



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS  
NATURAIS DA AMAZÔNIA

Renata Soraia Guimarães dos Santos  
ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE SOLDAS DE FERRO FUNDIDO  
BRANCO ALTO CROMO NA PRESENÇA DE NaOH (30% P.P)

BELÉM

2024

RENATA SORAIA GUIMARÃES DOS SANTOS

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE SOLDAS DE FERRO  
FUNDIDO BRANCO ALTO CROMO NA PRESENÇA DE NAOH (30% P.P)

Proposta de Tese de Doutorado/Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo de Magalhães Braga.

BELÉM  
Outubro 2024

Guimarães dos Santos, Renata Soraia  
xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx/  
Belém: UFPA/PRODERNA, 2024  
XIII, 177 p.: il.; 29,7 cm.  
Orientador: Eduardo de Magalhães Braga  
Tese (doutorado) – UFPA/ITEC/Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, 2024.  
Referências Bibliográficas  
I. Braga, Eduardo de Magalhães. II. Universidade Federal do  
Pará, ITEC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos  
Naturais da Amazônia.  
III. Título.

# “ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE SOLDAS DE FERRO FUNDIDO BRANCO ALTO CROMO NA PRESENÇA DE NaOH (30% P.P)”

**Renata Soraia Guimarães dos Santos**


TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:

Documento assinado digitalmente  
 **EDUARDO DE MAGALHÃES BRAGA**  
 Data: 11/10/2024 05:28:31-0300  
 Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

**Prof. Dr. Eduardo de Maaalhães Braga**

Documento assinado digitalmente  
 **JOSE ANTONIO DA SILVA SOUZA**  
 Data: 18/10/2024 08:55:17-0300  
 Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

**Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza**  
 (Membro Interno – PRODERNA/UFPA)

Documento assinado digitalmente  
 **CARMEN GILDA BARROSO TAVARES DIAS**  
 Data: 18/10/2024 07:58:13-0300  
 Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

**Prof<sup>a</sup>. Dra. Carmen Gilda Barroso Tavares Dias**  
 (Membro Interno – PRODERNA/UFPA)

Documento assinado digitalmente  
 **PAULO CORDEIRO MACHADO**  
 Data: 11/10/2024 09:33:54-0300  
 Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Paulo Cordeiro Machado**  
 (Membro Externo ao Programa – PPGEI/UFPA)

Documento assinado digitalmente  
 **HIPOLITO DOMINGO CARVAJAL FALS**  
 Data: 18/10/2024 09:27:27-0300  
 Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Hipólito Domingo Carvajal Fals**  
 (Membro Externo à Instituição – PPGEI/UTFPR)

Belém, PA - Brasil  
 Outubro de 2024

Dedicatória: Dedico este trabalho a Deus que me concedeu forças para continuar esta árdua caminhada e a minha filha (Abgail) que é a razão de toda minha luta.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer e dedicar este trabalho às seguintes pessoas:

Primeiramente a Deus por me conceder sabedoria e resiliência neste processo árduo de luta e persistência para atingir meu sonho.

A minha filha Abgail por estar nesse processo comigo e ser minha companheira em todos os momentos.

A minha mãe e meus irmãos pelas orações e toda a ajuda, também a minha tia e meus primos pela torcida.

Aos meus colegas de trabalho da FAMAT-UNIFESSPA pelo acolhimento e ajuda nos momentos difíceis.

Aos meus amigos do LCAM que me abraçaram e me ajudaram neste processo, em especial aos meus amigos: Tércio e Lino que me ajudaram em todos os momentos.

Ao meu orientador, professor Eduardo Braga pelo apoio, confiança, acolhimento e ensinamentos.

Agradeço também a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

A persistência é o menor caminho do êxito  
(Charles Chaplin)

## RESUMO

Na indústria de mineração, especificamente no beneficiamento da bauxita, são encontradas condições de trabalho adversas, exigindo alta resistência mecânica e química. Para essas condições é necessário a escolha de materiais potencialmente resistentes, como o ferro fundido branco alto Cr (FFBA-Cr). Todavia, na atualidade, não existe a recuperação efetiva dos equipamentos fabricados com FFBA-Cr, devido principalmente a dificuldade de usinabilidade geradas no processo de reparo. Uma alternativa de recuperação vem sendo desenvolvida pelo Laboratório de Caracterização de Materiais Metálicos da UFPA – LCAM, através da soldagem a arco elétrico, utilizando dois metais de adição, o arame inoxidável ER307L e o arame com alto valor de Mn. Nesse contexto, este trabalho propõe-se investigar, a resistência a corrosão da junta soldada, obtidas com esses dois metais de adição. Foram analisados o metal de base (FFBA-Cr) como referência e os metais de soldas formados nas juntas soldadas, o ER307L e com alto Mn. As amostras passaram por ensaios de microscopia óptica (MO), eletrônica de varredura (SEM), espectrometria de energia dispersiva (EDS), difração de RX (DRX) e os ensaios eletroquímicos de potencial de corrosão, polarização e impedância. Foi observado que as amostras apresentavam uma estrutura similar de matriz-carbonetos, mas com organização e volumes diferentes, todavia o comportamento eletroquímico de potencial de corrosão, polarização e impedância foram similares, com seus valores resultantes muito próximos, variações: 50V; 3,53  $\mu$ A; 0,18 ohm, respectivamente, o que foi corroborado pela taxa de corrosão, 0,4mmpy, e explicado pelos cálculos de volume de Cr e Ni, que apresentam valores inversos de grandeza de concentração entre as amostras. As análises de Raman realizadas após a polarização das amostras indicaram a formação de óxidos importantes nessa superfície e possivelmente a formação de uma camada passivadora, que é corroborado com a análise de perda de massa que mostrou a possibilidade de passivação das juntas soldadas, apesar de processos de corrosão na fase anódica desse processo de imersão ao longo do tempo de exposição.

