

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE ENGENHARIA CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

**VITOR SILVEIRA ROLIN**

**RESISTÊNCIA A CORROSÃO E AO PITE DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO  
AISI 316L COM ADIÇÕES DE NIÓBIO**

Ilha Solteira

2021

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**VITOR SILVEIRA ROLIN**

**RESISTÊNCIA A CORROSÃO E AO PITE DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO  
AISI 316L COM ADIÇÕES DE NIÓBIO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

Área: Materiais e Processos de Fabricação.

Prof. Dr. Juno Gallego

**Orientador**

Prof. Dr. Carlos Alberto Picone

**Coorientador**

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

R748r Rolin, Vitor Silveira.  
Resistência a corrosão e ao pite do aço inoxidável austenítico AISI 316L com  
adições de nióbio / Vitor Silveira Rolin. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2021  
77 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de  
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Materiais e Processos de  
Fabricação, 2021

Orientador: Juno Gallego  
Coorientador: Carlos Alberto Picone  
Inclui bibliografia

1. AISI 316L. 2. Adição de nióbio. 3. Potencial de corrosão. 4. Dureza. 5.  
Desgaste.

  
Raiane da Silva Santos

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**Campus de Ilha Solteira**

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: RESISTÊNCIA A CORROSÃO E AO PITE DO AÇO INOXIDÁVEL  
AUSTENÍTICO AISI 316L COM ADIÇÕES DE NIÓBIO**

**AUTOR: VITOR SILVEIRA ROLIN**

**ORIENTADOR: JUNO GALLEGO**

**COORDENADOR: CARLOS ALBERTO PICONE**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em ENGENHARIA MECÂNICA, área: Materiais e Processos de Fabricação pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. CARLOS ALBERTO PICONE (Participação Virtual)  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. VICENTE AFONSO VENTRELLA (Participação Virtual)  
Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. FREDERICO AUGUSTO PIRES FERNANDES (Participação Virtual)  
Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais / Universidade Federal do ABC - UFABC

Ilha Solteira, 08 de outubro de

## **DEDICATÓRIA**

Dedico aos meus familiares, docentes e amigos que me apoiaram no caminho até aqui, e tornaram esse momento possível.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar forças para chegar até aqui.

A minha família, em especial a minha esposa Fabiana Viotto Bem e minha mãe Maria Deloci Silveira Rolin, por sempre estarem presente nos momentos difíceis e pelo amor incondicional.

Ao meu orientador Prof. Dr. Juno Gallego, por toda a paciência, empenho e conhecimento com que sempre me orientou nesses anos de mestrado.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Carlos Alberto Picone, que sempre me apoiou e acreditou, contribuindo com muito conhecimento.

Não posso deixar de lembrar de todos os professores que passaram pela minha jornada, cada um contribuiu para que eu chegasse até aqui.

A empresa Engemasa – Engenharia de Materiais Ltda pelo fornecimento dos materiais

Por fim, um agradecimento às agências de fomento CNPq e CAPES.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## PUBLICAÇÃO

ROLIN, V.S.; PICONE, C.A.; GALLEGOS, J.; SILVA, D.; MACHADO, S.A.S.; FILHO, G.T.; CASTELETTI, L.C. Corrosion and pitting resistance of AISI 316L stainless steel modified with niobium. In: 21st INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS & 8th INTERNATIONAL CORROSION MEETING, 2021, Virtual. **Anais Intercorr.** São Paulo: ABRACO, p.9, no prelo.

## RESUMO

O aço inoxidável AISI 316L apresenta boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão em uma vasta faixa de meios corrosivos, sendo amplamente utilizado em diversas aplicações, porém esses aços podem sofrer com corrosão por pites. A suscetibilidade ao pite atrai diversos estudos sobre adições de diferentes elementos nesses aços inoxidáveis, com intuito de melhorar sua resistência a esse mecanismo de corrosão. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da adição de nióbio, na proporção de 0,1%, 0,2% e 0,4% em peso na resistência à corrosão por pites do aço inoxidável austenítico AISI 316L na condição bruta de fundição (não tratada) e após tratamento de solubilização. As amostras foram submetidas a ensaios eletroquímicos, para obtenção do potencial de circuito aberto, potencial de pites, curvas de polarização potenciodinâmica, resistência à polarização e taxa de corrosão. A superfície das amostras foi analisada, sendo a distribuição e o tamanho dos pites de corrosão determinados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a caracterização mecânica foram realizados testes de desgaste microabrasivo e microdureza. Com a análise dos dados notou-se que a faixa de composição do nióbio adicionado aos aços inoxidáveis austeníticos AISI 316L brutos de fundição não promoveu mudanças significativas no comportamento corrosivo e nas propriedades mecânicas. Os materiais solubilizados mostraram uma diminuição na dureza e um aumento da resistência a corrosão por pites e ao desgaste microabrasivo. O Aço experimental solubilizado com a concentração de 0,1% de Nb demonstrou a maior resistência a corrosão por pites, enquanto a adição de 0,4% de Nb proporcionou a maior resistência ao desgaste microabrasivo.

**Palavras-chave:** AISI 316L; adição de nióbio; potencial de corrosão; dureza; desgaste.

## ABSTRACT

AISI 316L stainless steel has good mechanical properties and corrosion resistance in a wide range of corrosive media, being widely used in various applications, but these steels can suffer from pitting corrosion. The susceptibility to pitting attracts several studies on additions of different elements to these stainless steels, with the aim of improving their resistance to this corrosion mechanism. The present work aims to evaluate the influence of the addition of niobium, in the proportion of 0.1%, 0.2% and 0.4% by weight on the pitting corrosion resistance of AISI 316L austenitic stainless steel in the raw as cast condition (untreated) and solution heat treatment. The samples were subjected to electrochemical tests to obtain the open circuit potential, pitting potential, potentiodynamic polarization curves, polarization resistance and corrosion rate. The surface of the samples was analyzed, and the distribution and size of the corrosion pits were determined by scanning electron microscopy (SEM). For the mechanical characterization microabrasive wear and microhardness tests were performed. With the analysis of the data, it was noticed that the composition range of niobium added to as cast AISI 316L austenitic stainless steels did not promote significant changes in corrosive behavior and mechanical properties. The solution heat treated materials showed a decrease in hardness and an increase in resistance to pitting corrosion and microabrasive wear. The experimental steel solubilized with a concentration of 0.1% of Nb showed the greatest resistance to pitting corrosion, while the addition of 0.4% of Nb provided the greatest resistance to microabrasive wear.

**Keywords:** AISI 316L; niobium addition; corrosion potential; hardness; wear.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Passividade de aços com diferentes concentrações de Cr .....	18
Figura 2 - Composição química dos aços inoxidáveis austeníticos da série 300 .....	21
Figura 3 - Diagrama de equilíbrio de fase Fe-Cr-Ni.....	22
Figura 4 - Diagrama de Schaeffler-Delong. ....	23
Figura 5 - Exemplo de reações anódicas e catódicas na superfície do ferro. ....	26
Figura 6 - Ilustração de uma chapa de metal sem corrosão uniforme e outra com corrosão uniforme.....	27
Figura 7 - Ilustração da Corrosão por pites .....	28
Figura 8 - Precipitação carbonetos de cromo ( $Cr_{23}C_6$ ) ao longo do contorno de grão.....	30
Figura 9 - Variação com o tempo do potencial de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5% $HNO_3$ .....	31
. Figura 10 - Variação do potencial de corrosão do zinco em função do tempo em uma solução saturada de hidróxido de cálcio .....	32
Figura 11 - Demonstração de parâmetros eletroquímicos obtidos através da extrapolação de Tafel. ....	33
Figura 12- Potencial crítico de pite em uma curva de polarização potenciodinâmica anódica. ....	35
Figura 13 - Obtenção do $E_p$ através da intersecção das retas definidas pela curva antes e após o aumento da densidade de corrente .....	35
Figura 14 - Amostras após ensaio de corrosão e ataque com água régia.....	38
Figura 15 - Equipamentos utilizados para a preparação das amostras: a) Lixadeira rotatória, b) lixadeira manual, c) politriz rotatória e d) cuba ultrassônica. ....	40
Figura 16 - Esquema do Ensaio de desgaste por esfera rotativa livre .....	41
Figura 17- Equipamento utilizado para a realização dos ensaios de corrosão .....	44
Figura 18 - Montagem da célula eletroquímica para os ensaios de corrosão e ilustração das posições dos eletrodos.....	44
Figura 19 - Microscópio Óptico da marca Olympus, modelo BX41M-Led.....	45
Figura 20 - Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss EVO LS 15. ....	46
Figura 21- Fração volumétrica de austenita-ferrita na amostra SNb, (ferrita em vermelho)...	47
Figura 22- Microscopias Óptica das amostras sem tratamento térmico a) amostra SNb, b) amostra Nb1, c) amostra Nb2 e d) amostra Nb4. Destacando os carbonetos presente na amostra Nb4.....	48
Figura 23- Micrografias Ótica das amostras com tratamento de solubilização: a) amostra SNbT, b) amostra Nb1T, c) amostra Nb2T e d) amostra Nb4T. ....	49
Figura 24- Comparativos entre os dados de fração volumétrica de ferrita das amostras solubilizadas.....	51
Figura 25- Gráfico de dureza das amostras em estudo.....	51
Figura 26 - Desgaste microabrasivo das amostras brutas de fundição.....	52
Figura 27- Calotas de desgaste das amostras: a) SNb 5 min, b) SNb 20 min, c) Nb4 5 min e d) Nb4 20 min. ....	53
Figura 28- Desgaste microabrasivo das amostras solubilizadas.....	53
Figura 29- Calotas de desgaste das amostras: a) SNbT 5 min, b) SNbT 20 min, c) Nb4T 5 min e d) Nb4T 20 min. ....	54
Figura 30 - Sobreposição das taxas de desgaste $k_a$ no mapa de Ashby. ....	55

Figura 31- Curvas de PCA dos aços inoxidáveis AISI 316L brutos de fundição .....	56
Figura 32- Curvas de PCA dos aços inoxidáveis AISI 316L com tratamento de solubilização .....	57
Figura 33- Curvas de polarização potenciodinâmica dos aços inoxidáveis AISI 316L brutos de fundição.....	58
Figura 34- Curvas de polarização potenciodinâmica dos aços inoxidáveis AISI 316L após tratamento de solubilização. ....	59
Figura 35- Micrografias eletrônicas das áreas dos pites da amostra SNbT, destacando as partículas precipitadas.....	61
Figura 36- Micrografias eletrônicas das áreas dos pites da amostra Nb1T, destacando as partículas precipitadas.....	61
Figura 37- Micrografias eletrônica das áreas dos pites da amostra Nb2T, destacando as partículas precipitadas.....	62
Figura 38 - Micrografias eletrônicas das áreas dos pites da amostra Nb4T, destacando as partículas precipitadas.....	62
Figura 39- EDS no interior e fora de um pite da amostra SNbT .....	63
Figura 40 - EDS no interior e fora de um pite da amostra Nb1T .....	64
Figura 41- EDS no interior e fora de um pite da amostra Nb2T .....	65
Figura 42 - EDS no interior e fora de um pite da amostra Nb4T .....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição química em % de massa dos aços inoxidáveis AISI 316L modificados com Nb.....	39
Tabela 2- Fração volumétrica de ferrita e austenita das amostras bruta de fundição .....	49
Tabela 3- Fração volumétrica de ferrita e austenita das amostras solubilizadas.....	50
Tabela 4 - valores da taxa de desgaste para os aços inoxidáveis austeníticos AISI 316L brutos de fundição e solubilizados.....	55
Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos para os aços inoxidáveis AISI 316L brutos de fundição: potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ), resistência de polarização ( $R_p$ ), taxa de perda de massa (MR) e potencial de pite ( $E_p$ ).....	58
Tabela 6- Parâmetros eletroquímicos para os aços inoxidáveis AISI 316L após tratamento de solubilização .....	60
Tabela 7- Composição química no interior e fora do pite da amostra SNbT .....	63
Tabela 8- Composição química no interior e fora do pite da amostra Nb1T .....	64
Tabela 9- Composição química no interior e fora do pite da amostra Nb2T .....	65
Tabela 10- Composição química no interior e fora do pite da amostra Nb4T- .....	66

## LISTA DE SIGLAS

AISI - *American Iron and Steel Institute*

AMN – Água do mar natural

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CFC – Cúbica de Face Centrada

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

DEM - Departamento de Engenharia Mecânica

DFQ - Departamento de Física e Química

EDS - Espectroscopia por Energia Dispersiva

EESC - Escola de Engenharia de São Carlos

EA – Eletrodo auxiliar

ECS - Eletrodo de calomelano saturado

ER – Eletrodo de referência

ET – Eletrodo de trabalho

LAECO - Laboratório de Eletroquímica e Corrosão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

PCA - Potencial de circuito aberto

PIB - Produto Interno Bruto

PREN - *Pitting Resistance Equivalent Number*

UNESP – Universidade Estadual Paulista.

USP – Universidade de São Paulo

## LISTA DE SÍMBOLOS

C	carbono
Cr	cromo
Ni	níquel
Mo	molibdênio
Nb	nióbio
NbC	carboneto de nióbio
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	carboneto de cromo
°C	graus celsius
Fe	ferro
$\gamma$	austenita
$\alpha$	ferrita
Co	cobalto
Mn	manganês
Cu	cobre
N	nitrogênio
Si	silício
V	vanádio
Al	alumínio
Ti	titânio
W	tungstênio
$\sigma$	fase sigma
$\chi$	fase chi
MgCl <sub>2</sub>	cloreto de magnésio
$I_{corr}$	densidade de corrente de corrosão ( $\mu A$ )
Cl <sup>-</sup>	íon de cloro
Br <sup>-</sup>	íon de bromo
I <sup>-</sup>	íon de iodo

g	grama
L	litro
HNO <sub>3</sub>	ácido nítrico
mV	milivolt
h	hora
E	potencial (mV)
I	densidade de corrente (μA)
E <sub>corr</sub>	potencial de corrosão (mV)
ba	declives de Tafel da área anódica
bc	declives de Tafel da área catódica
R <sub>p</sub>	resistência de polarização (Ω.cm <sup>2</sup> )
Ω	resistência elétrica (ohm)
cm <sup>2</sup>	centímetro quadrado
B	coeficiente Stern-Geary (V)
E <sub>pit</sub>	potencial de pite
CR	taxa de perda de espessura (mm/ano)
MR	taxa de perda de massa (mg / dm <sup>2</sup> d)
mg	miligrama
dm <sup>2</sup>	decímetro quadrado
d	dia
K <sub>2</sub>	constante (mg cm <sup>2</sup> / μA dm <sup>2</sup> d)
μA	microampère
EW	peso equivalente (adimensional)
Q	equivalente de elétron para 1 g de uma liga
n <sub>i</sub>	fração de massa do elemento na liga
f <sub>i</sub>	valência do elemento da liga
W <sub>i</sub>	peso atômico do elemento de liga
Ø	diâmetro
P	fósforo
S	enxofre

$\mu\text{m}$	micrômetro
HV	dureza Vickers
$F$	carga (kgf)
kgf	quilograma-força
$A_s$	área de superfície ( $\text{mm}^2$ )
$\alpha_f$	ângulo da face do indentador de diamante
$d_v$	comprimento médio da diagonal do recuo Vickers (mm)
gf	grama-força
$V_r$	volume removido ( $\text{mm}^3$ )
$d_c$	diâmetro da calota de desgaste gerada na amostra (mm)
R	raio da esfera (mm)
$N$	força normal (N)
N	newton
$m$	massa (kg)
$d$	densidade ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$V$	volume $\text{m}^3$
$g$	gravidade ( $\text{m}/\text{s}^2$ )
$k_a$	Coefficiente de desgaste ( $\text{MPa})^{-1}$
$\cos(x)$	cosseno do ângulo
$l$	distância percorrida (mm)
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Óxido de nióbio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>18</b>
3.1	AÇOS INOXIDÁVEIS	18
3.1.1	Aços inoxidáveis ferríticos	19
3.1.2	Aços inoxidáveis martensíticos	19
3.1.3	Aços inoxidáveis duplex	19
3.1.4	Aços inoxidáveis austeníticos	20
3.1.5	Elementos de ligas dos aços inoxidáveis	23
3.2	CORROSÃO	25
3.2.1	Corrosão no aço inoxidável	26
<b>3.3</b>	<b>TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS</b>	<b>30</b>
3.3.1	Potencial de circuito aberto (PCA)	30
3.1.2	Polarização potenciodinâmica	32
3.1.3	Potencial de pite	34
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>38</b>
4.1	AÇOS EXPERIMENTAIS.	38
4.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	39
4.3	ENSAIO DE MICRODUREZA.	40
4.4	ENSAIO DE DESGASTE	41
4.5	ENSAIOS DE CORROSÃO	43
4.6	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	45
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>48</b>
5.1	MICROSCOPIA	48
5.2	MICRODUREZA	51
5.3	DESGASTE MICROABRASIVO	52
5.4	CORROSÃO	56
5.5	ANÁLISE DOS PITES ATRAVÉS DE MEV	60
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>68</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>69</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão causa enormes perdas econômicas em todos os setores da atividade humana. Ela faz com que empresas incorram em despesas adicionais, como materiais resistentes à corrosão mais caros, pintura e substituição antecipada de máquinas e equipamentos. Estima que uma parcela superior a 30% do aço produzido no mundo seja usada para reposição de peças e equipamentos danificados pela corrosão.<sup>1,2</sup> A corrosão gera um custo aproximado de 2,5 trilhões, equivalente acerca de 3,4% do Produto Interno Bruto (PIB) global. Estudos indicam que um terço desse valor poderia ser diminuído com controle de corrosão e aplicação correta de materiais.<sup>3</sup>

No século XIX, vários cientistas trabalhando na Inglaterra, França, Alemanha e os Estados Unidos conduziam experimentos sobre liga de ferro e quantidades variáveis de cromo, níquel e carbono. Foi notado que ligas com mais cromo se tornavam mais resistentes à corrosão do que o aço carbono, até então nenhuma pessoa havia experimentado ligas com teores de cromo e carbono semelhantes aos aços inoxidáveis.<sup>4</sup> Por volta de 1912 ocorreu a descoberta dos aços inoxidáveis, sendo os primeiros os austeníticos e os martensíticos seguidos em 1920 pelos ferríticos. O desenvolvimento dos aços inoxidáveis é considerado uma das principais aplicações do fenômeno da passividade e tornou possível atender às solicitações de materiais mais resistentes a corrosão.<sup>2,5,6</sup>

Os aços inoxidáveis austeníticos AISI 316L, possuem a característica de não serem magnéticos e sua composição é constituída basicamente por 0,08% C (máximo), 16-18% Cr, 10-14% Ni e 2-3% Mo, o que confere boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão em uma vasta faixa de meios corrosivos, tanto em baixas, como em altas temperaturas, no entanto, apresentam alta sensibilidade à corrosão por pite em ambiente clorídrico. Os aços inoxidáveis austeníticos são facilmente soldados, conformados e forjados, e diferentemente dos ferríticos não apresentam transição de fratura dúctil/frágil.<sup>7-9</sup>

O nióbio é conhecido por possuir a característica de melhorar as propriedades de materiais, tornando-os mais eficientes para diversas aplicações.<sup>10</sup> Alguns autores estudaram o efeito da adição de nióbio em aços inoxidável e sua influência na resistência a corrosão desses. O nióbio (Nb) quando adicionado compete com o

cromo para formar carbonetos ( $\text{NbC}$ ) o que ajuda a inibir a formação de carboneto de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ). Quando expostos por longos tempos a temperaturas altas as partículas de ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) se precipitam facilmente e resultam em sensitização nos contornos dos grãos favorecendo a corrosão. A adição do nióbio melhora as propriedades mecânicas em altas temperaturas e evita a sensitização, que pode ocorrer em faixas de temperaturas de 550 a 800 °C, sendo a sensitização a razão básica para corrosão intergranular.<sup>8,11</sup> Embora o fato que o nióbio possa afetar a resistência à corrosão intergranular já tenha sido reconhecida, ainda não se sabe a sua real influência no processo de corrosão por pite.<sup>9</sup>

Os aços inoxidáveis austeníticos sofrem com a corrosão por pites quando em ambiente rico em cloretos. A corrosão por pite é considerada uma das formas mais preocupantes de corrosão, pois pode levar à perfuração e a consequente falha das estruturas. Se caracteriza por ser extremamente localizada e se manifestar como cavidades em uma superfície de metal, requer um tempo prolongado para detecção visual devido ao pequeno tamanho dos buracos em sua formação inicial. Durante a corrosão alguns materiais podem ter áreas localizadas da superfície que atuam como ânodos, enquanto as outras partes de sua superfície atuam como cátodos.<sup>12,13</sup> Em soluções de alta concentração de cloretos, o pite é caracterizado por um potencial mínimo, chamado potencial de pite. Abaixo desse potencial, o metal permanece passivo e, acima dele, o pite é observado.<sup>14</sup> Esse trabalho procura investigar o efeito da adição de nióbio na resistência a corrosão por pites em uma série de aços 316L modificados.

## 2 OBJETIVOS

O estudo desenvolvido tem como objetivos:

- Contribuir com o estudo de corrosão em aços inoxidáveis austeníticos modificados com nióbio.
- Estudar a influência da concentração de Nb na microestrutura do aço inoxidável e no comportamento de corrosão por pite.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

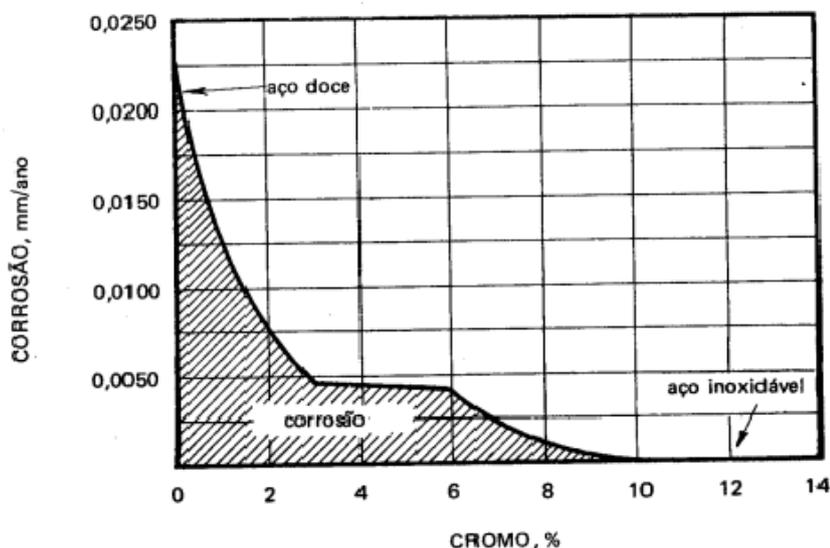
Serão apresentados os principais conceitos envolvidos no presente trabalho, bem como uma análise mais detalhada sobre os materiais e fundamentação teórica.

