos de corrosão dentro do pite. Aumento: (a) 150x, (b) 1200x e (c) 3500x. MEV.

O resultado da composição química das regiões fora e dentro do pite estão apresentadas nos difratogramas das figuras 34 e 35, respectivamente. Na figura 35 é possível observar que nas cavidades dos grãos o teor de cromo é mais alto que da matriz. De maneira geral este resultado é oposto ao esperado, pois o cromo sofre dissolução preferencial quando em presença do ferro, e isso resultaria em um teor de cromo inferior ao da matriz nesta região. Porém ao se tratar do aço UNS S44400, que tem composição química diferenciada (com adições de molibdênio, titânio e nióbio) podemos sugerir que a dissolução do cromo e do ferro sejam alteradas por esses elementos adicionais. De qualquer maneira é necessário maiores estudos sobre a influencia desses elementos na dissolução dos elementos cromo e ferro em casos como este.

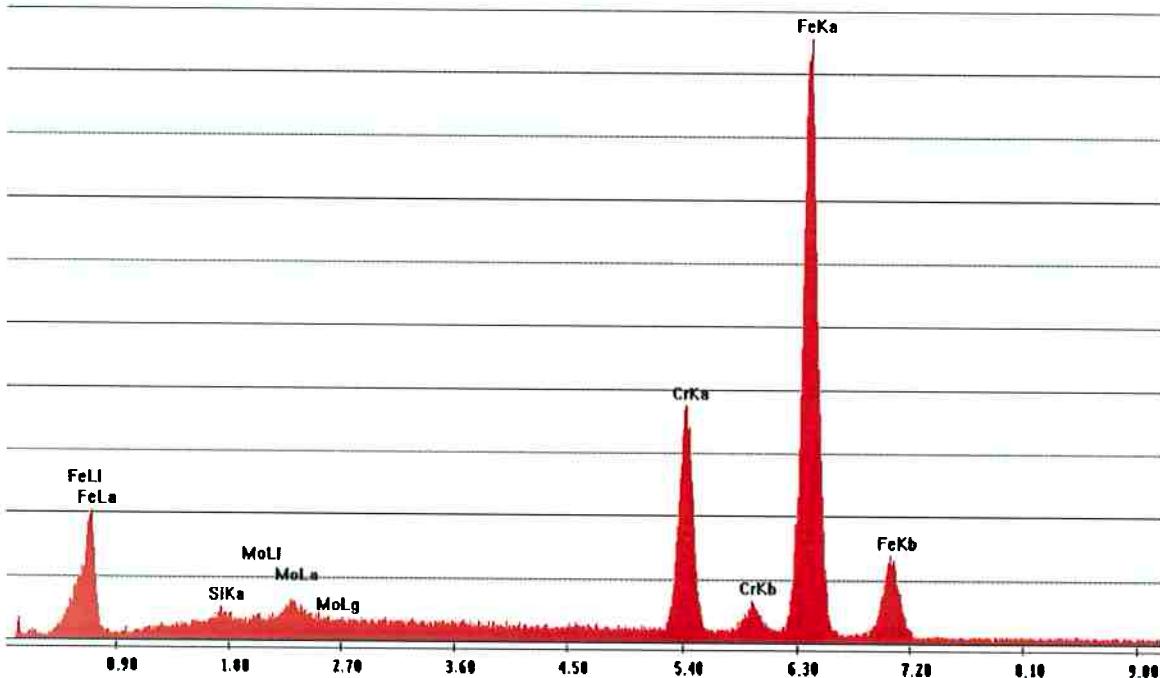


Figura 34. Resultado da análise de composição química para o aço UNS S44400, acabamento 2B, na região fora do pite. O resultado é semelhante ao da composição química do aço.