Palavras-chave: Ferro fundido branco alto cromo; arame ER 307; arame alto Mn, Caracterização Eletroquímica; Corrosão.



## ABSTRACT

In the mining industry, specifically in bauxite beneficiation, adverse working conditions are encountered, requiring high mechanical and chemical resistance. For these conditions, it is necessary to choose potentially resistant materials, such as high Cr white cast iron (FFBA-Cr). However, currently, there is no effective recovery of equipment manufactured with FFBA-Cr, mainly due to the difficulty of machinability generated in the repair process. An alternative recovery has been developed by the Laboratory of Characterization of Metallic Materials of UFPA - LCAM, through electric arc welding, using two filler metals, the electric wire ER307L and the wire with high Mn value. In this context, this work proposes to investigate the corrosion resistance of the welded joint, obtained with these two filler metals. The base metal (FFBA-Cr) as a reference and the metals generated by the welded joints, ER307L and with high Mn value, were analyzed. The samples underwent optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical tests of corrosion potential, polarization and impedance. It was observed that the samples presented a similar structure of carbide matrix, but with different organization and volumes. However, the electrochemical behavior of corrosion potential, polarization and impedance were similar, with their resulting values very close, variations: 50 V; 3.53  $\mu$ A; 0.18 ohm, respectively, which was corroborated by the corrosion rate, 0.4 mmpy, and explained by the calculations of Cr and Ni volume, which present inverse values of concentration magnitude between the samples. Raman analyses performed after polarization of the samples indicated the formation of important oxides on this surface and possibly the formation of a passivating layer, which is corroborated by the mass loss analysis that showed the possibility of passivation of the welded joints, despite corrosion processes in the anodic phase of this exposure process over the exposure time.

**Keywords:** High chromium white cast iron; ER 307 wire; high Mn wire; Characterisation; Electrochemical; Corrosion.

## LISTA DE ILUSTRAÇÃO

Figura 2.1-Diagrama Ferro-Carbono-Silício .....	20
Figura 2.2- (a) Morfologia do composto eutético para liga de baixo cromo. (b) Morfologia do composto eutético para liga de alto cromo .....	23
Figura 2.3- Carbonetos eutéticos M7C3: (a) Carbonetos em forma de bastonetes hexágonos, (b) Carbonetos em forma de lâmina e (c) Heterogeneidade na nucleação.....	24
Figura 2.4- Ferro Fundido Branco: (a) Hipoeutético, (b) Eutético e (c) Hipereutético.....	25
Figura 2.5- Corrosão eletroquímica e mecanismos de oxidação e redução.....	27
Figura 2.6- Tipos de Corrosão.....	29
Figura 2.7- Metalografia com ampliação de 1000x: (a) CP-A Fe-Cr(22)C+Nb (1) e (b) CP-C FeCr(22)C+Nb(2). .....	31
Figura 2.8- Imagens do ferro fundido branco com alto cromo: (a) MEV(BSE) e (b) mapeamento SEM EDX.....	33
Figura 2.9- Ferro fundido branco alto cromo pelo MEV/EDS : (a) Micrografia; Imagens do desenvolvimento do filme de óxido ao longo dos dias: (b) 1, (c) 2,5, (d) 10 e (e) 57 e Efeito do tempo na cobertura da superfície com cristais de óxido octaédrico e (f ) Composição. ....	34
Figura 2.10- Micrografia do ferro fundida branco com alto teor de Cr: (a) HCCI-1 (Cr/C = 13), (b) HCCI-2 (Cr/C = 6,98) , (c) HCCI-3 (Cr/C = 8,75).; (d) Curvas de polarização em NaOH 0,5M e Composição químicas das ligas.de FFB-Cr. ....	35
Figura 2.11- Metalografia das amostras após a imersão em NaOH: (a) 20Cr5 e (b) 20Cr11. .	36
Figura 2.12- Corrosão em torno do cordão de solda de um aço inoxidável. ....	39
Figura 2.13- Aparência superficial da solda do aço inoxidável 304. ....	40
Figura 2.14- Curva de polarização potenciostática padrão. ....	45
Figura 2.15- Curvas de extrapolação de Tafel.....	47
Figura 2.16- Ferro fundido branco: (a) Curvas de polarização anódica e (b) Composição química dos CPs. ....	48
Figura 2.17- Ferro fundido branco em solução 0,5M de NaOH: (a) Curvas de polarização e (b) PC e Icorr.....	49
Figura 2.18- Curvas de polarização anódica: (a) Liga 1-PH 1,5 e (b) Liga 2-PH 2.....	50
Figura 2.19- Curvas de varredura potencial de Fe-25Cr, Fe e Cr em NaOH 0,1M.....	51
Figura 2.20- (a) Interface eletrodo-eletrólito, (b) circuito equivalente.....	52
Figura 2.21- Impedância eletroquímica em NaOH 14M a 20° C: (a) Ferro puro (-760mV), Ferro puro (-200mV), (c) Ferro fundido branco (-780mV) e (d) (-200mV). ....	53