#### 3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são uma classe de ligas ferrosas muito importante, tendo uma gama muito grande de aplicações, desde utensílios domésticos até a uso em implantes cirúrgicos. Esses aços caracterizam-se, fundamentalmente, por resistirem à corrosão atmosférica, embora possam igualmente resistirem a outros meios gasosos ou líquidos.<sup>15</sup> Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas que contém pelo menos de 10% a 12% de cromo, sendo que nesse nível uma película de óxido de cromo pode ser formada na superfície. Essa película passiva é muito aderente, não porosa, autorregenerativa e tem sua resistência aumentada à medida que se adiciona cromo ao aço.<sup>15,16</sup>

A Figura 1 ilustra a passividade de aços com diferentes concentrações de Cr expostos durante 10 anos em uma atmosfera. É possível observar que o aumento da concentração de cromo causa a diminuição significativa da taxa de corrosão (mm/ano), sendo visto que concentrações acima de 12% torna o aço passivo e o caracteriza como aço inoxidável.

Figura 1 - Passividade de aços com diferentes concentrações de Cr



Além do Cr outros elementos podem ser adicionados aos aços inoxidáveis. A concentração de diferentes elementos na estrutura dos aços inoxidáveis resulta em diferentes comportamentos de corrosão em cada faixa de meio corrosivo, e podem fazer com que melhore suas propriedades mecânicas.<sup>6,16-18</sup> Os aços inoxidáveis podem ser utilizados em diversas aplicações sendo divididos em 4 grupos principais, sendo os aços inoxidáveis ferríticos, aços inoxidáveis martensíticos, aços inoxidáveis duplex e aços inoxidáveis austeníticos.<sup>19</sup>

### 3.1.1 Aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas com cromo (10,5 a 30%) e porcentagem inferiores a 0,1% de carbono. São ligas magnéticas por apresentarem uma microestrutura ferrítica. Por não poderem ser completamente austenitizados não são endurecidos por têmpera, sendo necessária uma combinação de trabalho mecânico com tratamento térmico de recozimento para a refinação de seus grãos. Como os aços inoxidáveis ferríticos possuem pouco ou nenhum níquel, são uma opção mais econômica que o aço inoxidável austeníticos.<sup>15,19</sup> Os aços inoxidáveis ferríticos contêm, em geral, uma quantidade de cromo superior à dos martensíticos. Isso melhora a resistência à corrosão, mas em parte sacrifica outras propriedades, como a resistência ao impacto.<sup>20</sup>

### 3.1.2 Aços inoxidáveis martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas de ferro e cromo que contêm entre 12% e 18% de Cr e podem conter até 1% de carbono, contudo normalmente apresentam entre 0,1 e 0,5%. Ainda que possuam baixo carbono esses aços possuem boa temperabilidade, devido à presença de cromo. Eles podem ser temperados e revenidos, podendo atingir altos valores de dureza e resistência ao desgaste, podem ser empregados na construção de turbinas, facas e compressores.

6,21

### 3.1.3 Aços inoxidáveis duplex

Os aços inoxidáveis duplex são ligas de Fe-Cr-Ni-Mo que contêm austenita e ferrita em proporções semelhantes, nas quais as proporções dos elementos

constituintes permitem a otimização do equilíbrio das frações volumétricas de austenita e ferrita. Eles possuem maior resistência mecânica e melhor resistência à corrosão do que os aços inoxidáveis austeníticos padrão. O equilíbrio ideal para o balanço de fase é 50% de austenita e ferrita, a porcentagem pode variar, mas geralmente observa-se uma faixa entre 45% e 60% de austenita. O equilíbrio entre ferrita e austenita é alcançado ajustando as quantidades de Cr (18-26 %), Ni (5-6%), Mo (1,5-4%).<sup>22,23</sup>

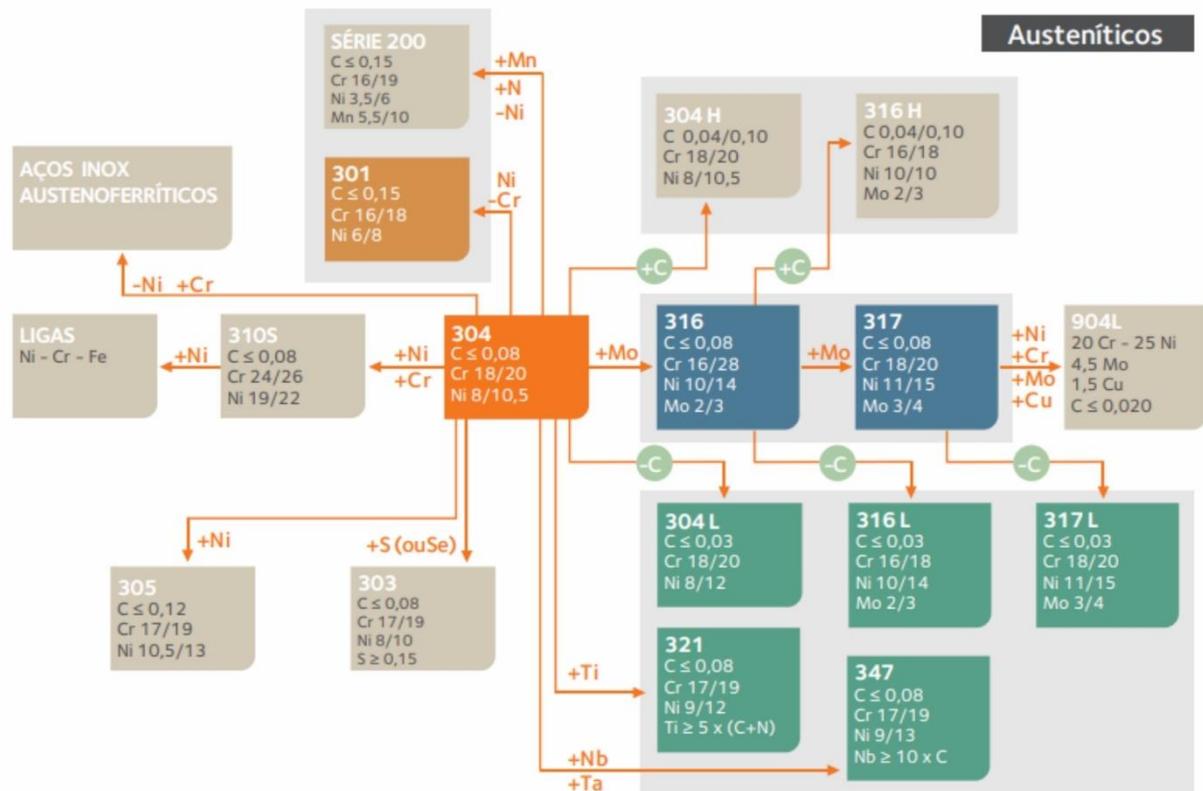
### 3.1.4 Aços inoxidáveis austeníticos

O aço inoxidável austenítico é o maior e mais comum grupo entre os aços inoxidáveis. O aço inoxidável austenítico AISI 304 é tão amplamente utilizado que representa cerca de 50% de toda a produção de aço inoxidável.<sup>24</sup> São ligas de Fe-Cr-Ni-C, embora existam outras ligas que o níquel é substituído por manganês e nitrogênio, contêm entre 6 e 26% de níquel, 16 e 30% de cromo e menos de 0,30 de carbono.<sup>6</sup> São aços que possuem estrutura predominantemente austenítica (CFC), os tornando não magnéticos e não endurecíveis por tratamento térmico de têmpera. Possuem boa formabilidade e soldabilidade, devido ao teor de níquel apresentam além da boa resistência a corrosão já vista em aços inoxidáveis uma alta resistência a corrosão em altas temperaturas.<sup>15,19</sup>

Está inserido na Figura 2 as principais composições químicas dos aços inoxidáveis austeníticos da série 300. O aço inoxidável 304 (18%Cr-8%Ni) como já mencionado é o mais popular, possuem boa resistência à corrosão, ductilidade e soldabilidade. O aço inoxidável 304 junto com o 316 e 317 possuem uma quantidade máxima de carbono de 0,08%, tornando esses suscetíveis a formação de carboneto de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ), quando submetidos a temperaturas entre 425 °C e 850 °C. Uma solução para diminuir a formação de carbonetos de cromo é utilizar os aços inoxidáveis 304L, 316L e 317L, visto que esses aços possuem concentrações de carbono máximas de 0,03%.<sup>20</sup>

Figura 2 - Composição química dos aços inoxidáveis austeníticos da série 300

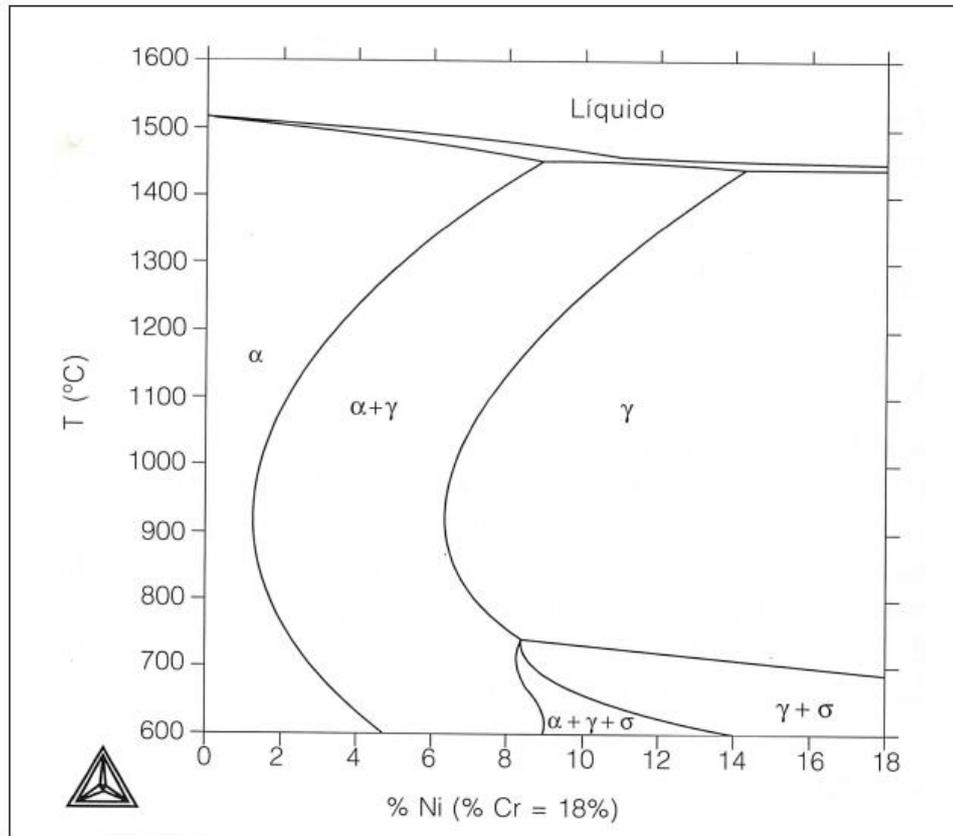
### Aços inoxidáveis da Série 300



Fonte: ARCELORMITTAL<sup>20</sup>

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma estrutura puramente austenítica ou bifásica formada predominantemente por austenita e uma pequena quantidade de ferrita. Para um entendimento da metalurgia desses aços pode ser feita primeiramente a análise do diagrama de Fe-Cr-Ni e posteriormente considerar os efeitos dos outros elementos de liga.<sup>25,26</sup> A Figura 3 mostra o diagrama de equilíbrio de fase Fe-Cr-Ni com teor de cromo constante de 18%. Quando a liga de ferro-cromo ou ferro é posteriormente ligado com níquel há um aumento na transformação da fase ferrita em austenita resultando em uma expansão das regiões da fase austenítica ( $\gamma$ ) e a região austenítica-ferrítica ( $\alpha + \gamma$ ). A partir de 8% de Ni é possível obter uma estrutura totalmente austenítica, ao menos em temperaturas elevadas, isso significa que com a adição de Ni é possível obter aços com estrutura quase totalmente austenítica mesmo com altas concentrações de cromo.<sup>25,27</sup>

Figura 3 - Diagrama de equilíbrio de fase Fe-Cr-Ni



Fonte: SILVA.<sup>25</sup>

Uma grande variedade de elementos de ligas pode ser adicionada aos aços inoxidáveis. É importante considerar que existam elementos que quando adicionados causam a estabilização da ferrita e outros que são estabilizadores de austenita. O efeito de vários elementos de austenitização e ferritização são demonstrados nas Equações 1 e 2 em termos de Ni equivalente e Cr equivalente, respectivamente.<sup>26,28</sup>

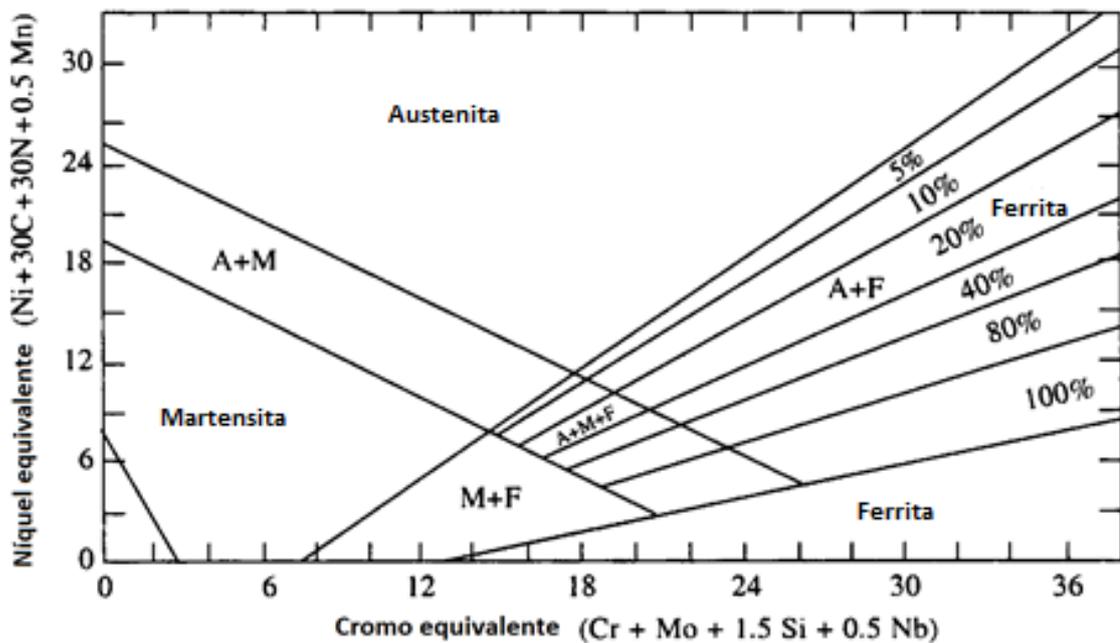
$$\% \text{ Ni} + \% \text{ Co} + 0,5\% \text{ Mn} + 30\% \text{ C} + 0,3\% \text{ Cu} + 25\% \text{ N} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\% \text{ Cr} + 2\% \text{ Si} + 1,5\% \text{ Mo} + 5\% \text{ V} + 5,5\% \text{ Al} + 1,75\% \text{ Nb} + 1,5\% \text{ Ti} + 0,75\% \text{ W} \quad \text{Eq. (2)}$$

A microestrutura dos aços inoxidáveis depende diretamente, da composição química e tratamento térmicos realizados. O processo de solidificação não está em condição de equilíbrio, assim os diagramas de fase de equilíbrio raramente são suficientes para prever a microestrutura resultante. Pensando nisso foram criados métodos práticos, o mais conhecido é o diagrama de Schaeffler. O diagrama foi elaborado originalmente por Schaeffler e sofreu modificação por outros

pesquisadores com o passar dos anos. Como demonstrado na Figura 4 a constituição da estrutura dos aços austeníticos à temperatura ambiente, após tratamento de solubilização e resfriamento rápido, pode ser prevista usando o diagrama de Schaeffler. Esse diagrama demonstra quatro zonas que correspondem as estruturas típicas dos aços inoxidáveis (martensita, ferrita, austenita e austenita-ferrita).<sup>26,28,29</sup>

Figura 4 - Diagrama de Schaeffler-Delong.



Fonte: KHATAK<sup>26</sup>

### 3.1.5 Elementos de ligas dos aços inoxidáveis

Individualmente a propriedade mais importante dos Aços Inoxidáveis é a sua resistência a corrosão, sendo sua escolha e vida útil atribuída a essa qualidade.<sup>24</sup> A resistência a corrosão do aço inoxidável se deve a formação de um filme passivo em sua superfície, esse filme passivo separa o metal do eletrólito tornando a velocidade de corrosão muito lenta.<sup>30</sup> Esse filme passivo presente na superfície do aço inoxidável é constituído em um filme de óxido de barreira interno e um hidróxido de depósito externo e sofre influência direta da composição química do aço.<sup>31</sup>

Cromo é o elemento de liga mais importante na resistência a corrosão, pois é ele o responsável por formar a camada passivadora no aço inoxidável. Um teor de cromo de no mínimo 12% são necessárias para a formação de uma camada efetiva

contra a corrosão. No entanto, em aços inoxidáveis austeníticos o aumento do cromo pode desestabilizar a austenita, favorecendo a formação de ferrita delta ( $\delta$ ) e das fases intermetálicas sigma ( $\sigma$ ) e chi ( $\chi$ ).<sup>30</sup>

O níquel tem um efeito austenitizante, mantendo a estrutura austenítica mesmo com alto teor de cromo. Ele diminui a temperatura necessária para a transformação de austenita em martensita, tornando a bem abaixo da temperatura ambiente.<sup>26</sup> “O níquel aumenta também a resistência à corrosão sob tensão em soluções contendo  $MgCl_2$ ”.<sup>30</sup>

O carbono aumenta a resistência mecânica do aço e estabiliza a austenita, no entanto, em alto teor favorece a formação de carboneto de cromo, principal responsável da corrosão intergranular.<sup>30</sup>

O nitrogênio é um forte formador de austenita e ajuda a inibir a formação de martensita por deformação, porém o alto teor de N favorece a formação de nitretos de cromo em altas temperaturas, esses nitretos podem esgotar o Cr e N da matriz austenítica.<sup>27</sup> Em soluções ácidas e quase neutras o N em sinergia com o Mo pode aumentar a espessura da camada passivadora e trazer um aumento na resistência ao pite.<sup>32</sup>

O molibdênio pode produzir um composto intermetálico interfacial entre Cr e Ni em aços inoxidáveis de baixo N devido à formação de ligações Mo-Ni serem mais fortes em comparação com Cr-Ni. Em aços de alto nitrogênio ocorrem a formação de nitretos interfaciais, as interações do molibdênio e do nitrogênio ocorre próxima da região da camada passiva, formando uma região externa e melhorando as características de passivação do aço.<sup>33-35</sup> O molibdênio aumenta a resistência a corrosão por pites em meios com cloreto. Por outro lado, o Mo pode acentuar a formação de ferrita, fase sigma e fase chi.<sup>30</sup>

A adição de nióbio em aço inoxidável austenítico é objeto de vários estudos. O nióbio pode inibir o crescimento do grão de austenita, aumentando a energia de ativação necessária para o crescimento do grão, mantendo uma estrutura com grãos mais refinados.<sup>36,37</sup> Já é conhecido que esse elemento de liga tem efeito na corrosão intergranular, pois tem uma maior afinidade com o C que o Cr e assim inibe a formação de carbonetos de cromo, podendo ter um efeito positivo no aumento da resistência a corrosão por pites.<sup>38</sup> No entanto, em altas concentrações pode se ligar

com o N da matriz austenítica e formar nitretos.<sup>9</sup> Estudos demonstram que em aços inoxidáveis ferríticos e duplex a adição de Nb aumenta a dureza e a resistência ao desgaste,<sup>39,40</sup> e melhora as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos submetidos a deformação a frio.<sup>41</sup> Porém, em concentração acima de 0,5 % pode ocorrer o surgimento da fase laves sendo prejudicial à resistência a corrosão por pites.<sup>39</sup> O Nb em solução sólida também pode promover uma maior resistência para a transferência de carga, resultando em uma menor densidade de corrente ( $I_{corr}$ ) e conseqüentemente afetando diretamente a taxa de corrosão, causando sua diminuição.<sup>42,43</sup>

### 3. 2 CORROSÃO

Corrosão significa deterioração de material ou metal, ou ainda dano superficial causado por um meio agressivo. A corrosão é um processo de oxidação química ou eletroquímica, em que o metal transfere elétrons para o meio ambiente.<sup>13</sup> Quando ele perde elétrons se diz que sofreu oxidação e quando ele ganha elétrons se diz que reduziu, ou seja, para oxidar ou reduzir é necessária uma transferência de elétrons de um metal para o outro. São adotadas duas classificações, corrosão química e corrosão eletroquímica. A corrosão química ocorre quando os elétrons são trocados diretamente entre as espécies químicas sem a presença de eletrólito e sem a formação de corrente elétrica. A corrosão eletroquímica os elétrons são transferidos indiretamente, ou seja, o doador e receptor encontram-se em lugares diferentes havendo a presença de um eletrólito e a formação de corrente elétrica, estima-se que 90% da ocorrência de corrosão seja em meio aquoso.<sup>44,45</sup>

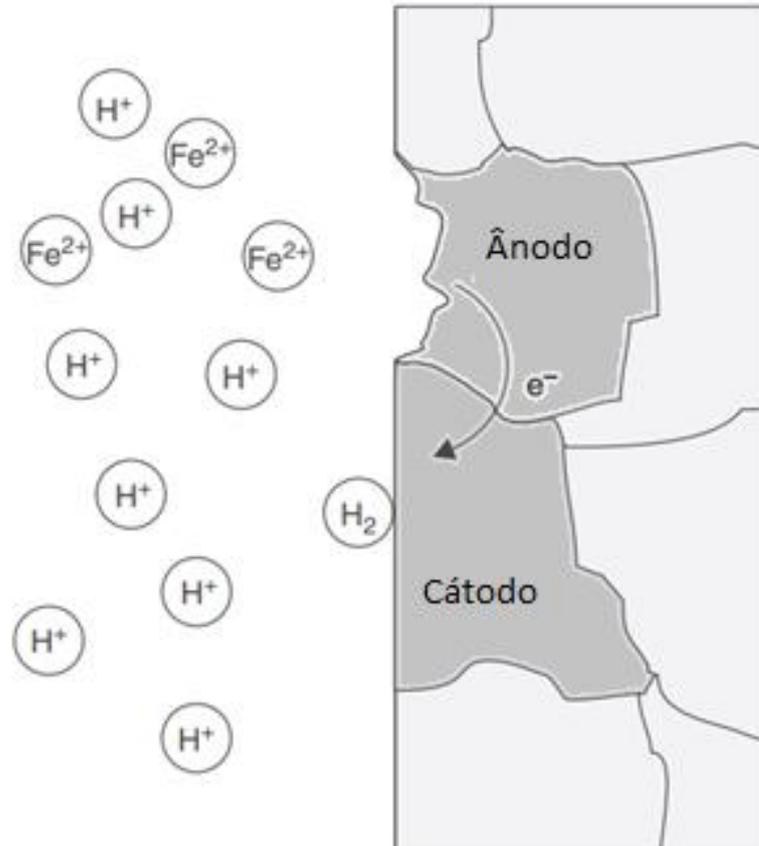
Oxidação é a perda de elétrons de um átomo ou molécula formando um íon carregado positivamente depositado no eletrólito, ou seja, para que a corrosão ocorra, deve haver uma formação de íons e liberação de elétrons, assim causando perda de massa do metal e a sua deterioração.<sup>46,47</sup> Redução é o ganho de elétrons por um átomo ou molécula, formando um íon carregado negativamente, não há perda de massa e os elétrons da reação de oxidação são consumidos pela reação de redução. De modo geral as Equações 3 e 4 descrevem a reações de oxidação e redução respectivamente.<sup>46</sup>





A Figura 5 ilustra uma célula na superfície do ferro ocorrendo uma liberação de íons de uma área anódica e deposição de hidrogênio em uma área catódica.