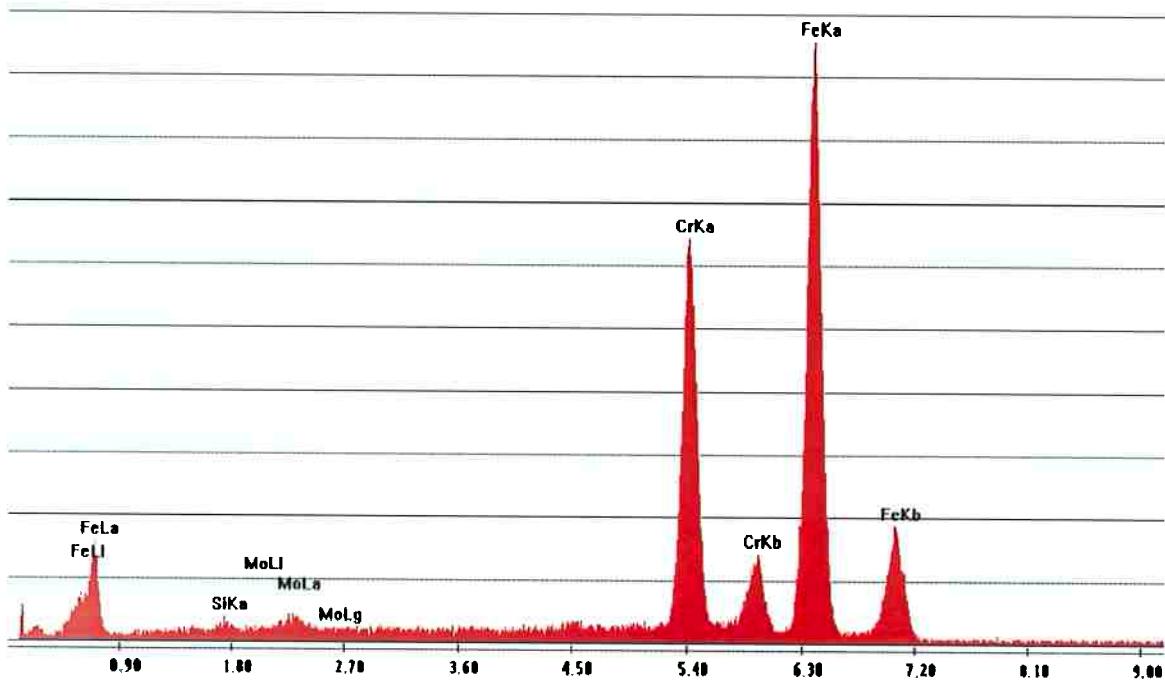


Figura 35. Resultado da análise de composição química para o aço UNS S44400, acabamento 2B, na região dentro do pite. Nota-se um teor de cromo elevado.

## 6. Conclusões

A partir deste trabalho, são possíveis as seguintes conclusões:

1. O aço UNS S44400 em todos os acabamentos superficiais ensaiados, apresenta resistência à corrosão por pite superior ao aço UNS S43000. Esta diferença está relacionada com a composição química desses aços. A literatura menciona um relevante efeito do elemento de liga molibdênio sobre a resistência à corrosão por pite. Além disso, o aço UNS S44400 apresenta em sua composição elementos estabilizadores de carbono: titânio e nióbio, que são elementos fortemente formadores de carbonetos e nitretos, evitando a formação de carbonetos de cromo, que empobreceria a matriz.
2. O acabamento superficial altera significativamente a resistência à corrosão por pite dos aços UNS S43000 e UNS S44400. A partir dos resultados obtidos é possível concluir que uma superfície mais homogênea, plana, livre de riscos, inclusões e impurezas apresenta potencial de pite superior. Através dos acabamentos superficiais gerados em laboratório observa-se que o acabamento BA (banho em ácido sulfúrico), apresenta maior resistência à corrosão para os dois aços. O acabamento de usina 2B do aço UNS S43000, que possivelmente seria o mais resistente, não o foi porque as amostras apresentavam riscos de manuseio, e os pites se formaram preferencialmente nessas regiões, comprovando que a heterogeneidade da superfície reduz a capacidade do material de resistir à corrosão por pite. Já para o aço UNS S44400 este mesmo acabamento 2B, neste caso livre de riscos, apresentou o maior valor de resistência à corrosão por pite, apresentando valores de potencial de pite da ordem de 1000 mV,Ag/AgCl. De forma geral, os acabamentos de usina produziram materiais mais resistentes à corrosão por pite do que os acabamentos realizados em laboratório.

## 7. Referências Bibliográficas

- (1) ALONSO, N. Estudo do efeito da adição de nióbio à liga Fe-17%Cr sobre a resistência à corrosão generalizada e por pite. São Paulo, 1985. Tese (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, p.1.
- (2) SERNA-GIRALDO, C.A. Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensitização. São Paulo, 2006. Tese (Doutorado)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, p.22.
- (3) SEDRICKS,A.J. Corrosion of stainless steels. 1996, Cidade ou editora. Segunda edição. Cap.1, p.1.
- (4) FUJIHARA, F. Estudo sobre ataques potencios estáticos visando observar a morfologia da fase sigma em aço inoxidável SAF 22005, 2000 (Trabalho de formatura) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. p.02-03.
- (5) NOCETTI, A.M. Efeito dos elementos substitucionais dos aços inoxidáveis na determinação do potencial de pite em solução aquosa de NaCl 0,6M e 0,3M NaCl+0,3M NaBr, 2005 (Trabalho de formatura) – Escola politécnica da Universidade de São Paulo. P.08-09.
- (6) CAMPBELL, R.D. Ferritic stainless steel welding metallurgy. 1992, **Key Engineering Materials**, v.69&70, p.167 .
- (7) PECKNER; BERNSTEIN Handbook of Stainless Steels. 1977, McGraw-Hill Book Company, cap.5 , p. 5-2 - 5-4.
- (8) PARONI, A..S.M Corrosão intergranular e por pite do aço UNS S43000 após tratamentos a 800°C , 2004 (Tese mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, p.05.
- (9) DEMO, J.J. Structure, Constitution and General Characteristics of Wrought Ferritic Stainless Steels. 1977, American Society for testing and materials, p.3.