Figura 2.22- Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço L8013Cr em PH=7,0: (a) Diagrama de Nyquist e (b) Simulação.....	54
Figura 3.1-Representação esquemática das etapas do processo de soldagem das amostras do rotor da bomba.....	57
Figura 3.2-Configuração dos equipamentos utilizados no experimento: 1 - Fonte de soldagem; 2 - Alimentador de arame; 3 – Misturador de arame; 4 - Gases de Proteção; 5 - Tocha de Soldagem; 6 – Amostra e 7 – Aterramento .....	58
Figura 3.3-Esquema de cortes das amostras para execução dos ensaios.....	59
Figura 3.4- Esquematização dos cortes dos corpos de prova para os ensaios eletroquímicos, medida em mm. ....	62
Figura 3.5-Modelo do eletrodo de trabalho. ....	62
Figura 3.6-Desenho esquemático da célula eletroquímica. ....	63
Figura 3.7-Desenho esquemático dos ensaios eletroquímicos. ....	64
Figura 4.1-Amostra do rotor soldada com o arame 307L.....	66
Figura 4.2-Amostra do rotor soldado com arame HMn. ....	66
Figura 4.3-Valores médios de diluição das amostras obtidas....	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
Figura 4.4-Metalografia da amostra de ferro fundido alto cromo (MB). <b>Erro! Marcador não definido.</b>	
Figura 4.5-Ferro fundido branco alto cromo (MB) 100X, 500X e 1000X.....	70
Figura 4.6-Metalografias: (a) amostra 307L, (b) AWS E307-16 e (c) AWS E307-16. ....	71
Figura 4.7-Metalografias: (a) amostra Fe-Cr-Ni-Mn, (b-c) CP-A FeCrC+Nb(1). ....	72
Figura 4.8- Metalografias 1000X: (a) MB, (b) Fe-Cr-Ni-Mn e (c)307L.....	73
Figura 4.9- -Imagens 1KX obtidas via MEV das amostras MB, 307L, Fe-Cr-Ni-Mn (a), (b)e (c) imagens obtidas por SE. (d), (e) e (f) imagens obtidas por BSE.....	75
Figura 4.10-Imagens 4KX obtidas via MEV das amostras 307L e Fe-Cr-Ni-Mn. (a)e (b) imagens obtidas por SE. (c) e (d) imagens obtidas por BSE.....	76
Figura 4.11-Imagens da amostra MB. (a) imagem BSE, (b) imagem com mapeamento por EDS, (c) resultado médio dos elementos da liga e (d) mapas dos elementos obtidos por EDS mostrando os carbonetos de cromo e os elementos da matriz. ....	77
Figura 4.12- Imagens da amostra 307L. (a) imagem BSE, (b) imagem com mapeamento por EDS, (c) resultado médio dos elementos da liga e (d) mapas dos elementos obtidos por EDS mostrando os carbonetos de cromo e os elementos da matriz.....	78

Figura 4.13-Imagens da amostra Fe-Cr-Ni-Mn. (a) imagem BSE, (b) imagem com mapeamento por EDS, (c) resultado médio dos elementos da liga e (d) mapas dos elementos obtidos por EDS mostrando os carbonetos de cromo e os elementos da matriz. ....	79
Figura 4.14- Difratomogramas das amostras 307 L, Fe-Cr-Ni-Mn e MB, para efeito de comparação entre as fases estruturais presentes na estrutura cristalina das três amostras. A região angular medida é $2\theta = 40-130^\circ$ . ....	83
Figura 4.15- Difratomogramas das amostras 307 L, Fe-Cr-Ni-Mn e MB, para uma comparação mais detalhadas entre as fases estruturais presentes nas três amostras, na região angular de $2\theta = 40-70^\circ$ . ....	84
Figura 4.16 Potencial de Corrosão das amostras MB, 307L e Fe-Cr-Ni-Mn. ....	85
Figura 4.17- Polarização Eletroquímica das amostras MB, 307L e Fe-Cr-Ni-Mn. ....	87
Figura 4.18-Diagramas de impedância eletroquímica: (a) Nyquist e Simulações (b) circuito equivalente. ....	90
Figura 4.19- Relação dos carbonetos e %Ni nas amostras MB, 307L e Fe-Cr-Ni-Mn. ....	92
Figura 4.20- Espectro Raman da amostra MB na região espectral de $60-1800\text{ cm}^{-1}$ . Logo abaixo desta figura, é mostrada uma imagem da superfície onde foi feita a medida do espectro Raman da amostra MB. ....	95
Figura 4.21- Espectro Raman da amostra 307L na região espectral de $60-1200\text{ cm}^{-1}$ . Logo abaixo desta figura, são mostradas imagens de regiões da amostra 307L onde o espectro Raman medido. ....	96
Figura 4.22- Espectro Raman da liga Fe-Cr-Ni-Mn na região espectral de $60-1500\text{ cm}^{-1}$ . ....	97
Figura 4.23- Metalografias do ensaio de perda de massa, amostra (MB+307L) 200X- MB: (a) 0h, (b) 72h, (c) 144h e (d) 216h; ZTA: (e) 0h, (f) 72h, (g) 144h e (h) 216h; ZF: (i) 0h, (j) 72h, (l) 144h e (m) 216h. ....	100
Figura 4.24 Metalografias do ensaio de perda de massa, amostra (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn) 200X- MB: (a) 0h, (b) 72h, (c) 144h e (d) 216h; ZTA: (e) 0h, (f) 72h, (g) 144h e (h) 216h; ZF: (i) 0h, (j) 72h, (l) 144h e (m) 216h. ....	102
Figura 4.25- Imagens 3KX obtidas via MEV da amostra (MB+307L) - MB: (a) 0h, (b) 72h, (c) 144h. ....	104
Figura 4.26- Imagens 3KX obtidas via MEV da amostra (MB+307L) - ZTA: (a) 0h, (b) 72h, (c) 144h; ZF: (d) 0h, (e) 72h, (f) 144h. ....	106
Figura 4.27- Imagens 3KX obtidas via MEV e EDS da amostra (MB+307L) – 216 h: (a) MB, (b) ZTA, (c) ZF. ....	108