Figura 5 - Exemplo de reações anódicas e catódicas na superfície do ferro.



Fonte: ROBERGE <sup>47</sup>

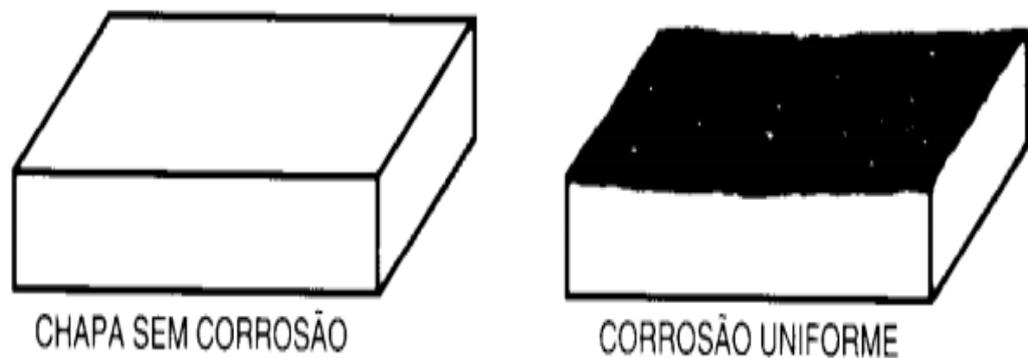
### 3.2.1 Corrosão no aço inoxidável

A principal qualidade do aço inoxidável é a sua resistência a corrosão. Essa resistência se deve a formação de uma película que isola o material do meio agressivo.<sup>25,30</sup> A corrosão pode ocorrer de diversas formas, afetando toda superfície do material ou apenas uma região localizada, sendo as principais a corrosão uniforme, corrosão por pite e corrosão intergranular.

A corrosão uniforme é menos preocupante que algumas categorias de corrosão, sendo facilmente identificada e há diversos métodos de prevenção, ela ocorre quando há perda de metal devido ao ataque químico ou dissolução do componente metálico em íons metálicos de maneira uniforme na superfície do metal.

Muitos metais resistem à corrosão, formando um filme passivo na superfície, este filme é formado naturalmente quando o metal é exposto ao ar por um período, ou pode ser formado por tratamentos químicos.<sup>48</sup> Os aços inoxidáveis geralmente são resistentes a ela, porém quando são expostos em meios redutores, tais como ácido clorídrico e ácidos sulfúricos, a formação do filme pode ser impedida e a corrosão ocorre em toda a superfície do material, causando uma perda uniforme de sua espessura.<sup>30, 49</sup> Um exemplo do comportamento da corrosão uniforme pode ser visto na Figura 6. Como é possível ver a corrosão uniforme compromete toda área do material, diminuindo a espessura uniformemente sobre toda superfície.

*Figura 6 - Ilustração de uma chapa de metal sem corrosão uniforme e outra com corrosão uniforme.*

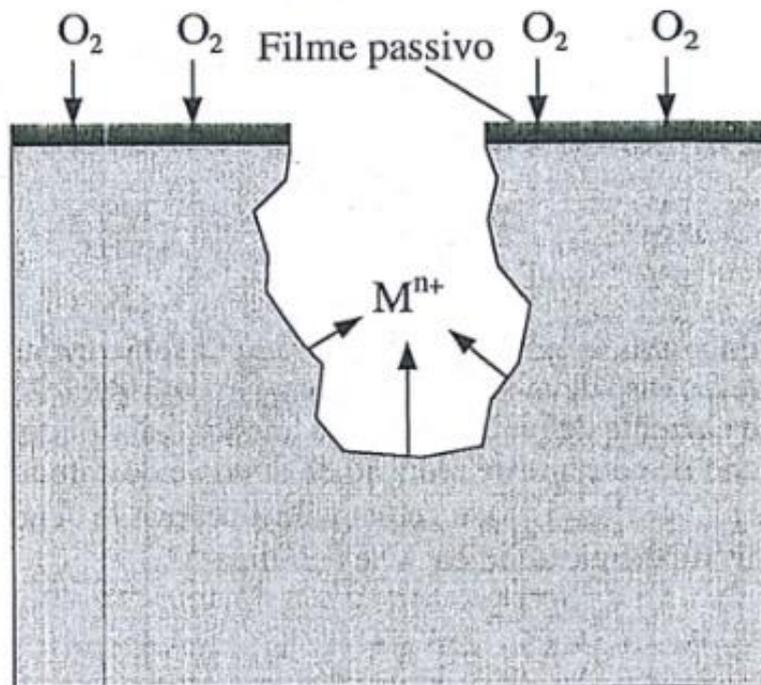


Fonte: GENTIL <sup>49</sup>

Em presença de certos ânions principalmente Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>, o metal perde a passividade acima de um certo potencial, assim podendo ocorrer a corrosão por pite. A corrosão por pite é um ataque localizado de uma superfície formando certas cavidades com diâmetro variando de alguns microns até alguns milímetros, e em curto espaço de tempo perfura o material.<sup>30, 44</sup> Caso ocorra corrosão, pode envolver a penetração do metal em seções estruturais finas, no caso de seções estruturais maciças podem ocorrer falhas de fadiga superficial devido ao mecanismo de pite.<sup>13</sup> A Figura 7 ilustra o mecanismo de corrosão por pites, onde é possível ver a quebra da camada de óxido e consequente formação do pite. Nota-se que o pite não se propaga para as laterais que ainda possuem uma camada passivadora. Após o início do pite, a solução torna-se gradualmente mais agressiva conforme a reação de hidrólise de íons metálicos prossegue, e assim, o pH começa a cair para valores

próximos a 3-4 no interior do pite, enquanto as áreas em volta do pite sofrem um aumento do pH e um fortalecimento do filme passivo. <sup>50</sup> Há um fluxo de corrente entre a área anódica e a catódica e como consequência a concentração de cloreto aumenta na cavidade. No caso de aços inoxidáveis, a concentração de cloreto pode aumentar mais de uma ordem de magnitude em comparação com a concentração total, criando um mecanismo auto catalítico, assim a corrosão por pite prossegue no interior do metal e não se espalha na superfície.<sup>50</sup>

Figura 7 - Ilustração da Corrosão por pites



Fonte: GEMELLI <sup>44</sup>

O estágio de iniciação do pite é o tempo necessário para a quebra local do filme passivo do metal, esse estágio pode demorar semanas e até meses e depende de alguns fatores como.<sup>50</sup>

- Resistência do filme passivo
- Inclusões
- Acabamento da superfície
- Conteúdo de cloreto (ou haleto)
- Espécies oxidantes
- Tempo de exposição contínua a agentes agressivos

- Posição da superfície (vertical ou Horizontal)

Para quantificar a resistência ao pite para os aços inoxidáveis e ligas de níquel é usado o PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*), que estabelece uma relação de elementos de liga, como pode ser visto na Equação 5.<sup>50</sup>

$$\text{PREN} = [\% \text{Cr}] + 3,3 [\% \text{Mo}] + 16 [\% \text{N}] \quad \text{Eq. (5)}$$

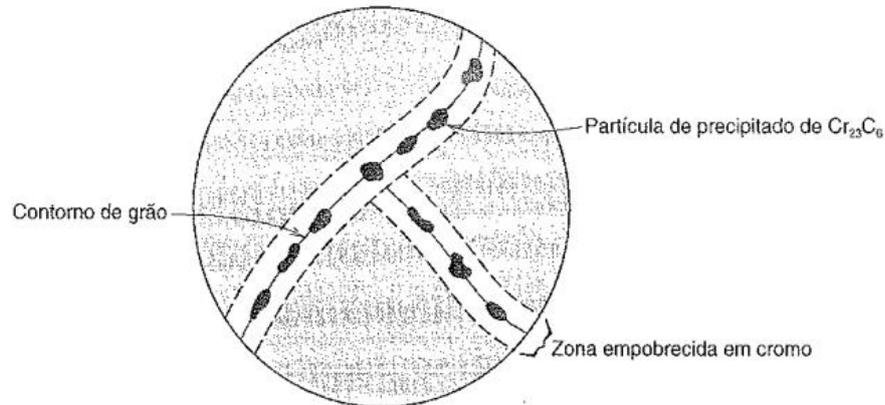
Como regra geral o valor do PREN serve para prever o material recomendado a ser utilizado em cada meio, sem sofrer corrosão por pites.<sup>50</sup> Alguns exemplos são apresentados a seguir:

- PREN inferior a 18 é recomendado utilização em meios com baixo cloreto ou em condições especiais na ausência de oxigênio e outros oxidantes.
- Materiais com molibdênio como no caso do AISI 316 que possui PREN 26, pode ser usado em águas salinas, não ácidas com teor de cloreto de até 1 g / L, em temperatura abaixo de 40 °C.
- PREN 35–40 ou superior, resistem ao ataque por pite na água do mar, desde que não seja anódicamente polarizado e não esteja acoplado com outros materiais, formando uma pilha galvânica.
- Em ambiente com alta concentração de íons cloro é aconselhado que o metal possua um PREN maior de 45.

A corrosão intergranular é uma forma de ataque localizado na superfície metálica, em que ocorre a corrosão preferencialmente ao longo dos contornos de grãos. Os aços inoxidáveis austeníticos quando submetidos a temperaturas entre 450°C e 850°C, podem sofrer sensitização que é à precipitação dos carbonetos nos contornos de grãos, deixando assim as matrizes empobrecidas desse elemento e menos resistente a corrosão.<sup>30</sup>

Quando o aço inoxidável austenítico é submetido a essas temperaturas, pode ocorrer a formação de pequenas partículas de precipitado de carbonetos de cromo ( $\text{Cr}_{23} \text{C}_6$ ) ao longo do contorno de grão.<sup>51</sup> A Figura 8 ilustra a ocorrência de precipitação de carbonetos de cromo ( $\text{Cr}_{23} \text{C}_6$ ) nos contornos de grãos, mostrando que a formação desse carboneto cria zonas empobrecidas de cromo, assim tornando essas zonas suscetíveis a corrosão, caracterizando a corrosão intergranular.

Figura 8 - Precipitação carbonetos de cromo ( $Cr_{23}C_6$ ) ao longo do contorno de grão



Fonte: CALLISTER <sup>51</sup>

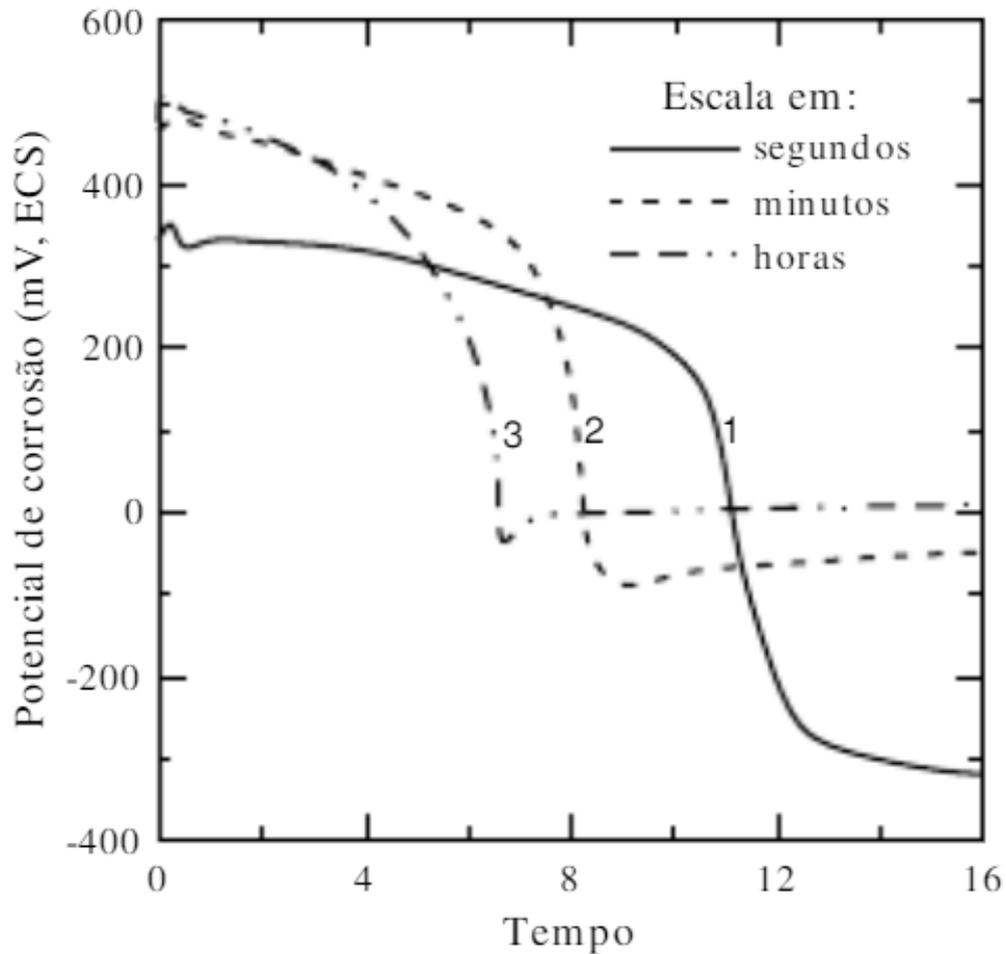
### 3.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Neste tópico serão apresentadas algumas técnicas eletroquímicas e os métodos de análise utilizados em cada uma delas.

#### 3.3.1 Potencial de circuito aberto (PCA)

O potencial de circuito aberto (PCA) é obtido com a medição da variação do potencial pelo tempo sem a aplicação de um potencial ou corrente na célula eletroquímica. Através do PCA é possível analisar a tendência a corrosão do material no meio, se há uma queda do potencial, o material possuirá uma maior tendência a corroer. Um exemplo pode ser visto na Figura 9, onde um aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5%  $HNO_3$  sofre uma dissolução da sua camada passiva, mostrando uma queda acentuada do potencial em 3 situações diferentes. A curva 1 e 2 representam materiais lixados, porém a primeira foi exposta à atmosfera por 1,5 horas e a segunda a 170 horas. Na curva 3 o material foi passivado e exposto por 170 horas.<sup>45</sup> As curvas demonstram que os materiais expostos por mais tempo ao ambiente demonstraram potenciais iniciais e finais menores, supondo que a camada de óxido formada é mais resistente devido ao maior tempo de exposição.

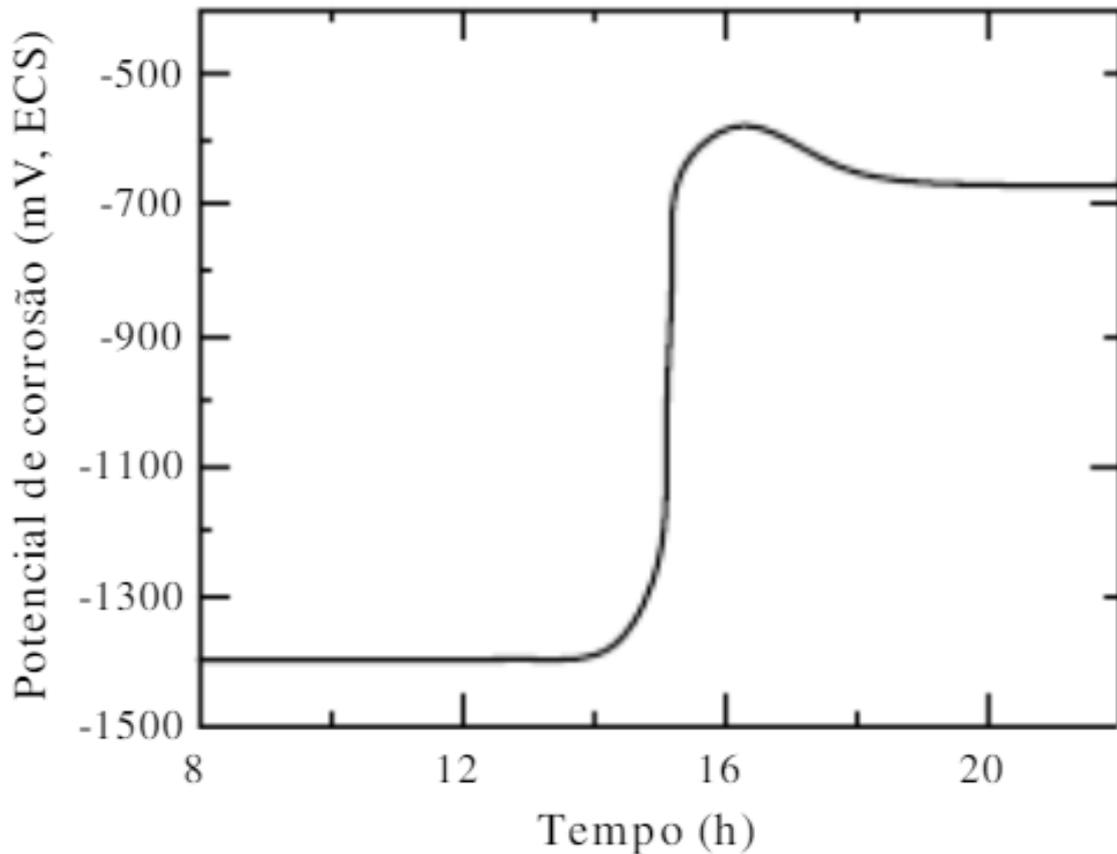
Figura 9 - Variação com o tempo do potencial de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5% HNO<sub>3</sub>.



Fonte: (Fenili & Wolyneec, 1973) apud Wolyneec<sup>45</sup>

Para materiais passiváveis em meio que ocorra a formação de película por precipitação de óxidos na superfície do material, ocorre um aumento acentuado do potencial conforme o crescimento da película, demonstrando haver um aumento na resistência a corrosão.<sup>45</sup> O comportamento de uma amostra de zinco imersa em uma solução saturada de hidróxido de cálcio pode ser observado na Figura 10. É possível observar que o material se manteve estável por cerca de 14 horas, em seguida foi notado um aumento brusco do potencial, possivelmente causado pela formação de uma película passiva pela precipitação de óxidos, essa película funciona como uma barreira entre a superfície do metal e o eletrólito, ocasionando o aumento da resistência a corrosão no meio presente.

. Figura 10 - Variação do potencial de corrosão do zinco em função do tempo em uma solução saturada de hidróxido de cálcio

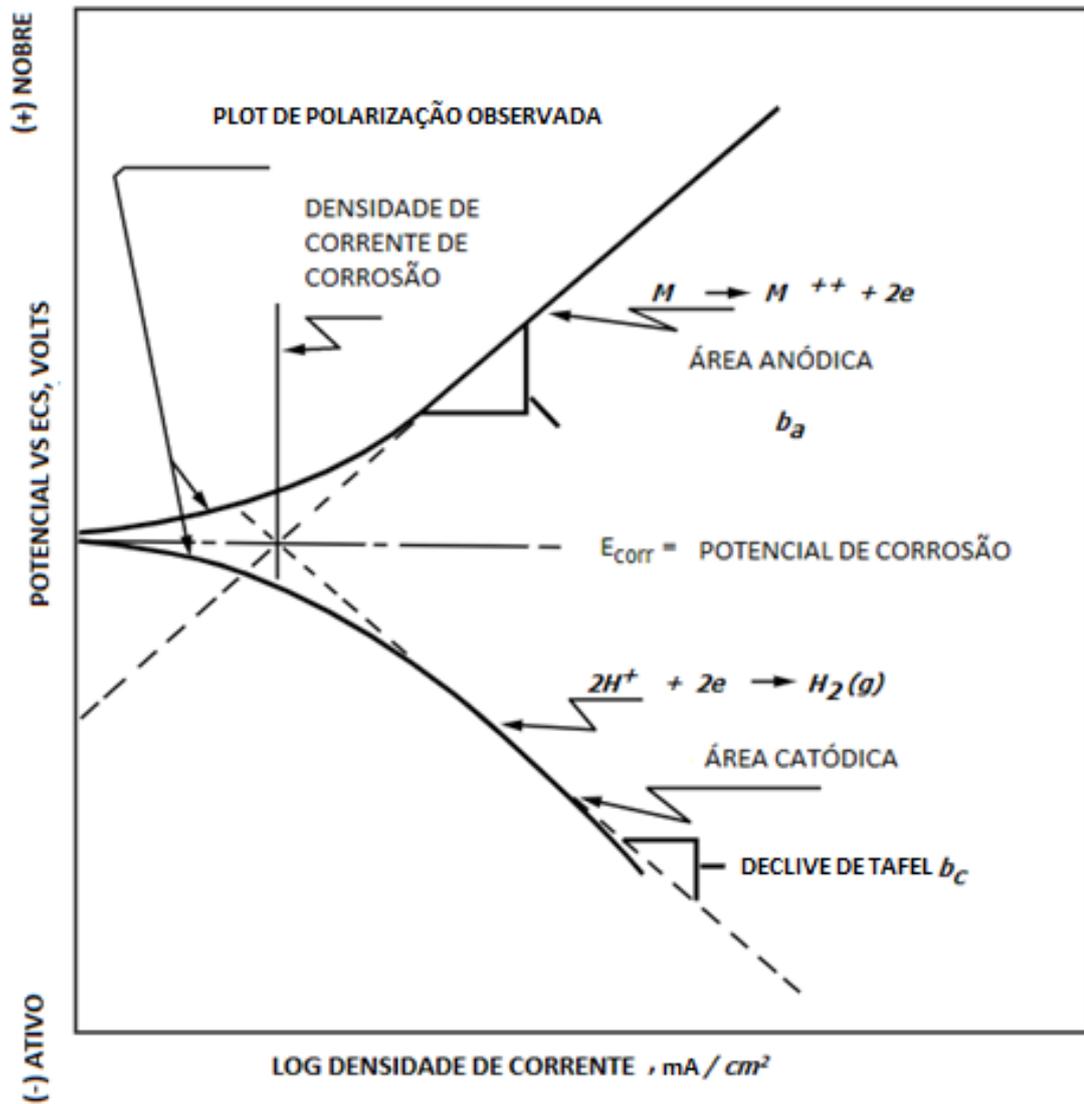


Fonte: (chaves & Wolyneç, 1973) apud Wolyneç<sup>45</sup>

### 3.1.2 Polarização potenciodinâmica

A Polarização potenciodinâmica é uma técnica onde se aplica um potencial crescente ( $E$ ) a uma taxa de varredura determinada, assim obtendo-se um gráfico de densidade de corrente ( $I$ ) x potencial ( $E$ ). Através da polarização potenciodinâmica é possível caracterizar o comportamento eletroquímico e extrair parâmetros cinéticos para um eletrodo de trabalho.<sup>13</sup> Com a aplicação de log na densidade de corrente, é possível obter o gráfico de ( $\log I$  x  $E$ ), e assim aplicar a extrapolação de Tafel conforme a norma ASTM G3.<sup>52</sup> Como pode ser visto na Figura 11, através da análise da extrapolação de Tafel obtém-se a densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ), potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), e os declives de Tafel da área anódica ( $b_a$ ) e catódica ( $b_c$ ).