- (10) CAMPBELL, R.D. Ferritic stainless steel welding metallurgy. 1992, **Key Engineering Materials**, v.69&70, p.171-174.
- (11) AMERICAN NATIONAL STANDARD. ASTM A240/A240M: Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications.2003.
- (12) MARCUS, P. ; OUDAR, J. Corrosion Mechanisms in theory and practice. 1995, New York, N.Y.. Cap7, p.201-205.
- (13) PECKNER; BERNSTEIN Handbook of Stainless Steels. 1977, McGraw-Hill Book Company, cap.16 , p. 16-5.
- (14) ALONSO, N. Análise do método potencioscópico de determinação do potencial de pite. São Paulo, 1992, 196p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Cap. 1, p.15-18.
- (15) FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. Corrosion Engineering. 1978, Mc Graw Hill – USA. Cap3, p.51,52.
- (16) SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting and Crevice Corrosion. 2005, NACE International The corrosion Society, Houston, Texas. Cap 6 , p.148-149.
- (17) ALONSO, N. Análise do método potencioscópico de determinação do potencial de pite. São Paulo, 1992, 196p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Cap. 2, p.47.
- (18) MANNING, P.E. , 1980 apud ALONSO, N. Análise do método potencioscópico de determinação do potencial de pite. São Paulo, 1992, 196p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Cap. 2, p.52.
- (19) MORRIS, P.E., 1976 apud ALONSO, N. Análise do método potencioscópico de determinação do potencial de pite. São Paulo, 1992, 196p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Cap. 2, p.54.
- (20) ALONSO, N. Análise do método potencioscópico de determinação do potencial de pite. São Paulo, 1992, 196p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Cap. 2, p.52.

- (21) OLIVEIRA, G.H.L. Determinação da resistência à corrosão por pite do aço UNS S43000 não solubilizado pelos métodos potenciodinâmico e potencioscópico e comparação entre os dois métodos, 2003 (Trabalho de formatura) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. p. 6,7 e 15.
- (22) DEFRENCQ, J.N., 1974 apud SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting and Crevice Corrosion. 2005, NACE International The corrosion Society, Houston, Texas. Cap 20 , p.519-520.
- (23) SYDBERGER, T. apud ALONSO, N. Análise do método potencioscópico de determinação do potencial de pite. São Paulo, 1992, 196p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Cap. 2, p.53.
- (24) STANSBURY, E.E.; BUCHANAN, R.A. Fundamentals of electrochemical Corrosion. 2000, ASM International . Cap 7 , p.272.
- (25) REIS, L.G. Efeito do eletropolimento sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis, 2005 (Tese de mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. p. 156.
- (26) OLIVEIRA, G.H.L. Determinação da resistência à corrosão por pite do aço UNS S43000 não solubilizado pelos métodos potenciodinâmico e potencioscópico e comparação entre os dois métodos, 2003 (Trabalho de formatura) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. p. 14.
- (27) NOCETTI, A.M. Efeito dos elementos substitucionais dos aços inoxidáveis na determinação do potencial de pite em solução aquosa de NaCl 0,6M e 0,3M NaCl+0,3M NaBr, 2005 (Trabalho de formatura) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. p.32.
- (28) BOTTON, T. Estudo comparativo da resistência à corrosão em meio ácido e em meio contendo cloreto dos aços inoxidáveis UNS S44400, UNS S30403 e UNS S31603 , obtidos por laminação a quente (Tese de Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. p.121.
- (29) AMERICAN NATIONAL STANDARD. ASTM A 480/A 480M : General Requirements for Flat-Rolled Stainless and Heat- Resisting Steel Plate, Sheet, and Strip1.2006

- (30) AMERICAN NATIONAL STANDARD. ASTM A 763-93 : Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in ferritic Stainless Steels. 1993.
- (31) BOTTON, T. Estudo comparativo da resistência à corrosão em meio ácido e em meio contendo cloreto dos aços inoxidáveis UNS S44400, UNS S30403 e UNS S31603 , obtidos por laminação a quente (Tese de Mestrado) – Escola politécnica da Universidade de São Paulo. p.65-74.
- (32) REIS, L.G. Efeito do eletropolimento sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis, 2005 (Tese de mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. p. 164.
- (33) Metallurgy and properties of wrought stainless steels. In: ASM Specialty Handbook: Stainless Steels. Materials Park, ASM International, 1984. p. 13-65.