- Figura 4.28- Imagens da amostra ZTA da solda 1 (MB+ 307L). (a) imagem com mapeamento por EDS, (b) resultado médio dos elementos da solda e (c) mapas dos elementos obtidos por EDS mostrando comportamento dos elementos químicos após 216h de imersão. .... 109
- Figura 4.29- Imagens da amostra ZF da solda 1 (MB+ 307L). (a) imagem com mapeamento por EDS, (b) resultado médio dos elementos da solda e (c) mapas dos elementos obtidos por EDS mostrando comportamento dos elementos químicos após 216h de imersão. .... 110
- Figura 4.30- Imagens 3KX obtidas via MEV da amostra (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn) - ZTA: (a) 0h, (b) 72h, (c) 144h; ZF: (d) 0h, (e) 72h, (f) 144h. .... 111
- Figura 4.31- Imagens 3KX obtidas via MEV/EDS da amostra (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn) 216 h: (a) MB, (b) ZTA, (c)ZF. .... 113
- Figura 4.32- Imagens da amostra ZTA da solda 1 (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn). (a) imagem com mapeamento por EDS, (b) resultado médio dos elementos da solda e (c) mapas dos elementos obtidos por EDS mostrando comportamento dos elementos químicos após 216h de imersão.  
114
- Figura 4.33- Imagens da amostra ZF da solda 1 (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn). (a) imagem com mapeamento por EDS, (b) resultado médio dos elementos da solda e (c) mapas dos elementos obtidos por EDS mostrando comportamento dos elementos químicos após 216h de imersão.  
115

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Composição química das ligas de ferro fundido branco .....	22
Tabela 3.1- Composição Química das ligas metálicas estudadas.....	56
Tabela 3.2- Pacote operacional de soldagem utilizado.....	56
Tabela 4.1- Valores médios de diluição e desvio padrão. ....	68
Tabela 4.2- Composição química média dos arames 307L, do aço ao Mn e o metal de base, em peso (%). ....	68
Tabela 4.3- % de carbonetos e matriz nos CPs. ....	74
Tabela 4.4- Níquel na matriz dos CPs. ....	74
Tabela 4.5- Resultado da análise por EDS do espectro da amostra MB marcados na Figura 4.11.	79
Tabela 4.6- Resultado da análise por EDS do espectro da amostra 307L marcados na Figura 4.12.	80
Tabela 4.7- Resultado da análise por EDS do espectro da amostra Fe-Cr-Ni-Mn marcados na Figura 4.13.....	81
Tabela 4.8- Polarização das amostras (MB, 307L e HMn) em NaOH 30%.....	89
Tabela 4.9- Resistência do Material (ohm). ....	90
Tabela 4.10- Relação entre a razão Cr/C e a taxa de corrosão. ....	91
Tabela 4.11- Resultados obtidos através do ensaio por imersão. ....	103
Tabela 4.12- Resultados das análises por EDS das regiões da amostra (MB+307L) apresentada na figura 4.25.....	105
Tabela 4.13- Resultados das análises por EDS das regiões da amostra (MB+307L) apresentada na figura 4.26.....	106
Tabela 4.14- Resultados das análises por EDS das regiões da amostra (MB+307L) apresentada na figura 4.27.....	108
Tabela 4.15- Resultados das análises por EDS das regiões da amostra (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn) apresentada na figura 4.30.....	112
Tabela 4.16- Resultados das análises por EDS das regiões da amostra (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn) apresentada na figura 4.31.....	113