Figura 11 - Demonstração de parâmetros eletroquímicos obtidos através da extrapolação de Tafel.



Fonte: ASTM G3<sup>52</sup>

A resistência de polarização de acordo com a ASTM G59,<sup>53</sup> pode ser obtida por uma relação de  $I_{corr}$  pelo coeficiente Stern-Geary, conforme demonstrado na Equação 6.<sup>53</sup>

$$R_p = \frac{B}{I_{corr}} \quad \text{Eq. (6)}$$

onde :

$R_p$  = resistência de polarização dado em  $\Omega \cdot \text{cm}^2$

$B$  = o coeficiente Stern-Geary dado em V

$I_{corr}$  = densidade de corrente de corrosão dado em  $\mu\text{A} / \text{cm}^2$

O coeficiente Stern-Geary está relacionado às inclinações de Tafel, sendo obtido através da Equação 7.<sup>57</sup>

$$B = \frac{b_a |b_c|}{2.303(b_a + |b_c|)} \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde:

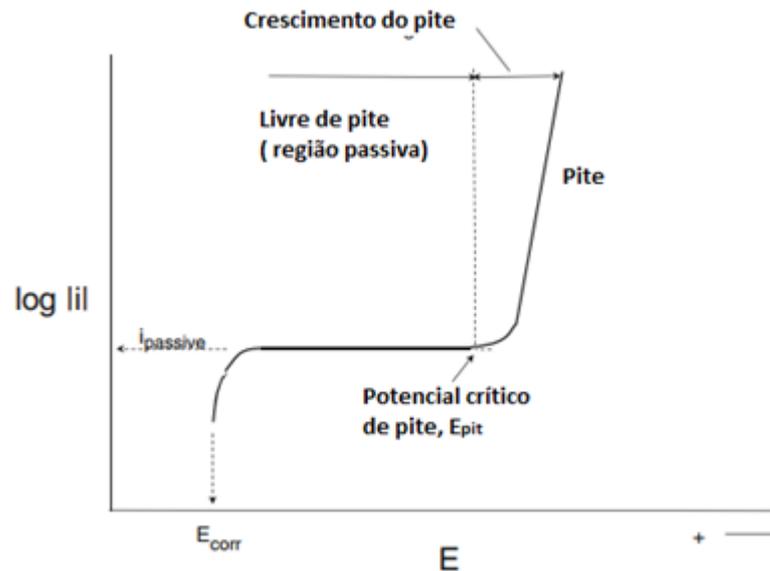
$b_a$  = inclinação anódica de Tafel

$b_c$  = inclinação catódica de Tafel

### 3.1.3 Potencial de pite

Além dos parâmetros cinéticos a análise da curva de polarização potenciodinâmica fornece o potencial de pite. Quando há a quebra da camada passiva em uma área localizada, se inicia a corrosão em um potencial bem definido, chamado potencial crítico de pite ( $E_{pit}$ ), após o início ele tende a se propagar rapidamente, resultando em um aumento acentuado na densidade de corrente,<sup>54</sup> conforme demonstrado na Figura 12. O  $E_{pit}$  indica o início do pite, ou seja, antes desse potencial não haverá corrosão por pite, porém existem casos que a curva não apresenta um comportamento estável, tornando dificultando a obtenção desse potencial.

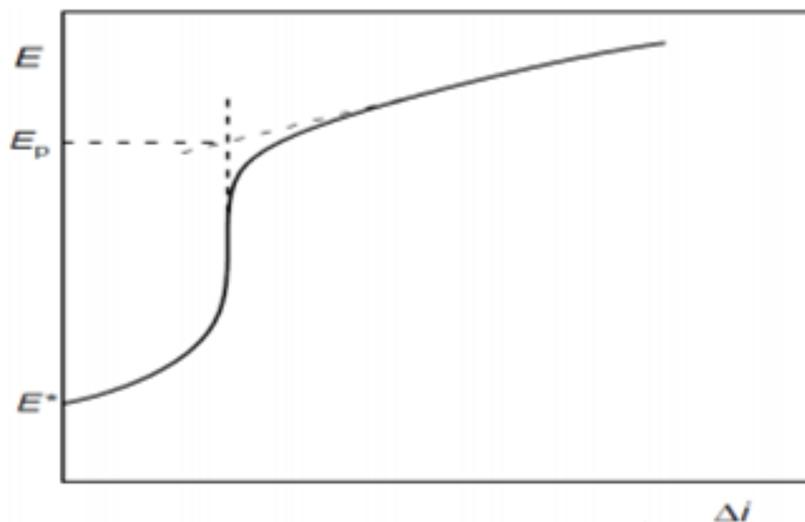
Figura 12- Potencial crítico de pite em uma curva de polarização potenciodinâmica anódica.



Fonte: modificado de MCCAFFERTY<sup>54</sup>

Uma maneira simples, porém, muito utilizada, é a obtenção do potencial de pite  $E_{pit}$  através da intersecção das retas definidas pela curva antes e após o aumento da densidade de corrente.<sup>45</sup> Esse método não demonstra exatamente o ponto de início do pite, e sim uma média entre o início e o crescimento dele, um exemplo da utilização dessa técnica é demonstrado na Figura 13.

Figura 13 - Obtenção do  $E_p$  através da intersecção das retas definidas pela curva antes e após o aumento da densidade de corrente



Fonte: Wollynec<sup>45</sup>

A ASTM G46 <sup>55</sup> descreve outros métodos para a análise da corrosão por pite. Um desses métodos é a perda de massa que com uma comparação visual da superfície pode fornecer dados importantes para um comparativo entre materiais, porém o método de perda de massa só deve ser usado em materiais que não apresentam corrosão uniforme.

A ASTM G102 <sup>56</sup> descreve o Cálculo da Taxa de Corrosão utilizando as leis de Faraday, seja como taxa de penetração (CR) ou taxa de perda de massa (MR). A taxa de penetração é útil para materiais que apresentam uma corrosão uniforme, pois obtém dados para estimar a perda de espessura total do material, portanto não é indicado para o aço inoxidável AISI 316L que nos meios testados não apresentou corrosão uniforme. Pelo motivo já mencionado foi utilizado o método da taxa de perda de massa, que apesar de dar uma estimativa da perda de massa geral do material, pode ser útil para avaliar e comparar os materiais testados. A obtenção do MR é feita através da Equação 8.<sup>56</sup>

$$MR = K_2 \cdot I_{corr} \cdot EW \quad \text{Eq. (8)}$$

Onde:

$MR$  = taxa de perda de massa, dado em  $\text{mg} / \text{dm}^2 \text{ d}$

$I_{corr}$  = densidade de corrente de corrosão, dado em  $\mu\text{A} / \text{cm}^2$

$K_2$  = constante de 0,0895, dado em  $\text{mg cm}^2 / \mu\text{A dm}^2 \text{ d}$

$EW$  = peso equivalente, é considerado adimensional nesses cálculos.

Para elementos de liga é necessário calcular o EW conforme as porcentagens de cada elemento presente em sua composição. Para esse cálculo pode ser usado o método abordado na ASTM G102,<sup>56</sup> demonstrado na Equação 9 e Equação 10

$$Q = \sum \frac{n_i \cdot f_i}{w_i} \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde

$Q$  = o equivalente de elétron para 1 g de uma liga

$n_i$  = a fração de massa do elemento na liga

$f_i$  = a valência do elemento da liga.

$W_i$  = o peso atômico do elemento na liga

Portanto, pode-se assumir que o EW da liga é igual:

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i \cdot f_i}{W_i}} \quad \text{Eq. (10)}$$

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

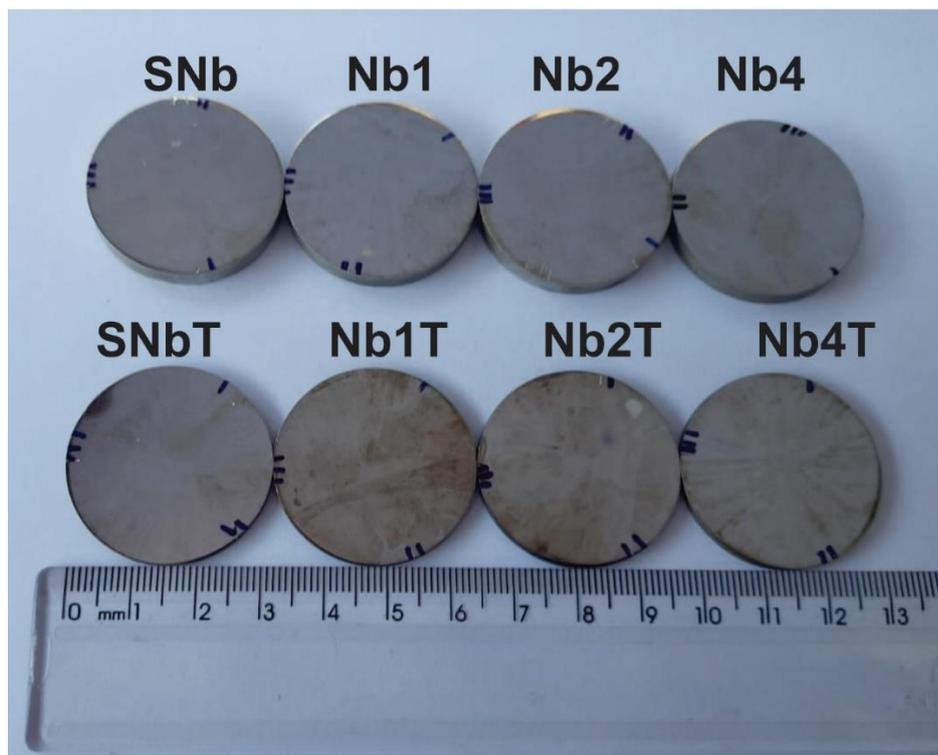
Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados para obtenção dos resultados. O processo de preparação das amostras, ensaios mecânicos e corrosão.

A pesquisa foi realizada nos Laboratórios de Materiais e Processo de Fabricação do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) e Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LAECO) do Departamento de Física e Química (DFQ), ambos localizados na UNESP- Campus de Ilha Solteira em conjunto aos Laboratórios de Microscopia Óptica e de Ensaio Mecânicos ambos do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC-USP campus de São Carlos.

### 4.1 AÇOS EXPERIMENTAIS.

Os aços experimentais foram produzidos pela empresa Engemasa – Engenharia de Materiais Ltda, utilizando o processo de fundição padrão, sendo as matérias-primas fundidas em conjunto em um forno. O Nb foi adicionado a fundição em forma sólida (ferro-Niobio). Os aços podem ser vistos na Figura 14.

*Figura 14 - Amostras após ensaio de corrosão e ataque com água régia*



Fonte: Próprio autor

As amostras de 1 mm de espessura de aços inoxidáveis AISI 316L com diferentes concentrações de nióbio e brutas de fundição, denominadas SNb (sem Nb), Nb1 (0,1% Nb), Nb2 (0,2% Nb) e Nb4 (0,4% Nb) foram cortadas de cilindros ( $\varnothing = 35$  mm) através da eletroerosão a fio. O mesmo procedimento foi feito em outras amostras do mesmo material com tratamento de solubilização em  $T = 1100^{\circ}\text{C}$  por 1 hora e resfriados em água, denominados SNbT, Nb1T, Nb2T e Nb4T. A amostra SNb e SNbT, sem nióbio, foram utilizadas como material de referência. As composições químicas foram determinadas na Engemasa – Engenharia de Materiais Ltda e estão inseridas na Tabela 1.

Tabela 1- Composição química em % de massa dos aços inoxidáveis AISI 316L modificados com Nb

Liga	ID	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe	Nb
<b>316L</b>	SNb, SNbT	0,024	0,78	0,92	0,017	0,0030	17,03	11,22	2,05	Rest.	N.D
<b>316L+Nb</b>	Nb1, Nb1T	0,024	0,78	0,89	0,016	0,0030	17,01	11,22	2,07	Rest.	0,105
<b>316L+Nb</b>	Nb2, Nb2T	0,024	0,78	0,90	0,019	0,0030	17,02	11,26	2,05	Rest.	0,257
<b>316L+Nb</b>	Nb4, Nb4T	0,024	0,66	0,87	0,021	0,0023	17,07	11,32	2,02	Rest.	0,411

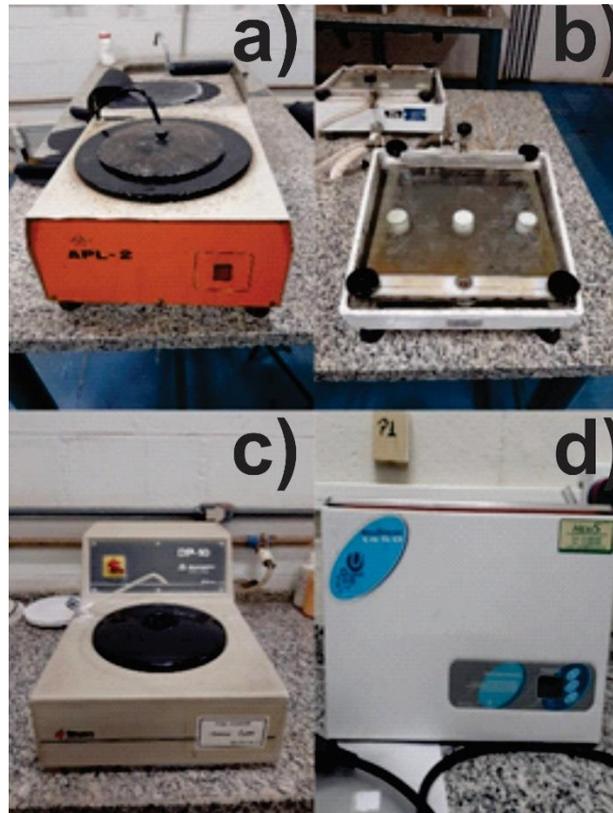
Fonte: Engemasa – Engenharia de Materiais Ltda

## 4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram submetidas a preparação metalográfica padrão. Após lixadas as amostras foram polidas em pano de polimento com alumina 1  $\mu\text{m}$  através de uma politriz rotativa. Devido os riscos remanescentes nas amostras causado pelo arrancamento de partículas pela rotação da politriz, após polimento com alumina as amostras foram polidas com pasta de diamante de 0,25  $\mu\text{m}$ . Para os polimentos com pasta de diamantes, os movimentos foram realizados manualmente sobre um pano de polimento fixado em uma placa de vidro.

Para a limpeza das amostras conforme a ASTM E3,<sup>57</sup> foram realizados banhos ultrassônicos em acetona e álcool, esses banhos foram feitos entre a transição das etapas de lixamento, polimento, antes dos ataques químicos e ensaios de corrosão. Os equipamentos utilizados na preparação das amostras podem ser visualizados na Figura 15.

Figura 15 - Equipamentos utilizados para a preparação das amostras: a) Lixadeira rotatória, b) lixadeira manual, c) politriz rotatória e d) cuba ultrassônica.



Fonte: Próprio autor

#### 4.3 ENSAIO DE MICRODUREZA.

Foram realizados 3 ensaios de microdureza do tipo Vickers (HV) para cada aço experimental, todas de acordo com ASTM E92.<sup>58</sup> Essa norma determina que o ensaio de dureza Vickers é um teste em onde um penetrador de diamante piramidal de base quadrada com ângulos de face especificados é forçado sob a superfície do material de teste e, após a remoção da força de teste, os comprimentos das duas diagonais da área projetada são medidas para calcular o número de microdureza Vickers. O cálculo da microdureza Vickers é demonstrado na Equação 10.<sup>58</sup>

$$HV = \frac{\text{força de teste}}{\text{área de superfície}} = \frac{F(\text{kgf})}{A_s(\text{mm}^2)} \quad \text{Eq. (10)}$$

Onde:

$F$  = carga (kg)

$A_s$  = área de superfície (mm<sup>2</sup>)

A área de superfície ( $A_s$ ) é calculada pela equação 11.<sup>62</sup>

$$A_s = \frac{d_v^2}{2\sin\frac{\alpha}{2}} = \frac{d_v^2}{1.8544} \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde:

$\alpha_f$  = ângulo da face do indentador de diamante = 136 °

$d_v$  = comprimento médio da diagonal do recuo Vickers (mm).

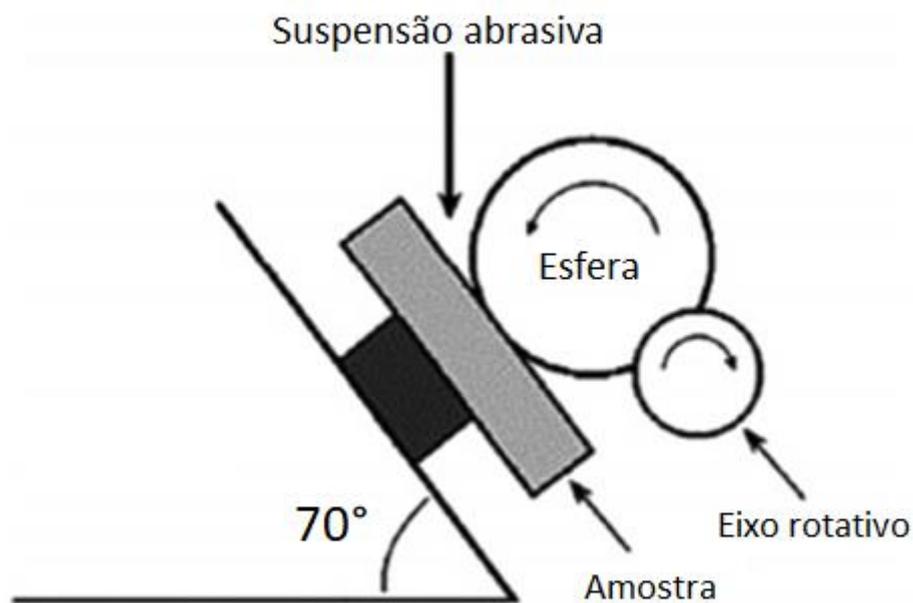
Os parâmetros utilizados para a realização dos ensaios foram:

- Carga: 100 gf
- Tempo: 15 s.

#### 4.4 ENSAIO DE DESGASTE

Para cada de corpo-de-prova foi realizado 1 ensaio de desgaste microabrasivo de esfera livre e 4 medições do diâmetro da calota de desgaste para cada ensaio. A Figura 16 demonstra a ilustração do ensaio realizado.

*Figura 16 - Esquema do Ensaio de desgaste por esfera rotativa livre*



Foi utilizado uma esfera de aço AISI 52.100 endurecida (60 HRC) com 25,4 mm de diâmetro com uma rotação gerada na esfera de 200 rpm, o ângulo de inclinação foi de 70°. O meio abrasivo utilizado foi uma suspensão de carboneto de silício (SiC, 500 mesh) e água destilada, com concentração de 0,1 g / ml. Os tempos de teste foram 5, 10, 15 e 20 min, convertidos em distâncias percorridas pela esfera. Como resultado do ensaio são geradas sobre as superfícies das amostras calotas de desgaste com o formato esférico, as quais tem seus diâmetros medidos e utilizados para o cálculo do volume desgastado, através da Equação 12.<sup>59</sup>

$$V_r = \frac{\pi \cdot d_c^4}{64 \cdot R} \quad \text{onde } d \lll R \quad \text{Eq. (12)}$$

Onde:

$V_r$  = Volume removido (mm<sup>3</sup>)

$d_c$  = Diâmetro da calota de desgaste gerada na amostra (mm)

$R$  = Raio da esfera.

Para o cálculo do coeficiente de desgaste foi necessário calcular a força normal ( $N$ ) aplicada no sistema e a massa ( $m$ ) da esfera. A massa foi obtida através da Equação 13,<sup>60</sup> e aplicada na Equação 14<sup>61</sup> para obtenção da força normal. Após a obtenção desses dados o coeficiente de desgaste foi calculado através da Equação 15.<sup>62</sup>

$$m = d \cdot V \quad \text{Eq. (13)}$$

Onde:

$m$  = Massa (kg)

$d$  = Densidade (kg/m<sup>3</sup>)

$V$  = Volume (m<sup>3</sup>)

$$N = m \cdot g \cdot \cos(x) \quad \text{Eq. (14)}$$

Onde:

$N$  = Força normal (N)

$m$  = Massa (kg)

$g$  = Gravidade ( $m/s^2$ )

$$k_a = \frac{Q}{N.l} \quad \text{Eq. (15)}$$

Onde:

$Q$  = Volume de desgaste ( $mm^3$ )

$N$  = Força normal aplicada (N)

$l$  = Distância percorrida (mm)

$k_a$  = Coeficiente de desgaste ( $MPa$ )<sup>-1</sup>

#### 4.5 ENSAIOS DE CORROSÃO

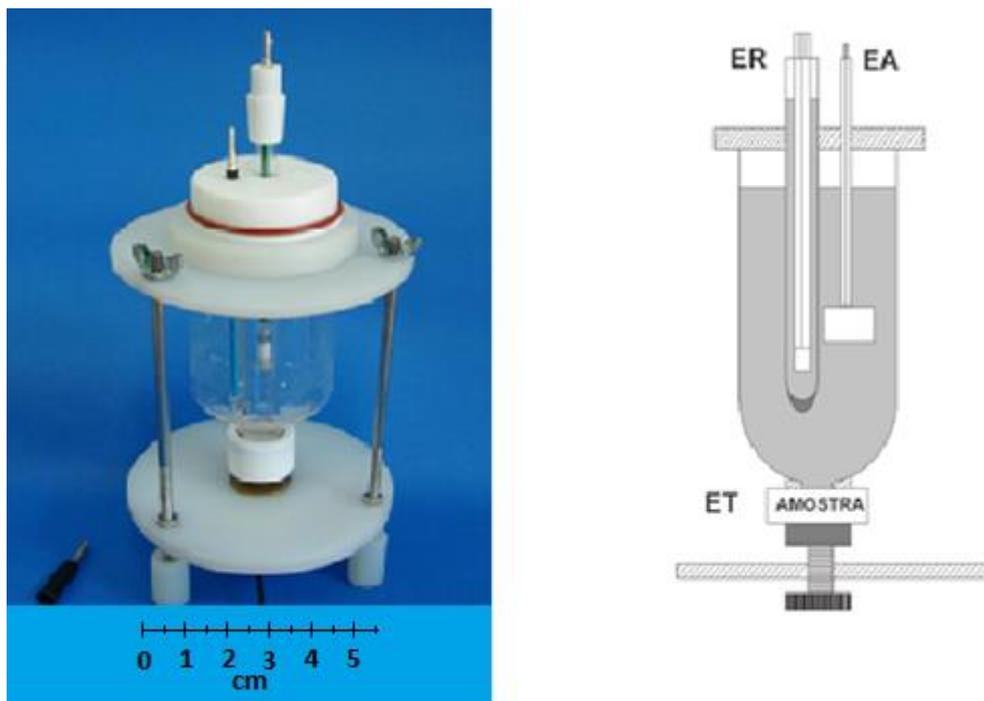
Para os ensaios eletroquímicos foi empregado um Potenciostato da *Radiometer Analytical* modelo PGZ 402, transmitindo os dados a um microcomputador com o software Voltmaster4. Foi utilizado uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, sendo eles, as amostras como eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência (ER) e uma placa de platina como auxiliar (EA), todos imersos em um eletrólito de água do mar natural (AMN) da praia de Jurerê internacional de Florianópolis- SC a uma temperatura de 25 °C e pH 7,02. Para evitar ruídos externos, tais como possíveis campos elétricos, a célula eletroquímica foi montada dentro de uma gaiola de Faraday criando uma blindagem eletrostática, assim garantindo que não haverá influência do meio. O conjunto de equipamentos para os ensaios de corrosão e a montagem da célula eletroquímica com uma ilustração para melhor entendimento, são mostrados nas Figuras 17 e 18 respectivamente.