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	15
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	15
1.2	OBJETIVOS.....	17
1.2.1	<i>Objetivo geral:</i> .....	17
1.2.2	<i>Objetivos específicos:</i> .....	17
1.3	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO .....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA .....	19
2.1	FERROS FUNDIDOS.....	19
2.2	FERROS FUNDIDOS BRANCOS .....	21
2.3	FERRO FUNDIDO BRANCO ALTO CROMO .....	22
2.4	ABRASÃO-CORROSÃO .....	26
2.5	CORROSÃO .....	27
2.6	CORROSÃO DO FERRO FUNDIDO .....	31
2.7	CORROSÃO DO FERRO FUNDIDO BRANCO ALTO CROMO.....	32
2.8	CORROSÃO EM JUNTAS SOLDADAS .....	38
2.9	ENSAIOS QUÍMICOS .....	41
2.10	POTENCIAL DE CORROSÃO .....	42
2.11	POLARIZAÇÃO.....	43
2.12	IMPEDÂNCIA .....	51
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	55
3.1	CONDIÇÕES INICIAIS.....	55
3.2	SOLDAGEM DAS PEÇAS TESTE .....	55
3.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	58
3.4	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA.....	59
3.5	MICROSCOPIA ÓTICA (MO) .....	59
3.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	59
3.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	60
3.8	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	60
3.9	ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	64
3.10	PERDA DE MASSA .....	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	66
4.1	QUALIDADE SUPERFICIAL .....	66
4.2	VALORES DE DILUIÇÃO.....	67
4.3	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA.....	68

4.4	AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	69
4.4.1	<i>Microscopia ótica (MO)</i> .....	69
4.4.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	75
4.4.3	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	82
4.4.4	<i>Ensaio Eletroquímico</i> .....	85
4.4.5	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	93
4.4.6	<i>Perda de Massa</i> .....	97
5	Conclusão .....	116



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações gerais

O alumínio é o metal não ferroso mais consumido no mundo por suas ótimas características físico-químicas (GARCIA, 2012). Para a produção do alumínio primário em larga escala é utilizado o processo Bayer, método utilizado em mais de 97% das 270 milhões de toneladas de bauxita processada anualmente em escala global (BORN, 2017).

O processo Bayer, que foi desenvolvido e patenteado no século XIX pelo químico soviético Karl Josef Bayer (CUNHA, 2015; SANTOS, 2019; ROSÁRIO, 2013), continua sendo utilizado sem grandes modificações do processo original nas plantas de beneficiamento da bauxita, sendo organizado e dividido em quatro etapas: digestão, clarificação, precipitação e calcinação.

Na moagem, primeira etapa do processo do processo Bayer, o minério (que já passou pela britagem) é misturado com uma solução de soda cáustica (NaOH), formando uma pasta com alta concentração de sólidos (polpa de bauxita), que passa por todas as etapas da digestão (moinho, digestores e flash tanques) onde acontece a separação das impurezas, diminuição dos teores de silicato e a obtenção do aluminato de sódio, que por sua vez em precipitadores obtém-se a alumina hidratada que posteriormente nos calcinadores transforma-se em alumina.

Um grande cuidado dentro da indústria de beneficiamento da bauxita é a introdução de equipamentos e tubulações constituídos de matérias mais resistentes a todo o processo. Um dos materiais escolhidos é o ferro fundido branco alto cromo, este material é utilizado principalmente para retardar o processo de desgaste e corrosão das peças ao longo do processo de digestão: pela quantidade de sílica presente, concentração de NaOH e condições de temperatura, pressão e arraste (OLIVEIRA, 2015).

As ligas de ferro fundido branco com alto teor de Cr, composição variando de 2 a 4% em peso C e 20 a 40% em peso de Cr com adição de Ni e Mo são normalmente usadas em ambientes erosivos-corrosivos em aplicações de mineração, como bombas de polpa, moinhos de bolas industriais e rolos metalúrgicos (SUN ET AL, 2022). Variantes de cromo mais alto (até 40% em peso) são usadas por fabricantes de componentes que exigem maior resistência à corrosão (COJOCARI ET AL, 2019). A alta fração de níquel e cromo na matriz austenítica proporciona excelente resistência à corrosão (DAWSON E CONTROLLING, 2001), entretanto o níquel é geralmente prejudicial à resistência ao desgaste devido à supressão da formação de martensita. A maior resistência ao desgaste abrasivo é alcançada pela alta fração volumétrica dos carbonetos eutéticos  $M_{23}C_6$  e  $M_7C_3$  (M representa Fe e Cr) (BARROS E LEHFED, 2000), onde as frações de volume são geralmente de 30 a 40%, dependendo da razão Cr/C. Os

carbonetos  $M_7C_3$ , devido à sua alta dureza, são mais eficazes em resistir a partículas abrasivas e exibir o melhor desempenho em termos de comportamento de desgaste erosivo, por outro lado apresentam difícil usinabilidade, o que torna muito difícil a recuperação de um equipamento de alto Cr, que na maioria das vezes tem como destino a sucata (FARAH, 1997).

Nas indústrias de alumina, as peças de FFBA-Cr encontram-se em pontos estratégicos na linha de produção: Carretel de alimentação do flash tanque, bomba Blow Off, curvas do moinho, Tê de alimentação do flash tanque, entre outros. Além dos altos custos dessas peças (girando em torno de R\$ 1.421.924,09 semestral), existe a perda de produção pela parada da linha quando um destes equipamentos quebra. A substituição da peça toma algumas horas de operação, reduzindo a produção da alumina e gerando o descarte da peça quebrada, já que não pode ser recuperada. Reduzir custos sem alterar padrões de qualidade e propriedades dos materiais, em uma economia que se apresenta gradativamente tão globalizada, é um dos principais desafios enfrentados pela indústria, para manter a competitividade no mercado (NETO, 2017).

Estudos sobre a resistência do ferro fundido ao desgaste abrasivo apresentam um número considerável de pesquisas, o que não acontece com a resistência a corrosão que apresenta um baixo número de referências (BOUZEK, 1999; NEVILLE, 2006; COSTA ET AL., 2015; KAWALEC, 2015; FERREIRA, 2015; MAIMUTHU, 2016; SENA, 2019; SILVA, 2020; FERREIRA, 2022; OCHOA, 2022). Com relação as pesquisas sobre corrosão de FFBA-Cr em meio alcalino, elas são ainda mais escassas e indicam algumas divergências em seus resultados, todavia, as pesquisas consultadas convergem ao aumento da resistência a corrosão, relacionando essa melhoria a composição química e microestrutura do material (WEI, 2007; MCLEOD, 2013; AZIZ, 2015).

Em termos de manutenção para os equipamentos fabricados com base em FFBA-Cr, a soldagem ao arco elétrico mostra-se como alternativa de recuperação de peças e componentes desgastados, aplicados como junta soldada ou revestimento (MCLEOD, 2012; EL-AZIZ, 2015; MENDEZ, 2014). O revestimento de materiais dissimilares (cupões de aço-C pulverizado pelo Fe) pelo processo SMAW vêm sendo utilizado na recuperação de carcaças de bombas centrífugas, feitas de ferro fundido cinzento, sendo testado quanto à resistência ao desgaste e à corrosão, os resultados mostraram-se promissores (BUCHANAN, 2008). Apesar de ainda existirem grandes dificuldades no processo de soldagem, (SADEGHI, 2017; METLITSKII, 2008; POURANVARI, 2010), diferentes pesquisas estão sendo realizadas para melhorias do processo de deposição, (Patente BR 102019014400-9).

Nesse contexto, este trabalho surge com a proposta de analisar a resistência à corrosão de uniões de FFBA-Cr, soldadas com a metodologia desenvolvida na patente BR 102019014400-9 utilizando dois metais de adição diferentes. As amostras analisadas são FFBA-Cr (MB), solda 1 (307L) e solda 2 (Fe-Cr-Ni-Mn) através de técnicas como microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva (EDS), Difração de RX, ensaios eletroquímicos de potencial de corrosão (Ecorr), polarização e impedância, Espectroscopia Raman e perda de massa.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo geral:**

Avaliar resistência a corrosão, em meio alcalino (PH=14), do ferro fundido branco alto cromo soldado por: GMAW e FCAW utilizando como metais de adição o ER307L e o HMn, respectivamente.

### **1.2.2 Objetivos específicos:**

- Verificar as características químicas e microestruturais dos metais de adição e as semelhanças com o material base (FFB-Cr), através dos ensaios de espectrometria de emissão óptica e avaliar a influência dessa morfologia na resistência a corrosão das amostras
- Observar a distribuição dos carbonetos ao longo das matrizes dos metais de adição e as semelhanças com o material base (FFB-Cr), através dos ensaios de: microscopia óptica e microscopia eletrônica. MEV e EDS.
- Analisar a resistência à corrosão das amostras; MB, 307L e Fe-Cr-Ni-Mn em meio NaOH 30%, utilizando técnicas eletroquímicas de potencial de corrosão, polarização e impedância.
- Obter o comportamento de passivação das amostras MB, 307L e Fe-Cr-Ni-Mn, através de espectrometria Raman
- Observar o desenvolvimento da corrosão nas juntas soldadas (MB+307L) e (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn), através dos ensaios de perda de massa.

### **1.3 Organização do trabalho**

O trabalho apresenta uma organização lógica com os assuntos e descrições necessárias para o entendimento da motivação, objetivos e processos desenvolvidos nesta pesquisa. Após a parte introdutória com uma breve descrição do tema central passamos para o estudo da arte (capítulo 2), onde são abordados assuntos relacionados aos materiais estudados e ao processo de corrosão dando ênfases a corrosão em ferro fundido alto cromo, além de explicar as técnicas eletroquímicas utilizadas nos ensaios de corrosão dos materiais. No capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais: condições iniciais, elaboração dos corpos de prova, microscópio eletrônico de varredura, EDS e ensaio de potencial eletroquímico, polarização e impedância realizados para a análise dos CP's, além da descrição dos equipamentos e o passo a passo do tratamento antes e após cada experimento, seguidamente (capítulo 4) os resultados são apresentados e discutidos apoiados em referências bibliográficas atuais. Resultados de microscopia ótica e MEV, assim como a análise de EDS e DRX para a verificação da organização microestrutural dos materiais estudados, seguido dos resultados de potencial de corrosão, polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica, que indicam o grau sensibilidade a corrosão dos materiais e o cálculo das taxas de elementos importantes à resistência dos materiais, além da espectroscopia Raman para verificar a formação de óxidos na superfície e perda de massa para entender o comportamento corrosivo das juntas soldadas. O Capítulo 5 apresenta as conclusões derivadas dos estudos realizados e no Capítulo 6 são apresentadas as propostas de futuros trabalhos nessa linha de pesquisa. No Capítulo 7 são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