Figura 17- Equipamento utilizado para a realização dos ensaios de corrosão



Fonte: Próprio autor

Figura 18 - Montagem da célula eletroquímica para os ensaios de corrosão e ilustração das posições dos eletrodos.



Fonte: Próprio autor

Para cada amostra foram realizados 3 ensaios de potencial de circuito aberto (PCA) e em seguida igual quantidade de ensaios de polarização potenciodinâmica.

Os parâmetros utilizados nos ensaios de PCA foram:

- Tempo amostragem = 3600 s

- Período de medida 10 s (o potencial é plotado no gráfico a cada 10 s)

Os parâmetros utilizados nos ensaios de polarização potenciodinâmica foram:

- Taxa de varredura = 1 mV/s
- Potencial inicial = -1 V
- Densidade de corrente limite = 2 mA

#### 4.6 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para caracterizar a microestrutura dos materiais em estudo, foram realizadas micrografias óticas. As micrografias óticas foram obtidas no Laboratório de Microscopia Óptica do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC-USP-Campus de São Carlos em um Microscópio Óptico da marca Olympus, modelo BX41M-Led Figura 19.

*Figura 19 - Microscópio Óptico da marca Olympus, modelo BX41M-Led*



Fonte: OLYMPUS.<sup>63</sup>

Os materiais utilizados foram preparados conforme já mencionadas no item 4.2 e submetidos a ataque metalográfico por imersão em água régia que é uma mistura de ácido clorídrico e ácido nítrico em proporção 3:1. Para obtenção das micrografias eletrônicas foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss

EVO LS 15 Figura 20, localizado no Laboratório multiusuário de Microscopia Eletrônica da Unesp – Campus de Ilha Solteira. Antes da utilização do MEV as amostras foram submetidas a ensaios de polarização potenciodinâmica, após os ensaios elas foram limpas em banho ultrassônico em acetona e secas. Primeiramente o MEV foi realizado nas amostras sem ataque metalográfico, de modo a visualizar os pites na mesma condição que saíram do ensaio de polarização potenciodinâmica, posteriormente as amostras foram submetidas a ataque metalográfico por imersão em água régia obtida micrografias por MEV novamente nas áreas dos pites. Além das análises de imagens, também se realizou análises químicas pela técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). As análises foram feitas sobre os pites e em áreas sem pites, de modo a demonstrar os elementos presentes nas regiões com corrosão e sem corrosão.

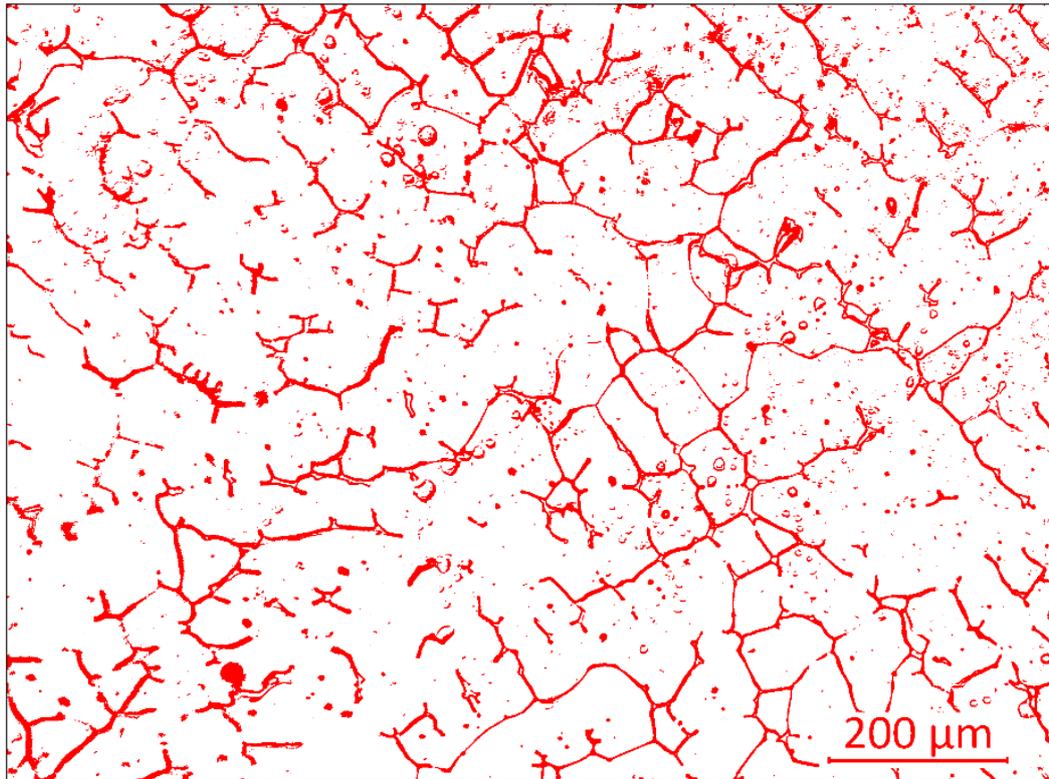
Figura 20 - Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss EVO LS 15.



Fonte: Próprio autor

Utilizando o software livre ImageJ nas micrografias óticas, foi possível realizar o cálculo da fração volumétrica de ferrita e austenita nos aços em estudo. Os dados foram obtidos através de uma média de 10 áreas das micrografias de cada aço experimental, calculando a porcentagem de pixels vermelhos/branco obtido pela aplicação do comando threshold conforme Figura 21.

Figura 21- Fração volumétrica de austenita-ferrita na amostra SNb, (ferrita em vermelho)



Fonte: próprio autor

Para a análise estatística foi utilizado o software Minitab (versão de demonstração), aplicando o método ANOVA de um 1 fator com confiança de 95% para a média de um grupo. Foi possível verificar se havia ao menos uma diferença significativa entre os grupos de dados e em seguida usado o comando comparações utilizando o método Tukey, onde todos os dados são comparados entre si e demonstrado se há diferença significativa entre eles.

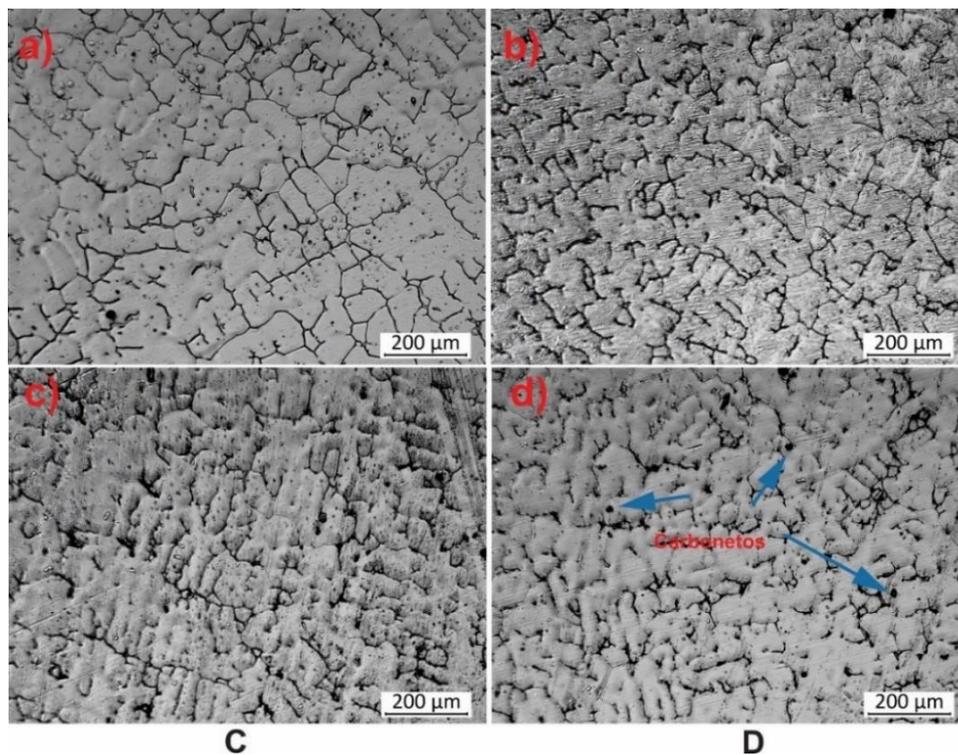
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através dos métodos expostos no capítulo 4.

### 5.1 MICROSCOPIA

A seguir são observadas as microestruturas dos materiais brutos de fundição e tratados termicamente. A Figura 22 mostra a ferrita vermicular (áreas mais escuras) na matriz austenítica (área mais clara) presente em todos os materiais. Apesar do diagrama de fase demonstrar um material totalmente austenítico, isso não significa um desvio da composição química, visto que o aço não foi solubilizado.<sup>21</sup>

Figura 22- Microscopias Ópticas das amostras sem tratamento térmico a) amostra SNb, b) amostra Nb1, c) amostra Nb2 e d) amostra Nb4. Destacando os carbonetos presente na amostra Nb4.



Fonte: Próprio autor.

Como apontado em trabalhos anteriores a adição de Nb apesar de inibir a formação de carbonetos de cromo, quando adicionados em altas concentrações, uma parte é solubilizada na matriz austenítica até um ponto de saturação e o restante se precipita como carbonetos, assim promovendo uma maior fração de precipitados de NbC.<sup>64-66</sup> Corroborando com essa afirmação as Figuras 22c e 22d, demonstram algumas interfaces entre austenita e ferrita sendo mais atacadas,

indicando uma precipitação de carbonetos maior nessas amostras. A seta azul na Figura 22d aponta a presença de Carbonetos. Comparando as Figura 22a com as demais nota-se um aparente refinamento nos grãos e um pequeno aumento na fração volumétrica de ferrita.

A Tabela 2 mostra a fração volumétrica de ferrita e austenita nos aços inoxidáveis brutos de fundição, há um pequeno aumento na fração volumétrica de ferrita delta, no entanto, a análise estatística aponta que esse aumento não é significativo.

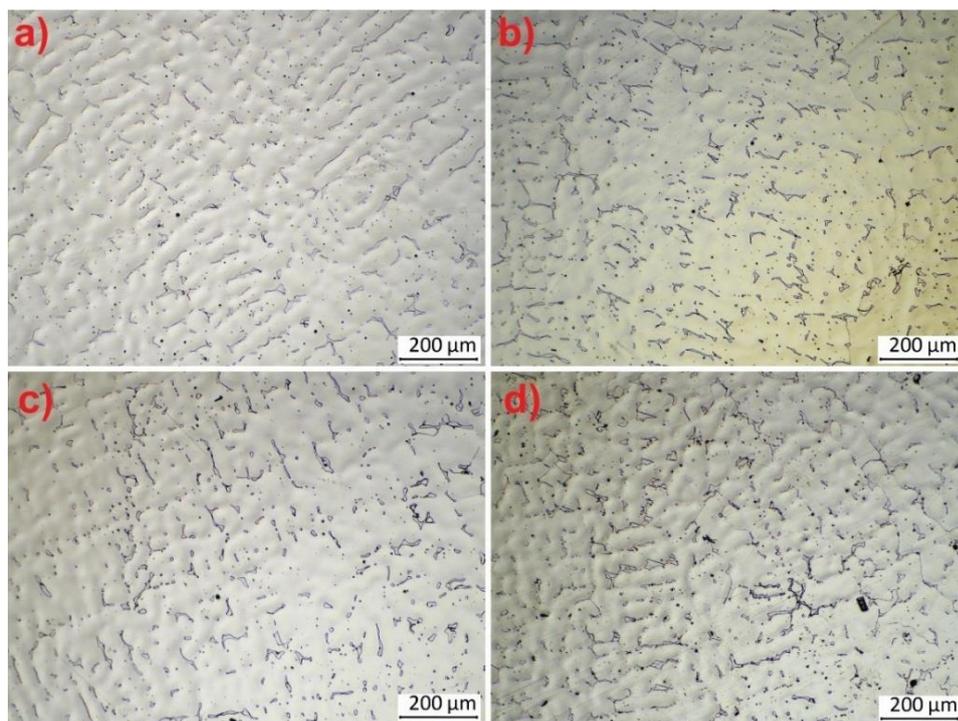
Tabela 2- Fração volumétrica de ferrita e austenita das amostras bruta de fundição

Amostra	Ferrita (%)	Austenita (%)
SNb	10,5	89,5
Nb1	10,7	89,3
Nb2	11	89
Nb4	12,8	87,2

Fonte: próprio autor

A Figura 23 apresenta a microestrutura das amostras após tratamento térmico de solubilização em 1100 °C por 1 hora e resfriados em água.

Figura 23- Micrografias Ótica das amostras com tratamento de solubilização: a) amostra SNbT, b) amostra Nb1T, c) amostra Nb2T e d) amostra Nb4T.



Fonte: Próprio autor

Observa-se um refinamento da estrutura e diluição de grande parte da ferrita delta e carbonetos. Analisando a Figura 23 percebe-se que a amostra Nb4T ainda apresenta maior ataque das interfaces entre austenita e ferrita, indicando que uma grande parte do Nb adicionado não foi solubilizado na matriz austenítica, impactando em um aumento das precipitações de carbonetos, isso também é observado nas amostras Nb1T e Nb2T, porém em menor incidência. Além de promover a formação de carbonetos a adição em excesso de Nb em ligas com presença de Mo, pode favorecer a formação de fases indesejadas, tais como fase sigma  $\sigma$  (Fe)x(Cr,Mo) e fase chi ( $\chi$ ).<sup>69,68</sup>

A Tabela 3 mostra que a solubilização reduziu a fração volumétrica de ferrita da estrutura, porém não a tornou 100% austenítica. Como já demonstrado por FILHO et al,<sup>39</sup> o Nb é um estabilizador de ferrita, havendo um crescimento da fração volumétrica de ferrita com o aumento da concentração de Nb adicionada.

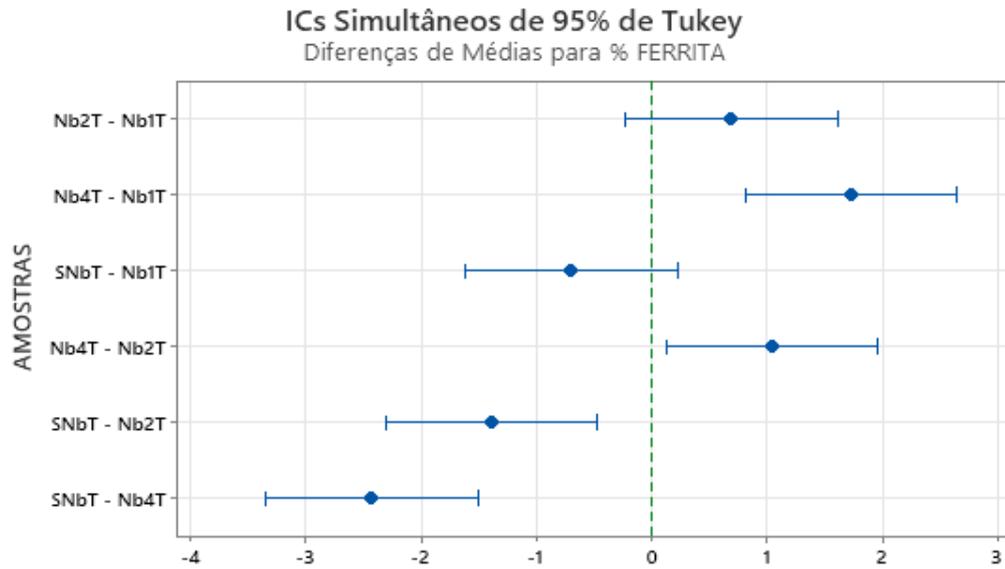
*Tabela 3- Fração volumétrica de ferrita e austenita das amostras solubilizadas*

<b>Amostra</b>	<b>Ferrita (%)</b>	<b>Austenita (%)</b>
<b>SNbT</b>	2,6	97,4
<b>Nb1T</b>	3,38	96,6
<b>Nb2T</b>	4,07	95,9
<b>Nb4T</b>	5,115	94,9

Fonte: Próprio autor

A Figura 24 demonstra a comparação entre os dados de fração volumétrica de ferrita das amostras solubilizadas. É observado que os intervalos entre Nb4T e os demais não contém o zero, de modo que seja possível afirmar que a concentração de 0,4% de Nb causou um aumento significativo de ferrita nos aços inoxidáveis solubilizados.

Figura 24- Comparativos entre os dados de fração volumétrica de ferrita das amostras solubilizadas

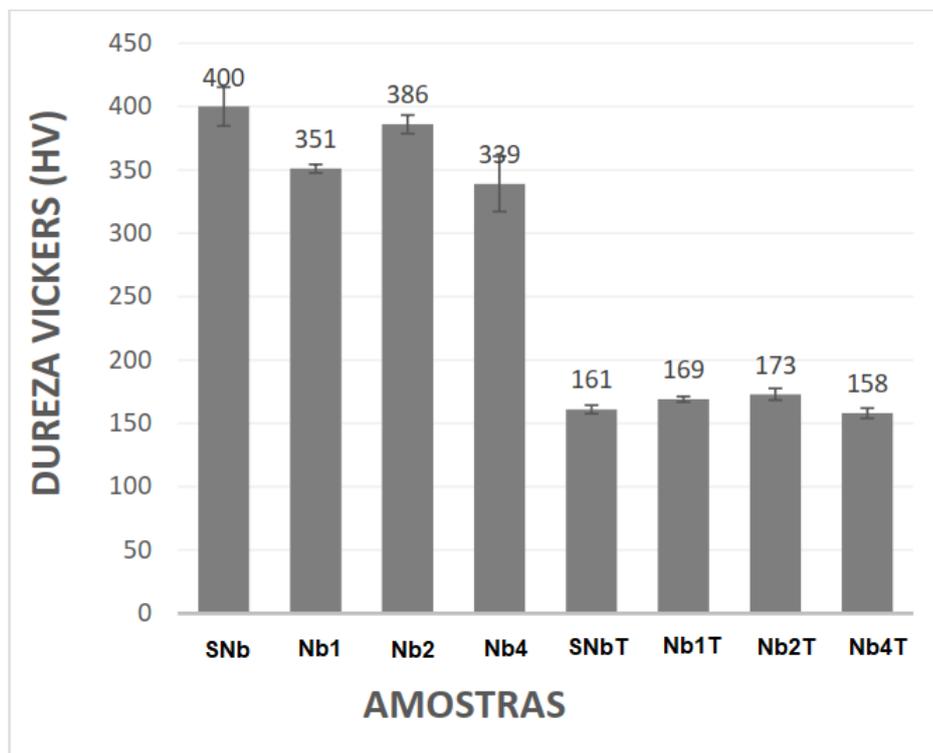


Fonte: Próprio autor.

## 5.2 MICRODUREZA

O gráfico dos resultados obtidos durante os ensaios de microdureza Vickers e são mostrados nas Figuras 25.

Figura 25- Gráfico de dureza das amostras em estudo



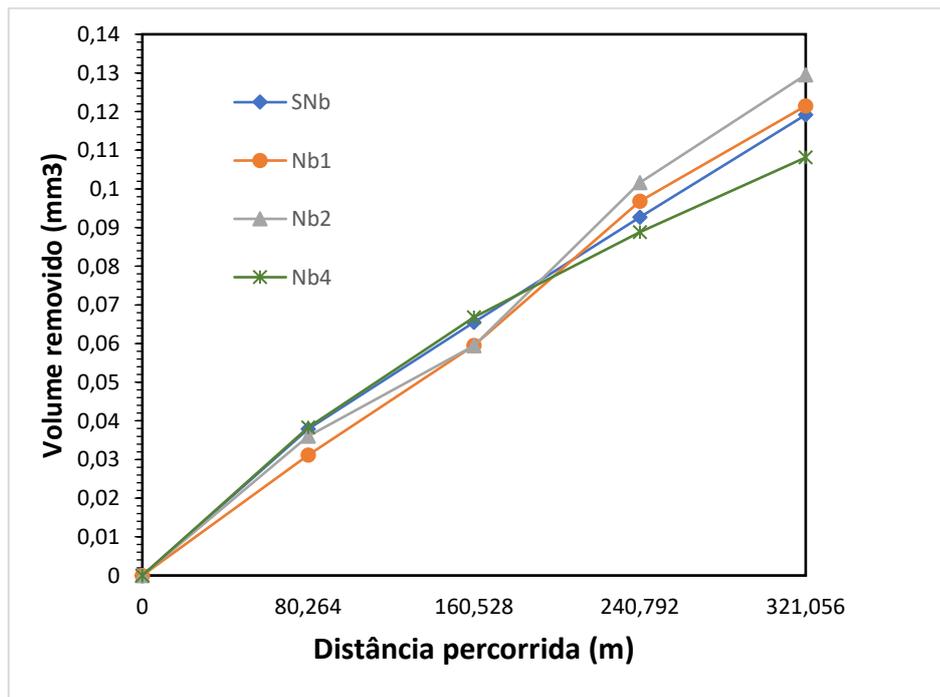
Fonte: Próprio autor

Como pode ser visto o tratamento de solubilização resultou em uma acentuada diminuição da dureza. De acordo com SILVA et al,<sup>25</sup> isso se deve ao aumento da ductibilidade causada pela solubilização e a dissolução da ferrita delta e precipitados que estavam presente em maior quantidade no material bruto de fundição. A análise estatística mostra não haver impacto da adição de Nb na dureza do material, sendo possível verificar que as amostras nas mesmas condições de tratamento térmico não apresentam variação significativa dos dados.

### 5.3 DESGASTE MICROABRASIVO

Os dados dos ensaios de desgaste microabrasivo das amostras brutas de fundição estão inseridos na Figura 26.

Figura 26 - Desgaste microabrasivo das amostras brutas de fundição

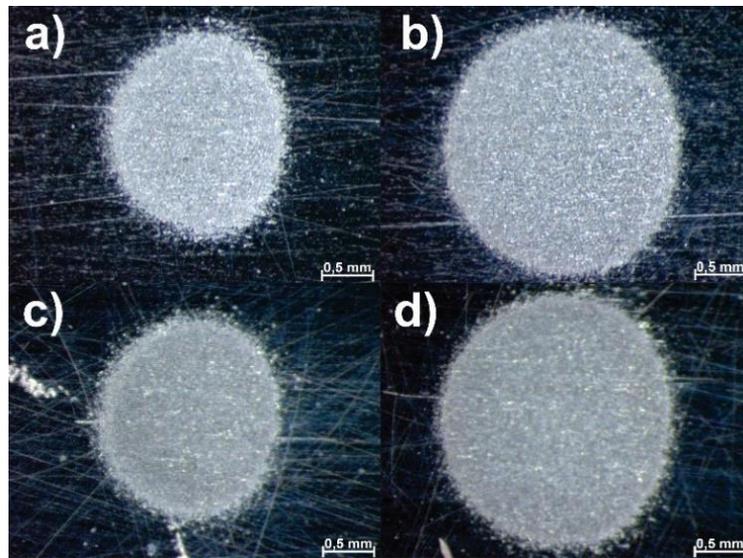


Fonte: Próprio autor

A análise estatística demonstrou que todas as amostras apresentam dados semelhantes de resistência ao desgaste, demonstrando assim pouca influência do Nb em aços inoxidáveis não homogêneo. As calotas de desgaste das amostras SNb, Nb4, dos ensaios de 5 e 20 minutos estão inseridos na Figura 27. É notado que em todos os casos os sulcos de desgaste são característicos de ensaios

microabrasivos, demonstrando calotas semelhantes em tempos iguais de ensaio, mesmo com a variação da concentração do Nb.

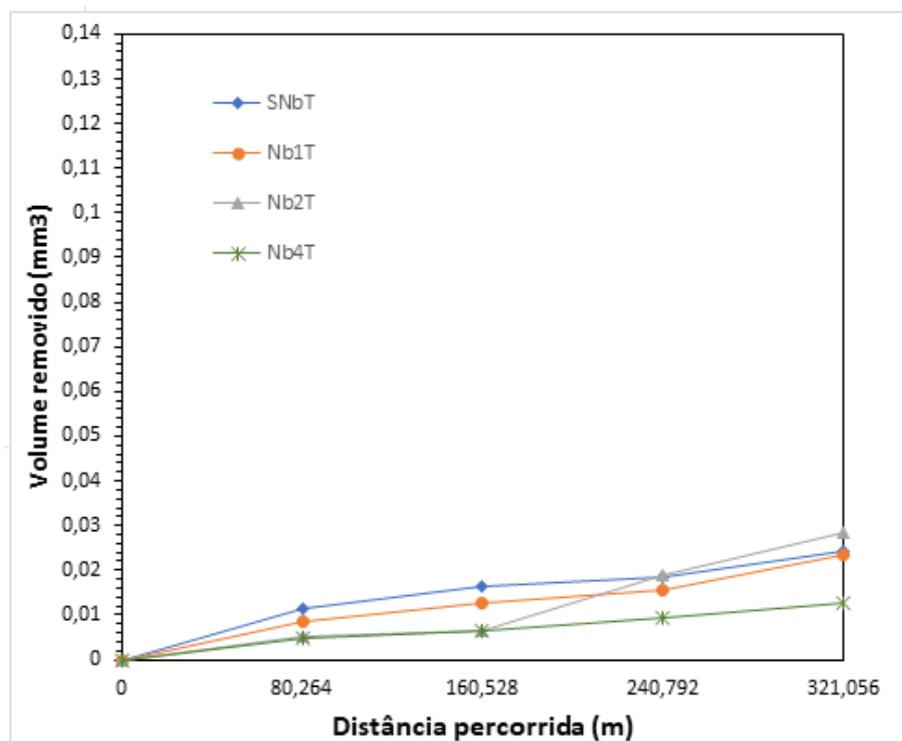
Figura 27- Calotas de desgaste das amostras: a) SNb 5 min, b) SNb 20 min, c) Nb4 5 min e d) Nb4 20 min.



Fonte: Próprio autor

Os dados dos ensaios de desgaste microabrasivo das amostras solubilizadas, estão inseridos na Figura 28.

Figura 28- Desgaste microabrasivo das amostras solubilizadas.

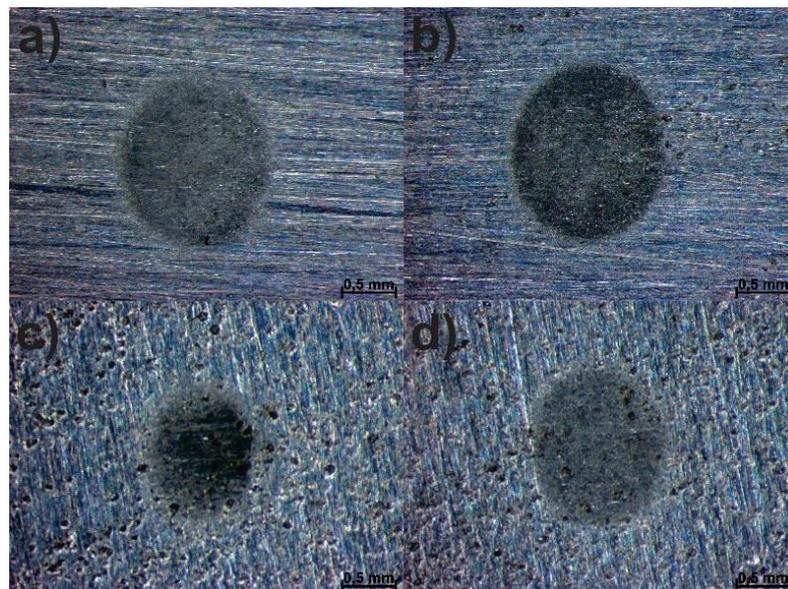


Fonte: Próprio autor

O tratamento de solubilização trouxe um aumento da resistência ao desgaste microabrasivo apesar de apresentar uma menor dureza. Uma hipótese para isso ocorrer foi descrita por Aksoy et al,<sup>40</sup> onde os autores sugerem que esta contradição pode ser resultado da formação da fase sigma em torno de partículas de  $M_{23}C_6$ , sendo a fase sigma frágil é facilmente quebrada por partículas abrasivas durante o teste de desgaste e esvazia parcialmente em torno das partículas  $M_{23}C_6$ , tornando o suporte das partículas  $M_{23}C_6$  fracos e sendo facilmente arrancado. Essas partículas arrancadas podem se tornar abrasivos e aumentar o desgaste, porém após a solubilização a maioria das fases secundarias são dissolvidas na matriz austenítica e assim a mesma situação não ocorre, tornando o material menos suscetível ao desgaste microabrasivo.

No ensaio de 5 min é notada uma diferença significativa da amostra SNbT para as amostras Nb2T e Nb4T, sendo possível ver que a adição de 0,2% e 0,4% de Nb teve impacto no aumento da resistência ao desgaste microabrasivo após a solubilização. Com o aumento do tempo do ensaio para 20 min a amostra Nb4T demonstra ter a maior resistência ao desgaste microabrasivo. As calotas de desgaste das amostras SNbT, Nb1T, SNbT e Nb1T dos ensaios de 5 min e 20 minutos estão inseridos na Figura 29, ficando visível a diferença na dimensão das calotas de desgaste para o mesmo tempo de ensaio das amostras SNbT e Nb4T.

Figura 29- Calotas de desgaste das amostras: a) SNbT 5 min, b) SNbT 20 min, c) Nb4T 5 min e d) Nb4T 20 min.



Fonte: Próprio autor.

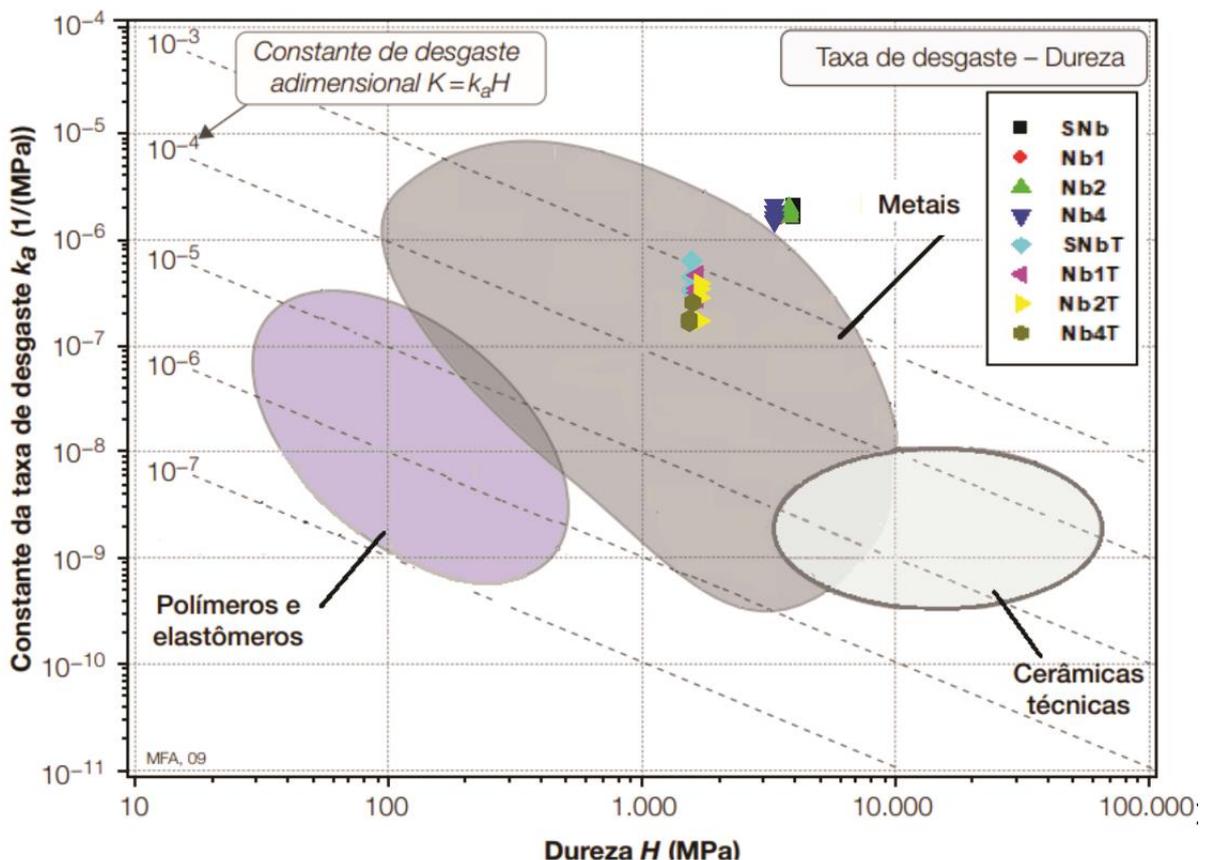
Os valores da taxa de desgaste  $k_a$  visto na Tabela 4 foram sobrepostos no mapa de Ashby,<sup>62</sup> conforme mostra a Figura 30. É verificado que as amostras brutas de fundição não se encaixam na área dos metais, pois apresentam valores de  $k_a$  elevados, porém após a solubilização a taxa de desgaste sofre uma diminuição, sendo movida para a área que caracteriza o material como metal.

Tabela 4 - valores da taxa de desgaste para os aços inoxidáveis austeníticos AISI 316L brutos de fundição e solubilizados.

AMOSTRAS	H (Mpa)	$K_a$ (Mpa <sup>-1</sup> ) 5 min	$K_a$ (Mpa <sup>-1</sup> ) 10 min	$K_a$ (Mpa <sup>-1</sup> ) 15 min	$K_a$ (Mpa <sup>-1</sup> ) 20 min
SNb	3931	2,05E-06	1,77E-06	1,67E-06	1,61E-06
Nb1	3447	1,69E-06	1,61E-06	1,75E-06	1,65E-06
Nb2	3786	1,95E-06	1,61E-06	1,83E-06	1,75E-06
Nb4	3325	2,08E-06	1,81E-06	1,60E-06	1,46E-06
SNbT	1579	6,27E-07	4,44E-07	3,36E-07	3,26E-07
Nb1T	1663	4,60E-07	3,47E-07	2,80E-07	3,16E-07
Nb2T	1697	2,85E-07	1,72E-07	3,42E-07	3,86E-07
Nb4T	1550	2,68E-07	1,79E-07	1,66E-07	1,74E-07

Fonte: Próprio autor

Figura 30 - Sobreposição das taxas de desgaste  $k_a$  no mapa de Ashby.

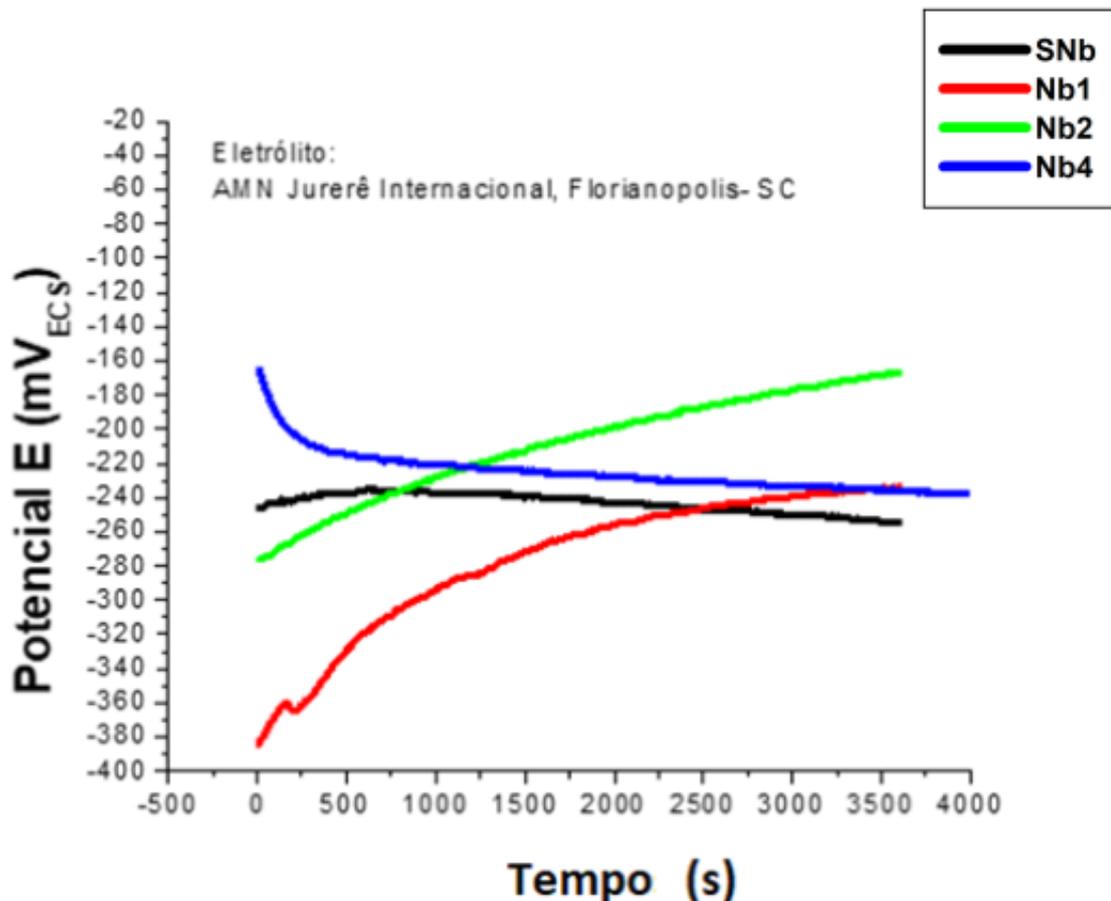


Fonte: Modificado de Ashby.<sup>66</sup>

## 5.4 CORROSÃO

A curvas de PCA das amostras bruta de fundição estão na Figura 31.

Figura 31- Curvas de PCA dos aços inoxidáveis AISI 316L brutos de fundição

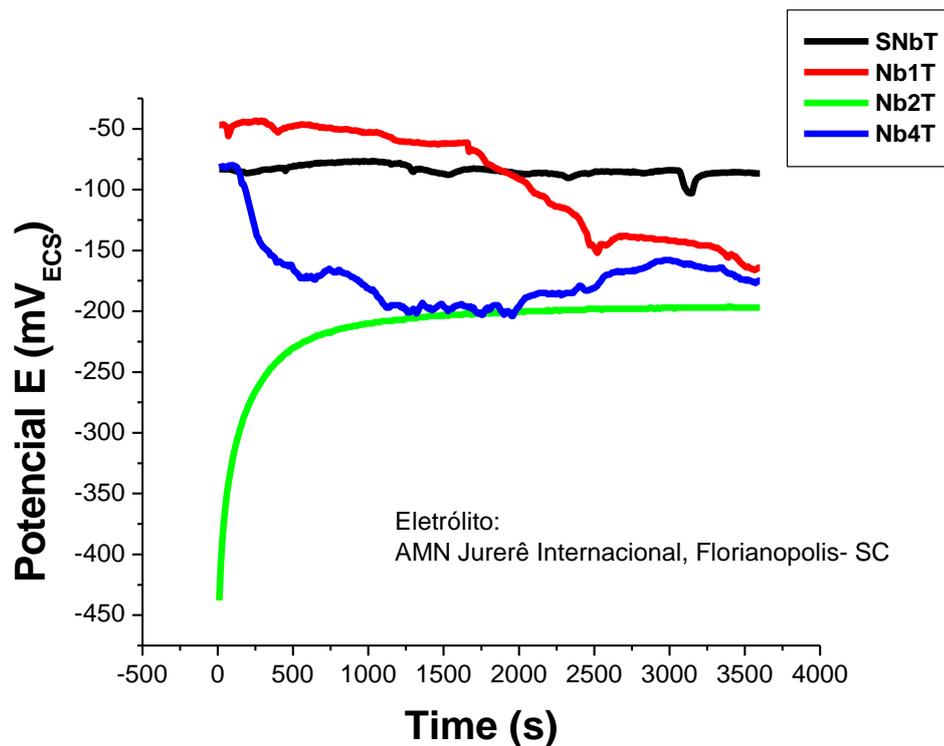


Fonte: Próprio autor

Nota-se que a amostra Nb1 inicia com valores de potenciais inferior aos demais, porém no decorrer do ensaio há um aumento acentuado desse potencial se igualando com os demais. Apesar de no fim do ensaio os potenciais demonstrarem valores semelhantes às amostras Nb1 e Nb2 demonstrando uma tendência ao aumento do potencial pelo tempo, constatando assim que a película protetora não é quebrada nesse tempo, mantendo a passividade do material. Em contrapartida, as amostras SNb e Nb4 tendem a diminuir o potencial, com diminuição mais acentuada na amostra Nb4, expressando assim uma tendência a perda da passividade.

As curvas de PCA para os aços inoxidáveis austeníticos 316L com tratamento de solubilização estão inseridas na Figura 32.

Figura 32- Curvas de PCA dos aços inoxidáveis AISI 316L com tratamento de solubilização

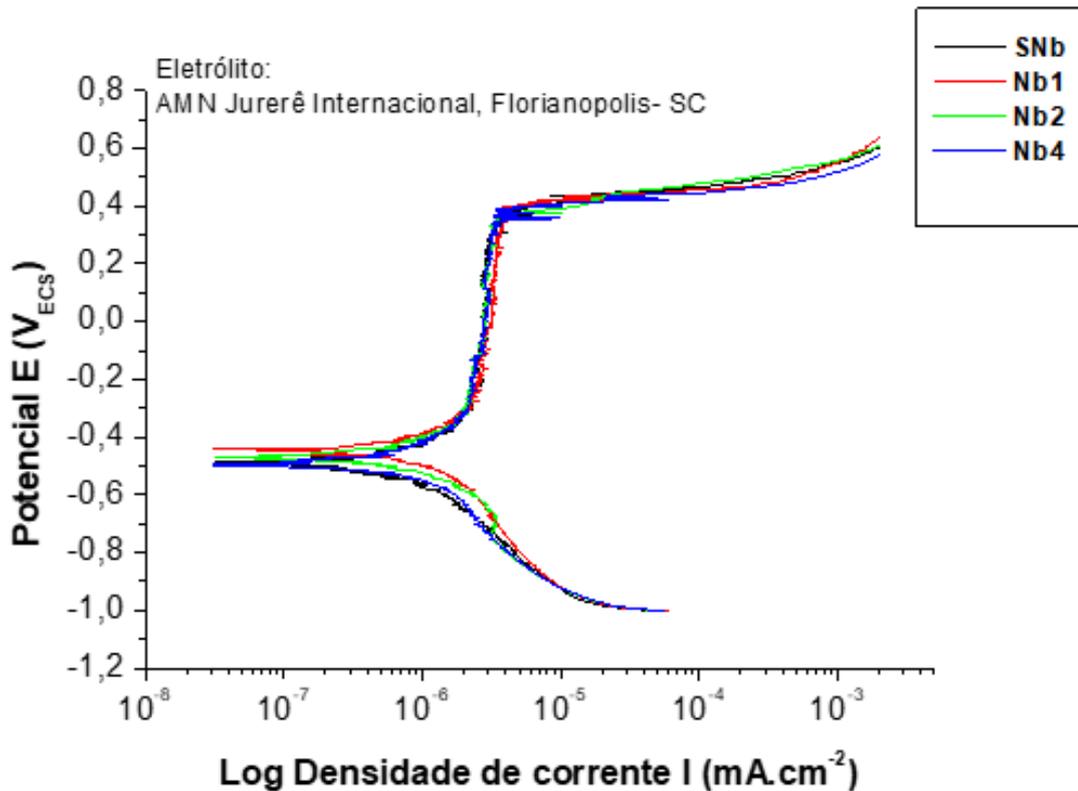


Fonte: Próprio autor

Como esperado após a solubilização as amostras demonstram potenciais maiores, sugerindo uma menor tendência a sofrer corrosão no meio ensaiado. A amostra Nb1T muda de comportamento demonstrando uma queda de potencial com o tempo até 2500s, após nota-se um pequeno aumento de potencial seguido de nova queda, mostrando uma oscilação do potencial no tempo de amostragem, não sendo possível ditar uma tendência nesse tempo. As amostras SNbT e Nb4T seguem o padrão da amostra Nb1T demonstrando uma oscilação dos potenciais, não apresentando uma tendência no tempo ensaiado. A amostra Nb2T inicia em um potencial muito abaixo dos demais, no entanto, esse potencial aumenta rapidamente se tornando praticamente estável em 1000 s de ensaio.

As curvas de polarização potenciodinâmica para os aços inoxidáveis AISI 316L brutos de fundição estão inseridas na Figura 33.

Figura 33- Curvas de polarização potenciodinâmica dos aços inoxidáveis AISI 316L brutos de fundição



Fonte: Próprio autor

Percebe-se que nas amostras bruta de fundição o Nb não demonstra influência no comportamento de corrosão por pites, vista curvas semelhantes para todas as amostras. Embora visto nos ensaios de microscopia óptica que o Nb pode exercer influência na estrutura do material, para a condição bruta de fundição as alterações não são suficientes para causar impacto no comportamento de corrosão por pites. É possível realizar uma análise mais detalhada do comportamento corrosivo do material através dos parâmetros eletroquímicos obtidos com a extrapolação de Tafel. Os parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização estão inseridos na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos para os aços inoxidáveis AISI 316L brutos de fundição: potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ), resistência de polarização ( $R_p$ ), taxa de perda de massa (MR) e potencial de pite ( $E_p$ ).