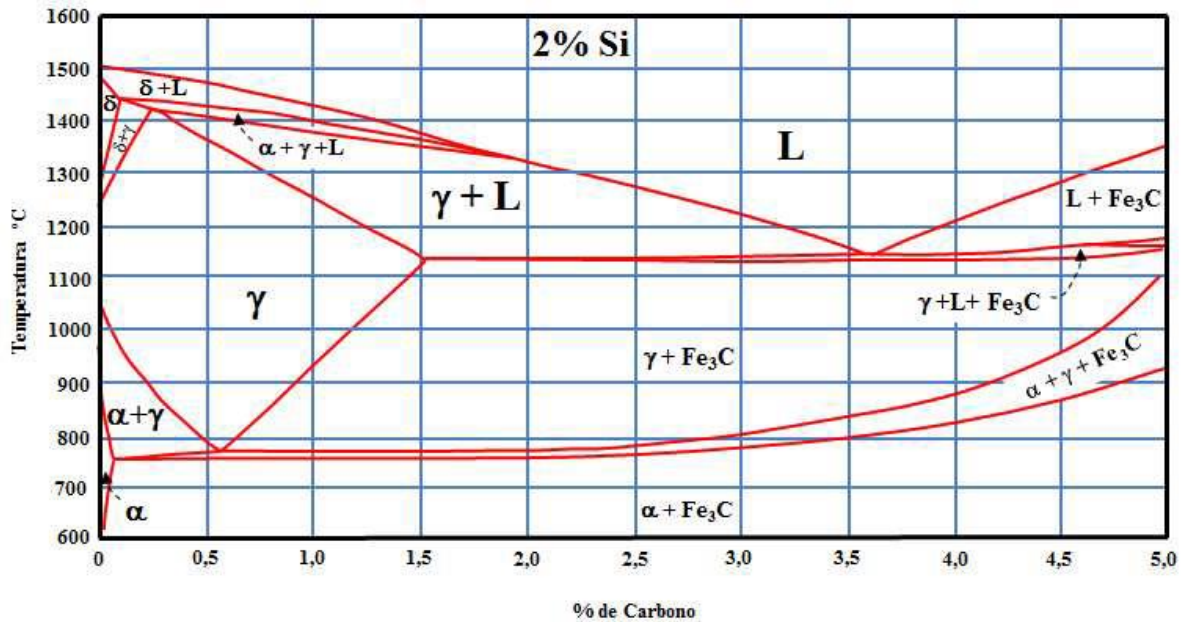
### 2.1 Ferros fundidos

O termo ferro fundido abrange uma grande família de ligas ferrosas, dentre os quais três são as principais: branco, cinzento e nodular. Essas ligas possuem entre suas características básicas a seguinte composição: 2% de carbono e 1% ou mais de silício além de Mn, S e P (HALEEM, JABAR, MOHAMMED, 2012).

Devido suas propriedades únicas de durabilidade, resistência a abração e corrosão, são utilizados com diversos propósitos, desde a construção de tubulações e tanques até a utilização na construção civil e indústria automobilística (FORLUTAM 2015). A popularidade do ferro fundido ocorre devido à capacidade de obtenção de formas complexas, a custos relativamente baixos e uma gama de propriedades que podem ser controladas quer pela sua composição quanto pela taxa de resfriamento (HALEEM, JABAR, MOHAMMED, 2012).

Uma característica muito importante neste tipo de material é sua composição química. Elementos como silício, cobre e níquel, ampliam o intervalo de solidificação, proporcionando maior facilidade de a liga solidificar-se segundo o sistema estável. Estes elementos que ampliam o intervalo de solidificação denominam-se elementos grafitizante e os elementos cromo, manganês e molibdênio que tem efeitos contrários, denominam-se elementos formadores de carbonetos (ROSARIO, 2012). Além disso o acréscimo de manganês, por exemplo, atua como estabilizador da cementita ( $Fe_3C$ ), contrabalançando o efeito do silício assim como elemento dessulfuraste (MARQUES, 2018). Já o fósforo, além de agir como estabilizador de  $Fe_3C$ , reage com o ferro formando o fosfeto de ferro, o qual possui aparência branca e perfurada (BERNS, 2008).

Figura 2.1-Diagrama Ferro-Carbono-Silício



Fonte: Rosario, 2012.

Os ferros fundidos são ligas do sistema Fe-C-Si que se caracterizam por apresentarem eutético: estável e metaestável, que transformam o material líquido em: austenita- grafita ou austenita- cementita, respectivamente (ROSARIO, 2012). Na Figura 2.1 é possível verificar a reação eutética durante a solidificação do material, além da influência das variáveis: composição química, taxa de arrefecimento e do potencial de nucleação do líquido. Essas transformações originam os diferentes tipos de ferro fundido (BERNS,2008).

A taxa de resfriamento é uma variável que influencia diretamente a configuração microestrutural, do material, estando diretamente ligado a velocidade de solidificação. Está por sua vez é descrita e estudada de forma simplificada pelo diagrama Fe-C em condições de equilíbrio (SILVA, MAGNABORO, ABEL, 2019), conforme explicado acima.