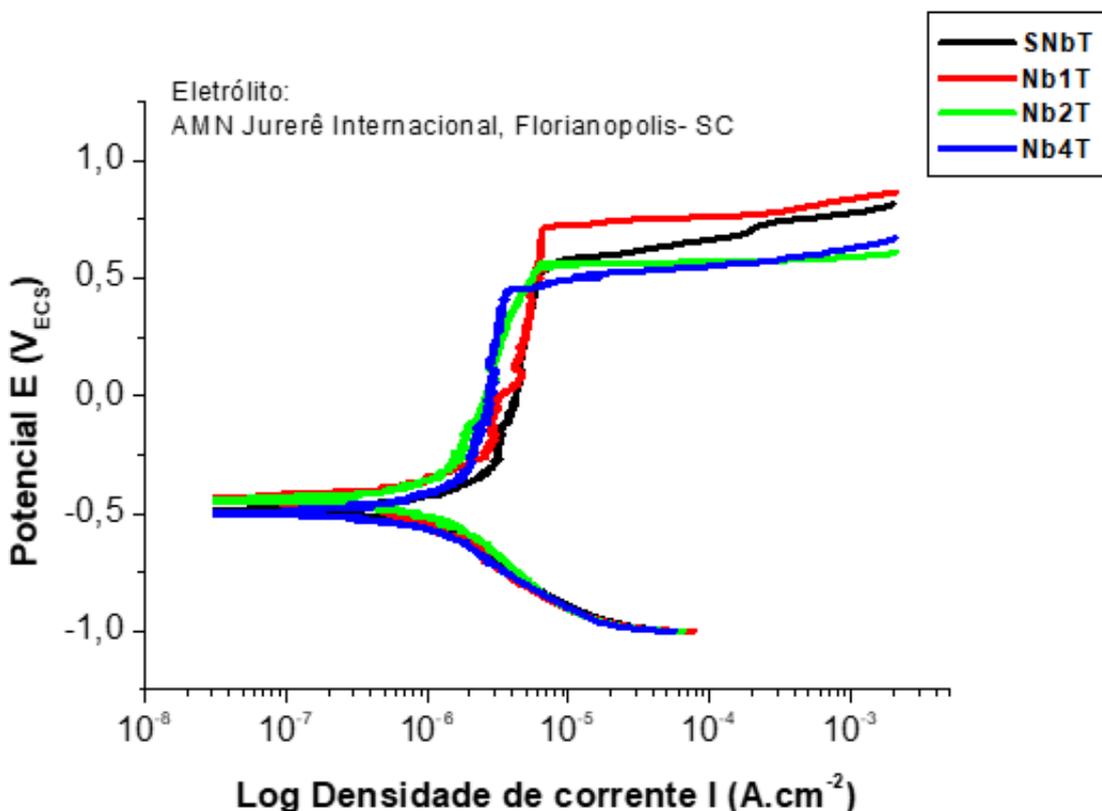
Liga	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	MR ( $\text{mg} / \text{dm}^2 \text{ d}$ )	$E_p$ (mV)
<b>SNb</b>	-496,7	1,8638	38,46	$4,2 \cdot 10^{-6}$	440
<b>Nb1</b>	-452,1	1,6711	26,61	$3,8 \cdot 10^{-6}$	445
<b>Nb2</b>	-501,9	2,5605	32	$5,8 \cdot 10^{-6}$	436
<b>Nb4</b>	-476	2,0544	28,48	$4,6 \cdot 10^{-6}$	440

Fonte: próprio autor

Nota-se que todas as amostras apresentam  $E_{\text{corr}}$  próximos, demonstrando que iniciam a corrosão juntos, porém as amostras Nb2T e Nb4T manifestam um aumento da  $I_{\text{corr}}$  e conseqüentemente da MR, possivelmente pela maior quantidade de precipitados presente na estrutura. Os  $E_p$  estão praticamente iguais, demonstrando que sem o tratamento de solubilização o Nb não apresenta influência significativa no comportamento de corrosão e corrosão por pite.

As curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras com tratamento de solubilização estão inseridas na Figura 34.

Figura 34- Curvas de polarização potenciodinâmica dos aços inoxidáveis AISI 316L após tratamento de solubilização.



Fonte: Próprio autor

Como mencionado por SILVA et al,<sup>25</sup> o tratamento de solubilização trouxe uma melhora no comportamento corrosivo dos materiais, devido a uma menor fração volumétrica de ferrita delta e precipitados. Os parâmetros eletroquímicos, obtidos das curvas de polarização estão alocados na Tabela 6.

Tabela 6- Parâmetros eletroquímicos para os aços inoxidáveis AISI 316L após tratamento de solubilização

Liga	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	MR ( $\text{mg} / \text{dm}^2 \text{ d}$ )	$E_p$ (mV)
SNbT	-492,2	1,3858	30,76	$3,15 \cdot 10^{-6}$	545
Nb1T	-437,1	0,9621	47,01	$2,1 \cdot 10^{-6}$	729
Nb2T	-449,5	1,3908	36,76	$3,17 \cdot 10^{-6}$	550
Nb4T	-503,1	1,6156	35	$3,6 \cdot 10^{-6}$	440

Fonte: próprio autor

Novamente o  $E_{corr}$  apresenta valores próximos, mostrando um início de corrosão praticamente ao mesmo tempo, para todas as amostras. É notado que a adição do Nb influenciou a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis solubilizados positivamente e negativamente, esse efeito é explicado por Bai et al, <sup>9</sup> onde ele afirma que o Nb em solução sólida causa a formação de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na camada passiva, decorrente da oxidação do Nb, tornando o filme passivo mais estável contra o ataque de íons agressivos. Porém o Nb quando presente na forma de Nb (C, N), pode se tornar uma área suscetível a nucleação e crescimento do pite.

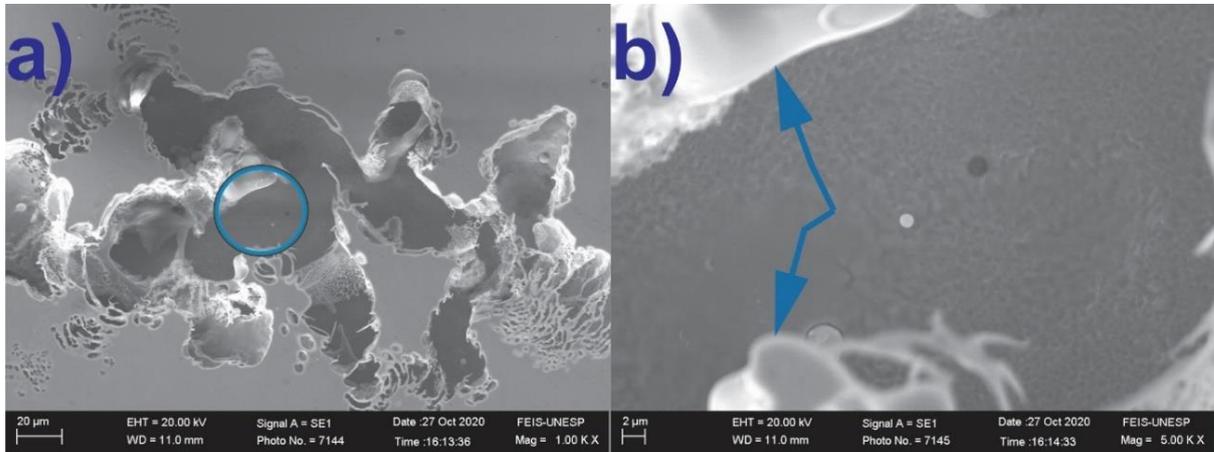
A amostra Nb1T (0,1% Nb) expressa o  $E_p$  mais elevado entre todas as condições, isso pode ser justificado devido à concentração de Nb estar em maior parte dissolvida na matriz austenítica, ocorrendo assim uma menor precipitação de carbonetos. Além do maior  $E_p$  a amostra Nb1T apresenta a menor MR, isto posto pode-se afirmar que será necessário potenciais mais elevados para dar início a formação do pite e haverá uma menor perda de massa, e como consequência os pites poderão apresentar menor profundidade. A amostra Nb4T apresenta o menor  $E_p$  e maior MR entre todas as amostras, corroborando novamente que o excesso de Nb promove um aumento da fração de NbC, demonstrando que a alta concentração de NbC anula os ganhos de resistência do Nb em solução sólida. Mostrando assim que a adição elevada de Nb causa um efeito prejudicial na resistência a corrosão por pites.

## 5.5 ANÁLISE DOS PITES ATRAVÉS DE MEV

Foram obtidas micrografias através do MEV nas superfícies das amostras após os ensaios de corrosão. A Figura 35 mostra as regiões dos pites das amostras SNbT. Na Figura 35a é visto um pite contendo o que aparenta ser um precipitado em

seu interior. A figura 35b mostra o interior do pite com um aumento maior, podendo visualizar uma parte do precipitado.

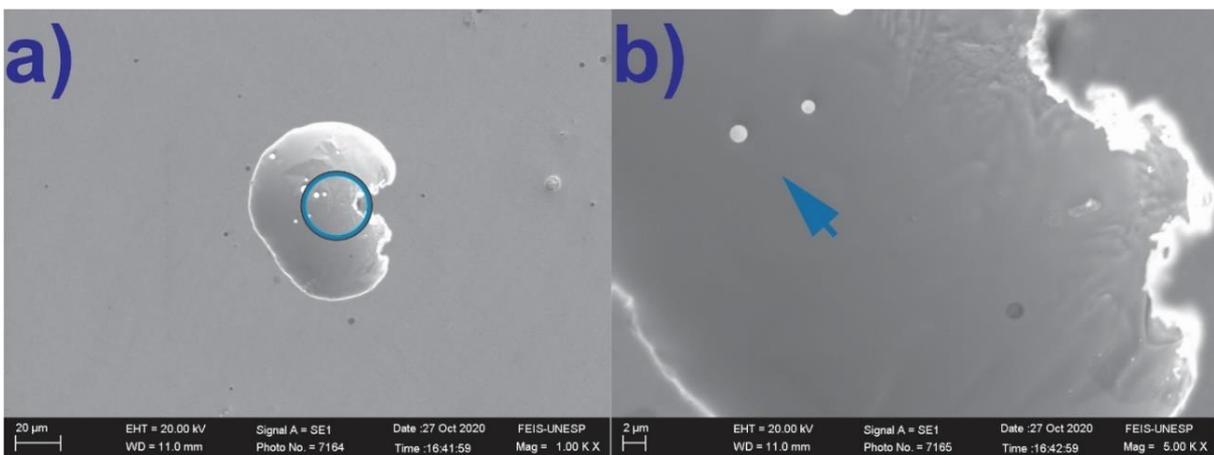
*Figura 35- Micrografias eletrônicas das áreas dos pites da amostra SNbT, destacando as partículas precipitadas.*



Fonte: Próprio autor

A Figura 36 mostra as regiões dos pites da amostra Nb1T. Figura 36a é visto um pite em estágio Inicial contendo algumas partículas, porém inferiores em tamanho as vistas na Figura 35, essas partículas são visualizadas melhor na Figura 36b.

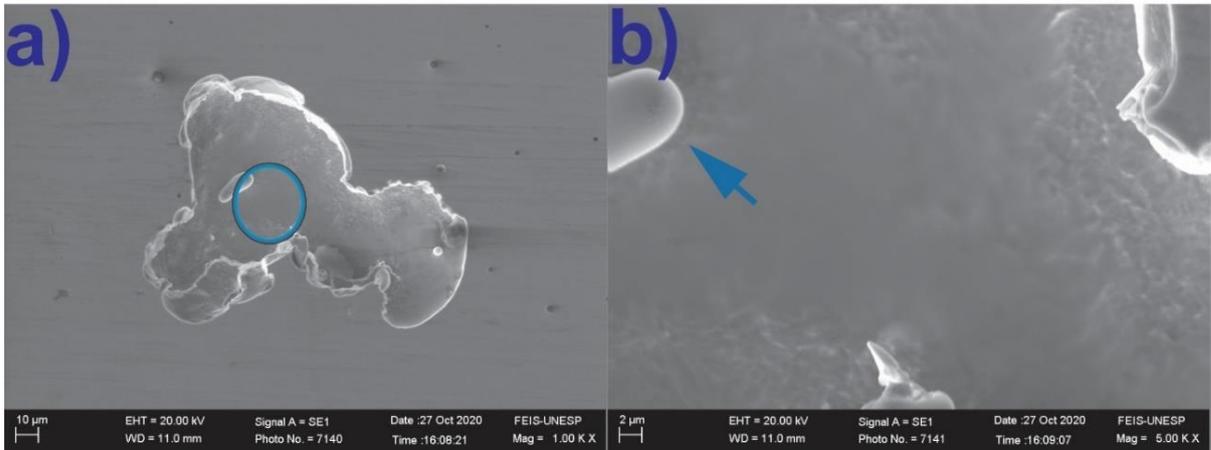
*Figura 36- Micrografias eletrônicas das áreas dos pites da amostra Nb1T, destacando as partículas precipitadas.*



Fonte: Próprio autor

As regiões dos pites da amostra Nb2T estão inseridas Na Figura 37. A figura 37a exhibe um pite sendo formado ao redor de uma partícula grosseira que aparente ser um carboneto. na Figura 37b é possível ver que essa partícula está fixa na estrutura e a corrosão ocorre ao seu redor.

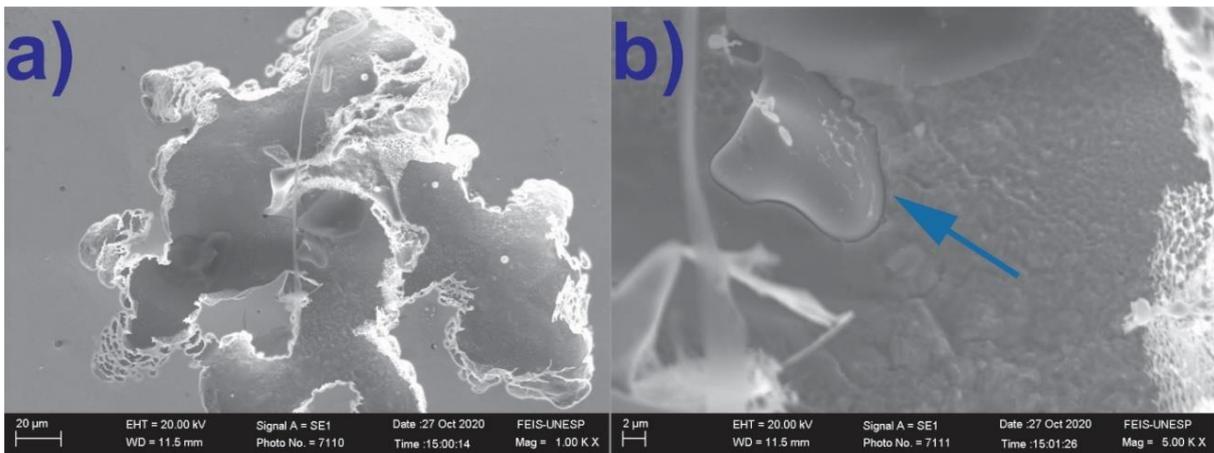
Figura 37- Micrografias eletrônica das áreas dos pites da amostra Nb2T, destacando as partículas precipitadas



Fonte: Próprio autor

As regiões dos pites das amostras Nb4T estão inseridas na Figura 38. Na Figura 38b o interior dos pites mostra precipitados, é possível ver a corrosão ao redor de uma partícula aparentemente fixa na matriz.

Figura 38 - Micrografias eletrônica das áreas dos pites da amostra Nb4T, destacando as partículas precipitadas.

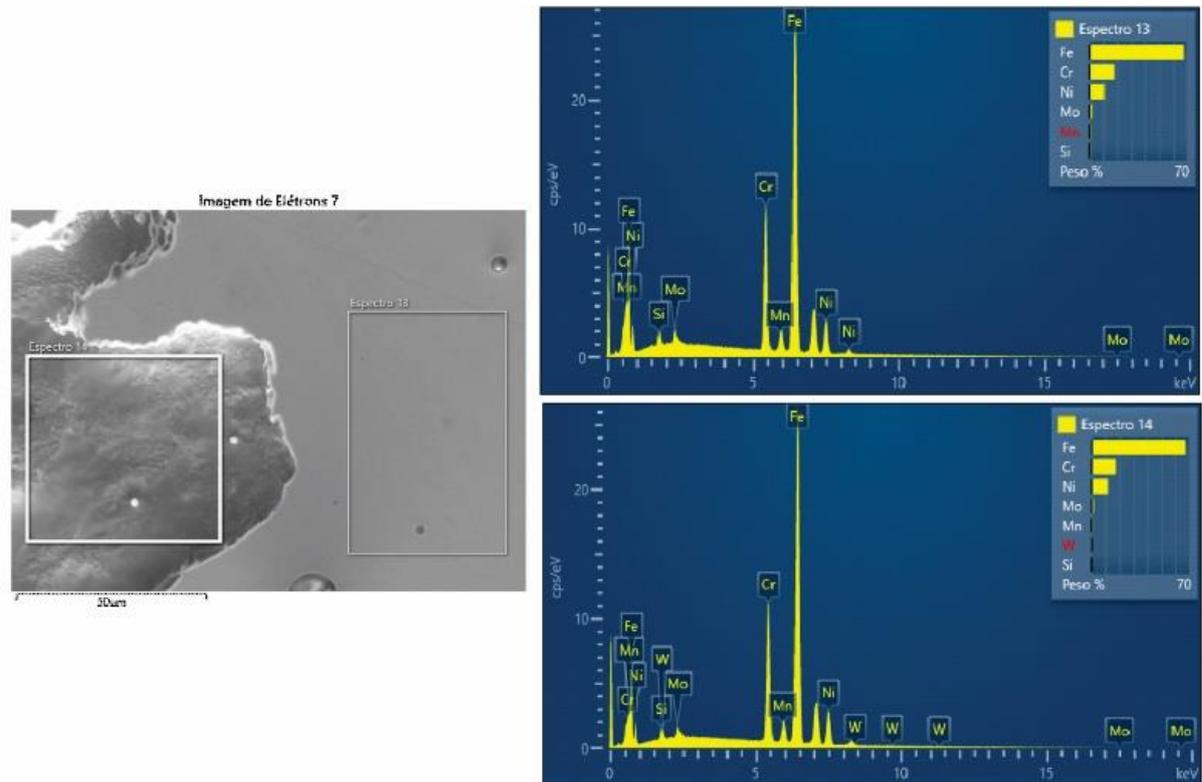


Fonte: Próprio autor

A análise as imagens de MEV demonstrou que a maioria dos pites, se formaram em áreas com presença de precipitados. Como já mencionado no item 5.4, BAI et al,<sup>9</sup> afirma que carbonetos são áreas favoráveis para formação do pite. RALSTON et al<sup>70</sup> demonstrou no seu estudo que há uma correlação entre a presença de precipitados e a formação dos pites, aumentando a quantidade e o tamanho dos pites, com o aumento da dimensão e números de carbonetos.

Logo após as Micrografias eletrônicas serem realizadas as amostras foram submetidas a EDS. Os EDS foram realizados no interior dos pites e nas áreas ao redor dos mesmos. A Figura 39 demonstra as áreas dos ensaios da amostra SNbT.

Figura 39- EDS no interior e fora de um pite da amostra SNbT



Fonte: Próprio autor

As composições obtidas estão inseridas na Tabela 7 e como pode ser visto a concentração de Mo e Si sofrem uma redução no interior do pite.

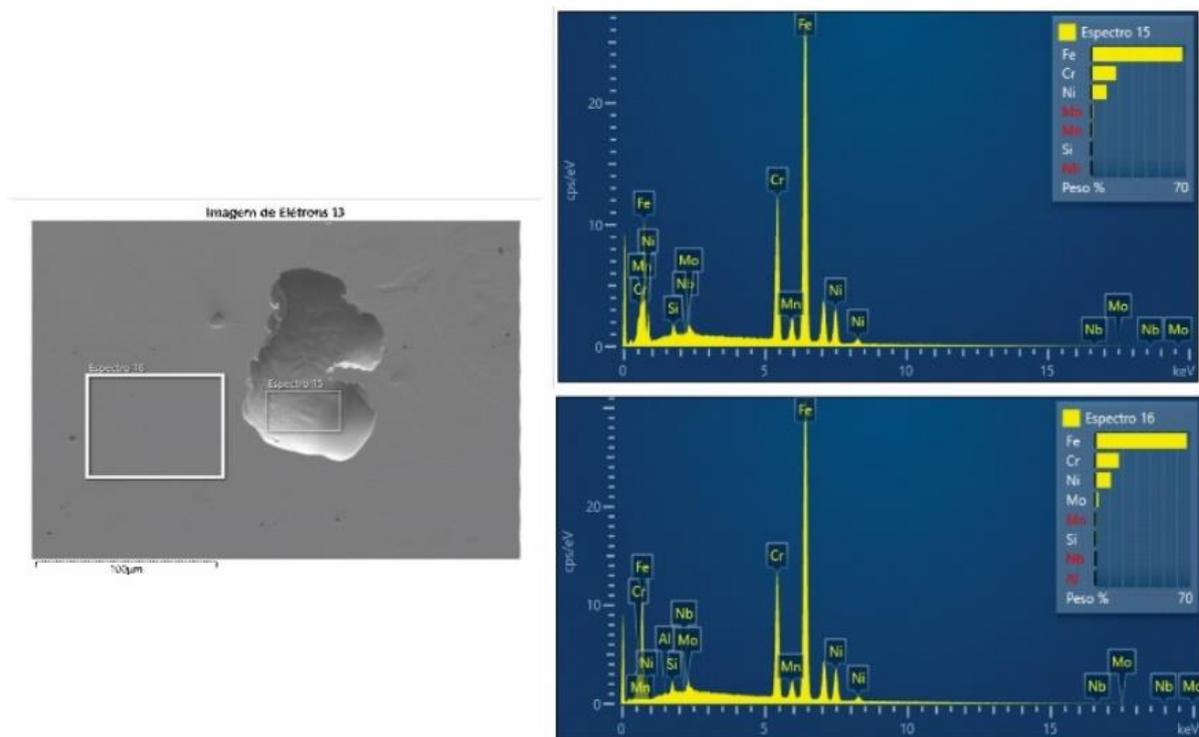
Tabela 7- Composição química no interior e fora do pite da amostra SNbT

<b>Amostra SNbT</b>			
<b>Interior do pite</b>		<b>Fora do pite</b>	
<b>Elemento</b>	<b>Peso%</b>	<b>Elemento</b>	<b>Peso%</b>
Si	1,04	Si	0,85
Cr	17,75	Cr	17,85
Mn	0,94	Mn	0,97
Fe	66,71	Fe	66,28
Ni	11,61	Ni	11,79
Mo	1,96	Mo	2,27
Total:	100	Total:	100

Fonte: Próprio autor

A Figura 40 mostra as áreas dos ensaios da amostra Nb1T e as composições obtidas estão inseridas na Tabela 8

Figura 40 - EDS no interior e fora de um pite da amostra Nb1T



Fonte: Próprio autor

Tabela 8- Composição química no interior e fora do pite da amostra Nb1T

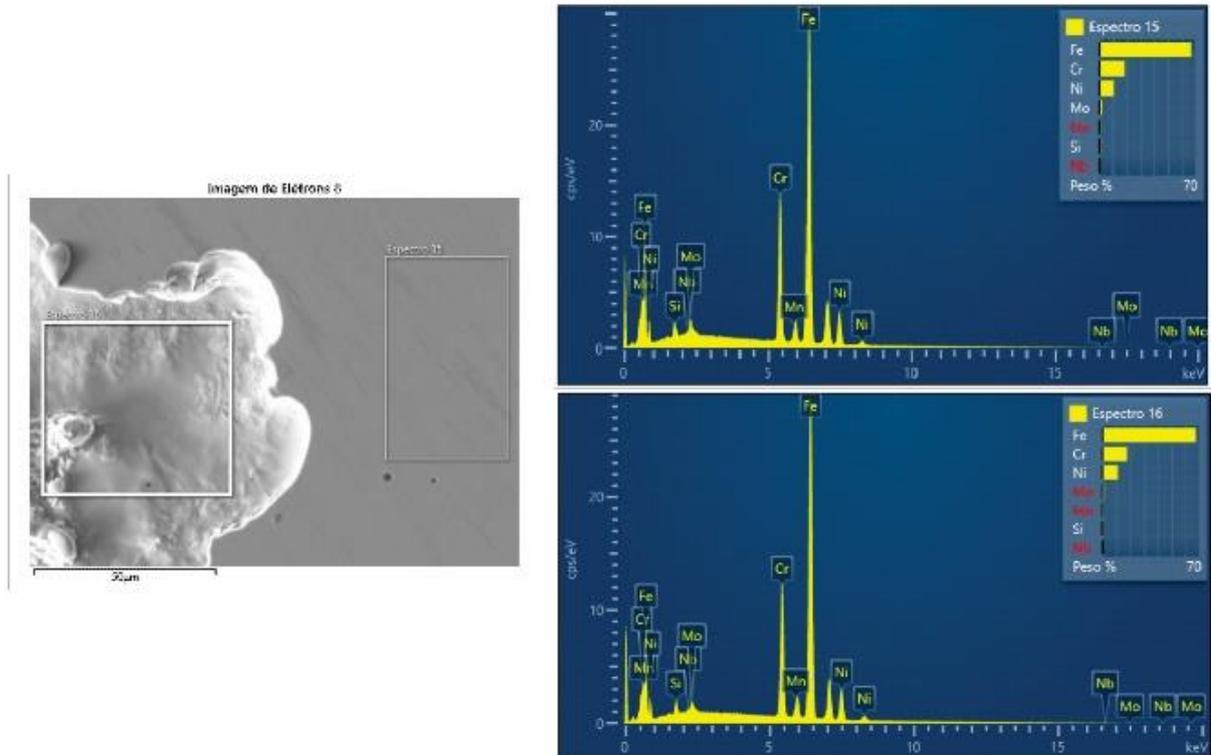
<b>Amostra Nb1T</b>			
<b>Interior do pite</b>		<b>Fora do pite</b>	
<b>Elemento</b>	<b>Peso%</b>	<b>Elemento</b>	<b>Peso%</b>
Si	0,63	Si	0,78
Cr	18,19	Cr	17,33
Mn	1,16	Mn	0,88
Fe	67,16	Fe	67,14
Ni	11,27	Ni	11,29
Nb	0,22	Nb	0,25
Mo	1,38	Mo	2,13
Total	100	Total	100

Fonte: Próprio autor

. Nota-se uma concentração um pouco maior do que a adicionada de Nb nas duas regiões, demonstrando que ele não está distribuído uniformemente. Na região do pite há um pequeno decréscimo de Nb e novamente um decréscimo na concentração de Mo. Além do Nb e Mo, outro elemento que tem efeito direto na resistência a corrosão que sofre alteração é o Cr, onde ele mostra um pequeno aumento no interior do pite.

A Figura 41 mostra as áreas dos ensaios da amostra Nb2T e as composições obtidas estão inseridas na Tabela 9.

Figura 41- EDS no interior e fora de um pite da amostra Nb2T



Fonte: Próprio autor

Tabela 9- Composição química no interior e fora do pite da amostra Nb2T

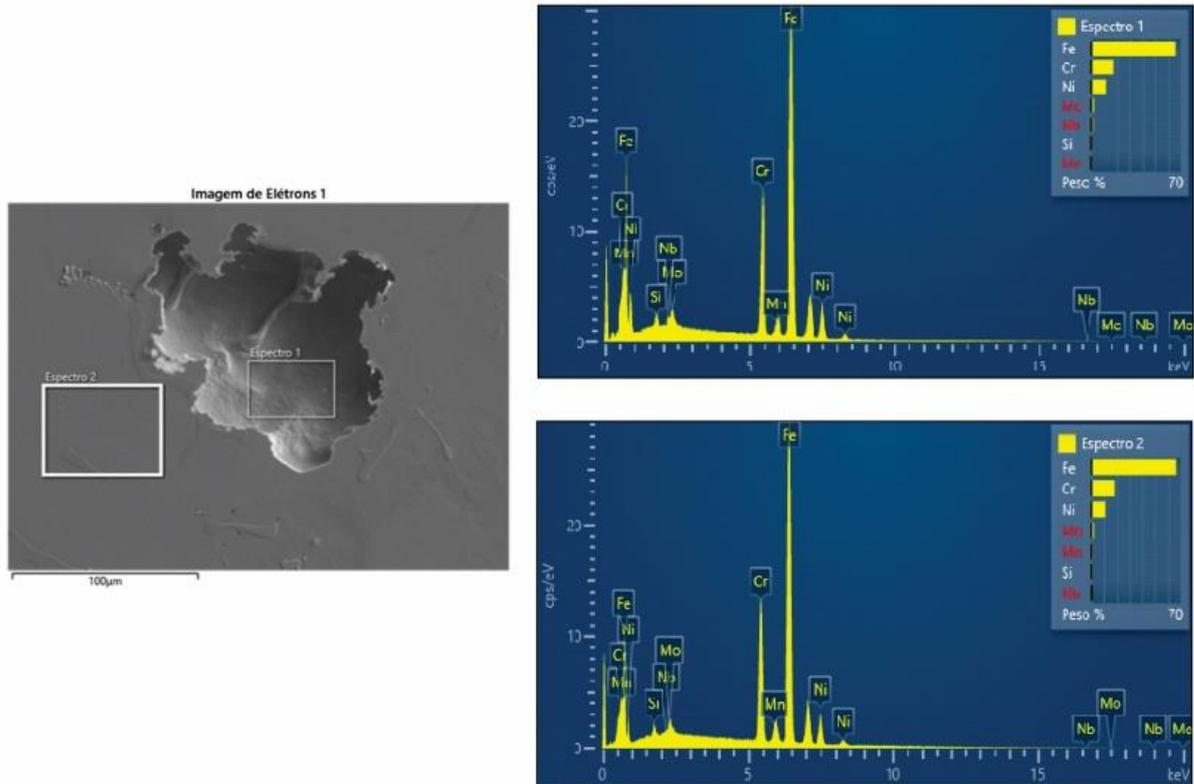
<b>Amostra Nb2T</b>			
<b>Interior do pite</b>		<b>Fora do pite</b>	
<b>Elemento</b>	<b>Peso%</b>	<b>Elemento</b>	<b>Peso%</b>
Si	0,88	Si	0,83
Cr	17,57	Cr	18,37
Mn	1,15	Mn	0,85
Fe	67,58	Fe	66,65
Ni	11,03	Ni	10,73
Nb	0,31	Nb	0,42
Mo	1,49	Mo	2,15
Total	100	Total	100

Fonte: Próprio autor

Novamente há uma concentração maior do que a adicionada de Nb nas duas regiões, demonstrando que ele não está distribuído uniformemente. Na região do pite há um decréscimo de Nb e um decréscimo na concentração de Mo. O cr diferentemente da amostra Nb1T mostra uma diminuição no interior do pite.

A Figura 42 mostra as áreas dos ensaios da amostra Nb4T e as composições obtidas estão inseridas na Tabela 10.

Figura 42 - EDS no interior e fora de um pite da amostra Nb4T



Fonte: Próprio autor

Tabela 10- Composição química no interior e fora do pite da amostra Nb4T-

Amostra Nb4T			
Interior do pite		Fora do pite	
Elemento	Peso%	Elemento	Peso%
Si	0,77	Si	0,79
Cr	17,98	Cr	17,64
Mn	0,95	Mn	0,73
Fe	66,64	Fe	65,59
Ni	11,17	Ni	11,81
Nb	0,55	Nb	1,40
Mo	1,94	Mo	2,03
Total	100	Total	100

Fonte: Próprio autor

Há uma concentração muito maior do que a adicionada de Nb nas duas regiões, demonstrando que ele não está distribuído uniformemente. Na região do

pite há um grande decréscimo de Nb e novamente um decréscimo na concentração de Mo. O Cr demonstra pouca variação, não apresentando um padrão de diminuição ou aumento no interior do pite.

Alguns autores já mencionaram que o Molibdênio é conhecido por aumentar a resistência a corrosão por pites em meio a cloreto, podendo aumentar a resistência da camada passiva, dificultando sua quebra e a iniciação do pite.<sup>33-35</sup> Assim sugerindo que áreas pobres em Mo, podem ser mais suscetíveis a formação de pites. Malhotra et al<sup>69</sup> afirma que a presença de Nb resulta em uma concentração maior de O, Cr e Ni no filme passivo, o que melhora a resistência a corrosão por pite. Outro estudo realizado por BAI et al,<sup>9</sup> demonstra que o Nb causa um aumento da resistência da camada passiva, porém, se ele estiver em solução sólida, assim podendo sugerir que a variação da concentração de Nb no interior do pite pode ter influência na sua formação.

## 6 CONCLUSÕES

Os ensaios de micro dureza e desgaste microabrasivo mostraram que as adições do Nb nas amostras brutas de fundição não influenciaram as propriedades mecânicas do aço inoxidável austenítico AISI 316L, tornando necessário a homogeneização da estrutura. O mesmo efeito é visto na resistência a corrosão, sendo visto valores semelhantes para todas as amostras brutas de fundição.

Nos aços experimentais solubilizados a adição de Nb não representou ter influência na dureza, porém aumentou a resistência ao desgaste microabrasivo da amostra Nb4T, no entanto, diminuindo a resistência a corrosão.

A amostra Nb1T demonstrou ser a mais resistente a corrosão por pites, apresentando  $E_p$  de cerca de 200 mV maior que os demais, com uma menor MR menor. Concluindo assim que a concentração de 0,1% Nb trouxe um aumento considerável na resistência a corrosão por pite do aço inoxidável AISI 316L. Isso mostra que o Nb pode trazer um aumento na resistência a corrosão, porém em concentrações que se mantenha em solução sólida, visto que em forma de carboneto ele é prejudicial à resistência a corrosão, se tornando pontos preferenciais para o início do pite.

O Mo e Nb apresentaram diminuição da concentração no interior dos pites, sugerindo que regiões pobres desses elementos estejam mais suscetíveis a sofrerem corrosão por pites.

## REFERÊNCIAS

- 1 TINOCO, J. M. A Importância das Técnicas Intrusivas e Não Intrusivas Combinadas na Monitoração da Corrosão Interna. **Revista Corrosão & Proteção**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 64, p. 23-39, 2018.
- 2 REVIE, R. W. **Uhlig's corrosion handbook**. v. 3. Ontario: John Wiley & Sons, 2011. 1296 p.
- 3 PAPAVINASAM, S.; BERKE, N.S; BROSSIA, S. **Advances in electrochemical techniques for corrosion monitoring and laboratory corrosion measurements**. West Conshohocken: ASTM International, 2019. 315 p.
- 4 COBB, H. M. **The history of stainless steel**. ASTM International, 2009. 359 p. v. 3.
- 5 KEOWN, S.R.; PICKERING, F.B. Niobium in stainless steels. *In*: NIOBIUM INTERNATIONAL SYMPOSIUM, 1981, São Francisco. **Proceedings** [...]. Warrendale: The Metallurgical Society of AIME, 1982. p.1137-1141
- 6 MODENESI, P.J. **Soldabilidade de aços austeníticos**. São Paulo: SENAI, 2001.
- 7 PASSOS, D.O; OTUBO, J. The influence of delta ferrite on forged austenitic stainless steel. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 63, n. 1, p. 57-63, 2010.
- 8 HAMD, A.S.; EL-SHENAWY, E.; EL-BITAR, T. The corrosion behavior of niobium bearing cold deformed austenitic stainless steels in 3.5% NaCl solution. **Materials Letters**, [s. l.], p. 2827-2832, 2007.
- 9 BAI, G; *et al.* Influences of niobium and solution treatment temperature on pitting corrosion behaviour of stabilised austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, [S. l.], p. 111-124, 2016.
- 10 CBMM. **O que é o nióbio**. [s.L.: S. N.], 2021. Disponível em: <https://cbmm.com/pt/niobio>. Acesso em: 10 jan. 2021.
- 11 ZHANG, Y; *et al.* Characterization of Passive Films Formed on As received and Sensitized AISI 304 Stainless Steel. **Chinese Journal of Mechanical Engineering**, China, p. 1-12, 2019.
- 12 SHREIR, L. L, JARMAN, R. A., BURSTEIN, G. T. **Corrosion: metal environment reactions**. Londres: Newnes-butterworths, 1994. v. 1.
- 13 PEREZ, N. **Electrochemistry and corrosion science**. 2. ed. Suíça: Springer, 2016. 454 p.

- 14 PICON, C. A. et al. Estudo do mecanismo de corrosão por pites em água do mar de aços inoxidáveis supermartensíticos microligados com Nb e Ti. Rem: **Revista Escola de Minas**, Belo Horizonte, v. 63, n. 1, p. 65-69, 2010.
- 15 CHIAVERINI, V. **Tecnologia mecânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: Macgraw-Hill, 1977. 388 p. v. 3.
- 16 LO, K.H.; SHEKA, C.H.; LAI, K.L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, [s. l.], p. 39-104, 2012.
- 17 SILVA, E. F.; OLIVEIRA, L.F.C. Chemical and metallographic characterization of stainless steel in implants removed from patients. **Acta Ortop. Bras.**, São Paulo, v. 19, n. 5, p. 280-285, 2011.
- 18 SAVALONI, H.; AGHA-TAHERI, E.; ABDI, F. On the corrosion resistance of AISI 316L-type stainless steel coated with manganese and annealed with flow of oxygen. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, [S. l.], p. 149–156, 2016.
- 19 OUTOKUMPU. **Outokumpu stainless steel handbook**. Suécia: Outokumpu Oyj, 2013.
- 20 ARCELORMITTAL BRASIL. Disponível em: <http://www.brasil.arcelormittal.com/>. Acesso em: 05 maio 2020.
- 21 COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2008.
- 22 ALVAREZ-ARMAS, I; DEGALLAIX-MOREUIL, S. **Duplex Stainless Steels**. Grã-Bretanha e Estados Unidos: John Wiley & Sons. 2009. 464 p.
- 23 GUNN, R. **Duplex stainless steels: Microstructure, Properties and Applications**. Elsevier, 1997. 216 p. v. 3.
- 24 ATANDA, P.; FATUDIMU, A.; OLUWOLE, O. Sensitisation Study of Normalized 316L Stainless Steel. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, New York, v. 9, n. 1, p. 13-23, 2010.
- 25 SILVA, A. L. da C; MEI, P.R. **Aços e ligas especiais**. 2. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2006. 664 p.
- 26 KHATAK, H. S.; RAJ, B. **Corrosion of austenitic stainless steels**. Mechanism, Mitigation and Monitoring. India: Woodhead Publishing, 2002. 385 p. v. 1.
- 27 PRAMANIK, A.; BASAK, A.K. **Stainless steel: microstructure, mechanical properties and methods of application**. Nova York: Nova Science Publishers, 2015. 271 p.
- 28 BONIARDI, M.; CASAROLI, A. **Stainless Steels**. Brescia: Lucefin. 2014. 235 p.

- 29 TOTTEN, G. E. **Steel heat treatment handbook**. 2. ed. Nova York: CRC Press, 2006. 1576 p.
- 30 LIMA, A. S. **Aços inoxidáveis corrosão e métodos para detecção**. Clube de Autores, 2005. 136 p.
- 31 PHILIP, P.E., SCHWEITZER, A. **Metallic materials**: physical, mechanical, and corrosion properties. New York: CRC Press, 2003. 712 p.
- 32 LOABLE, C. *et al.* Synergy between molybdenum and nitrogen on the pitting corrosion and passive film resistance of austenitic stainless steels as a pH-dependent effect. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam, v.186, p. 237-245, 2017.
- 33 WILLENBRUCH, R.D. *et al.* An XPS and electrochemical study of the influence of molybdenum and nitrogen on the passivity of austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, Oxford, v. 31, p. 179-190, 1990.
- 34 OLSSON, C.A. The influence of nitrogen and molybdenum on passive film formed on the austeno-ferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS. **Corrosion Science**, Oxford, v.37, p. 467-479, 1995.
- 35 BENEKE R.; SANDDENBERGH, R.F. The influence of nitrogen and molybdenum on the sensitization properties of low-carbon austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, Oxford, v. 29, pp. 543-555, 1989.
- 36 BAGHBADORANI, H.S. *et al.*, An investigation on microstructure and mechanical properties of a Nb-microalloyed nano/ultrafine grained 201 austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering**, Amsterdam, v .63, p .593-599, 2015.
- 37 KISKO, A. *et al.* Effect of Nb Microalloying on Reversion and Grain Growth in a High-Mn 204Cu Austenitic Stainless Steel. **ISIJ International**, Tokyo, v. 55, p. 2217-2224, 2015.
- 38 GHARBI, A. *et al.* V and Nb Influence on the Austenitic Stainless-Steel Corrosion in 0.1 M HCl. **Sensors & Transducers**, Barcelona, v. 27, p. 174-179, 2014.
- 39 FILHO, A.I. *et al.* Effect of niobium in the phase transformation and corrosion resistance of one austenitic-ferritic stainless steel. **Materials Research Bulletin**, Oxford, p. 801-806, 2014.
- 40 AKSOY. M. *et al.* The effect of niobium and homogenization on the wear resistance and some mechanical properties of ferritic stainless steel containing 17–18 wt.% chromium. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 91, p. 172-177, 1999.
- 41 A.I.Z. Farahat, T. El-Bitar, E. El-Shenawy Austenitic stainless-steel bearing Nb compositional and plastic deformation effects. **Materials Science and Engineering**, Amsterdam, v. 492, p. 161-167, 2008.

- 42 WANG, L. et al. Niobium diffusion modified austenitic stainless steel bipolar plate for direct methanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 39, n. 25, p.13701-13709, 2014.
- 43 WANG, L. et al. Electrochemical behaviour and surface conductivity of niobium carbide-modified austenitic stainless steel bipolar plate. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 446, n. 25, p. 775-782, 2014.
- 44 GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- 45 WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003. 166 p.
- 46 ORAZEM, M. **Underground pipeline corrosion**. Sawston: Elsevier 2014. 340 p. v. 3.
- 47 ROBERGE, P. **Corrosion engineering: principles and practice**. New York: McGraw Hill Professional, 2008. 500 p. v. 3.
- 48 PHILIP, P.E.; SCHWEITZER A. **Encyclopedia of corrosion technology**. Nova York: Marcel Dekker, 2004. 624 p. v. 1.
- 49 GENTIL, V. **Corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 345 p.
- 50 PEDEFERRI, P. **Corrosion Science and Engineering**. Suíça: Springer, 2018. 752 p.
- 51 CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 724 p.
- 52 ASTM. G3-14, 2019, **Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing**. West Conshohocken: ASTM, 2019.
- 53 ASTM G59-97, 2020. **Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements**. West Conshohocken: ASTM, 2020.
- 54 MCCAFFERTY, E. **Introduction to corrosion science**. Nova York: Springer Science & Business Media, 2010. 575 p.
- 55 ASTM. G46-94, 2018. **Standard guide for examination and evaluation of pitting corrosion**. West Conshohocken: ASTM, 2018.
- 56 ASTM. G102-89, 2015. **Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements**. West Conshohocken: ASTM, 2015.
- 57 ASTM E3-11, 2017. **Standard guide for preparation of metallographic specimens**. West Conshohocken: ASTM, 2017.

- 58 ASTM E92-17, 2017. **Standard test methods for vickers hardness and knoop hardness of metallic materials**. West Conshohocken: ASTM, 2017.
- 59 NAVAS, C.; COLAC, R.; DAMBORENEA, J.; VILAR, R. Abrasive Wear Behaviour of Laser Clad and Flame Sprayed-Melted NiCrBSi Coatings. **Surf. Coatings Technol.**, [s. l.], v. 200, n. 24, p. 6854–6862, 2006.
- 60 HEWITT, P.G. **Fundamentos de física conceitual**. Brasil: Bookman, 2000. 440 p.
- 61 BAUER, W. *et al.* **Física para universitários**. New York: McGraw Hill, 2012. 484 p.
- 62 Ashby, M.F. **Seleção de materiais no projeto mecânico**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012. 673 p.
- 63 OLYMPUS. Disponível em [www.olympus-ims.com/pt](http://www.olympus-ims.com/pt). Acesso em: 10 jan. 2021.
- 64 KUMAR, K.K. *et al.* Thermodynamic Simulation of Niobium-Containing Austenitic Stainless Steels: Microstructure and Corrosion Properties. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, [s. l.], v.72, p.1627–1630, 2019.
- 65 JOLLY W. *et al.*, C, In situ monitoring of isothermal phase transformation in two Nb stabilized austenitic stainless steels (316Nb) by neutron diffraction, **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 688, Part B, p. 695-702, 2016.
- 66 YOO, J. *et al.* Carbide Formation and Matrix Strengthening by Nb Addition in Austenitic Stainless Cast Steels Used for Turbo-Charger-Housing Materials. **Metals and Materials International**, Seoul, v. 26, p. 1506–1514. 2020.
- 67 LU, W. *et al.* Aging precipitation behaviors of Nb-contained 316LN SS. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 701, p. 993-1002, 2017.
- 68 WEN, D.H. *et al.* Developing fuel cladding Fe-25Cr-22Ni stainless steels with high microstructural stabilities via Mo/Nb/Ti/Ta/W alloying. **Materials Science and Engineering: A**, Amsterdam, v. 719, p. 27-42, 2018.
- 69 MALHOTRA, D; SHAHI, A.S. Metallurgical, Fatigue and Pitting Corrosion Behavior of AISI 316 Joints Welded with Nb-Based Stabilized Steel Filler. **Metall Mater Transaction A**, [s. l.], v. 51, p.1647–1664, 2020.
- 70 RALSTON, K, D. *et al.* The effect of precipitate size on the yield strength-pitting corrosion correlation in Al–Cu–Mg alloys. **Acta Materialia**, Oxford, v. 58, p. 5941-5948, 2010.