As excelentes propriedades mecânicas, associadas abaixo custo na produção dos ferros fundidos, elegem esse material à várias aplicações industriais de diversos setores. Está elevando demanda no mercado mundial, impulsionou a evolução tecnológica dos processos de obtenção do mesmo, a fim de reduzir seus custos de produção e conseqüentemente o seu preço. Isso torna o estudo da ciência desse material de extrema importância para otimização de processos e desenvolvimento de novas aplicações, principalmente para os ferros fundidos cinzento e branco que se destacam por suas especificidades e utilidades (SOUSA, 2017).

Os ferros fundidos cinzentos, apresentam teores de carbono que variam acima de 2,5 % e 4,0% e silício de 1,0% a 3,0%, com grafitas na forma de veios (lamelas) ou nódulos (esferas) (CALLISTER, 2014). Uma das características mais marcantes desse material é a superfície cinza da fratura derivada da grafita exposta. Outras propriedades marcantes são: baixo ponto de fusão, usinabilidade excelente, resistência ao desgaste, excelente capacidade de amortecimento de vibrações e além do baixo custo (SMITH, HASHEMI, 2012).

O ferro fundido branco, por sua vez, se forma quando parte do carbono da liga fundida é transformado em carboneto de ferro em vez de grafita, pós solidificação. Sua composição química de 2,5-3,0%C e 0,5-1,5% Si e microestrutura com grandes quantidades de carbonetos de ferro em uma matriz perlítica composta, favorecem sua excelente resistência ao desgaste e à abrasão (SMITH, HASHEMI, 2012).

## **2.2 Ferros fundidos brancos**

Estruturalmente o ferro fundido branco (FFB) é uma liga Fe-C-Si que sofre reação eutética durante a solidificação, seguindo a versão metaestável do diagrama de fases, originando desta forma uma microestrutura de carbonetos ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) e um eutético formado por austenita e cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), ou ledeburita. Para que isso aconteça é necessário baixo teor de C e Si, além de maior velocidade de resfriamento, inibindo a formação de grafita e favorecendo a formação de FFB (SENAI, 2015).

Um ferro fundido é dito branco quando a fratura da peça é de aspecto claro, esbranquiçado, isso acontece devido à alta quantidade de cementita (NOVELLI, 2004). Outras características que definem o material são: a utilização de Cr entre 12 e 35%, resistência a corrosão e abrasão e oxidação em altas temperaturas (CHIAVERINI, 2008).

As características gerais deste material os definem como um material duro e frágil, também, utilizados em aplicações que exijam resistência ao desgaste. A norma ASTM A532 caracteriza os ferros fundidos brancos de acordo com suas concentrações de Cr, Ni e Mo, de forma a assegurar elevada resistência ao desgaste abrasivo em aplicações como moagem, trituração e transporte de materiais. A Tabela 1, mostra que os FFB estão organizados em três categorias por composição química: classe I (Ni-Cr ou Ni-Hard), classe II (Cr-Mo) e classe III (alto Cr), segunda a norma ASTM A532 (SANTOS, 2017).

Tabela 2.1-Composição química das ligas de ferro fundido branco

Classe	Tipo	Designação	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	Cu	P	S
I	A	NiCrHC	2,8-3,6	≥ 2,0	≥ 0,8	3,3-5,0	1,4-4,0	≥ 1,0	-	≥ 0,3	≥ 0,1
I	B	NiCrLC	2,4-3,0	≥ 2,0	≥ 0,8	3,3-5,0	1,4-4,0	≥ 1,0	-	≥ 0,3	≥ 0,1
I	C	NiCrGB	2,5-3,7	≥ 2,0	≥ 0,8	≥ 4,0	1,0-2,5	≥ 1,0	-	≥ 0,3	≥ 0,1
I	D	NiSiCr	2,5-3,6	≥ 2,0	≥ 2,0	4,5-7,0	7,0-11,0	≥ 1,5	-	≥ 0,1	≥ 0,1
II	A	12%Cr	2,0-3,3	≥ 2,0	≥ 1,5	≥ 2,5	11,0-14,0	≥ 3,0	≥ 1,2	≥ 0,1	-
II	B	15%CrMo	2,0-3,3	≥ 2,0	≥ 1,5	≥ 2,5	14,0-18,0	≥ 3,0	≥ 1,2	≥ 0,1	-
II	D	20%CrMo	2,0-3,3	≥ 2,0	1,0-2,2	≥ 2,5	18,0-23,0	≥ 3,0	≥ 1,2	≥ 0,1	-
III	A	25%Cr	2,0-3,3	≥ 2,0	≥ 1,5	≥ 2,5	23,0-28,0	≥ 3,0	≥ 1,2	≥ 0,1	-

Fonte: Adaptado de ASTM A532 (1999)

Outros elementos podem ser incluídos com objetivo de atingir propriedades mecânicas específicas, entre os mais comuns estão: Níquel (Ni), manganês (Mn), molibdênio (Mn) e cobre (Cu), com a finalidade de suprimem a formação da perlita, além do boro (B), titânio (Ti), vanádio (V) e tungstênio (W) que são adicionados para melhorar a dureza do material (NELSON, 2010).

A desestabilização da austenita do ferro fundido branco alto cromo (FFB-Cr) é realizada em temperaturas entre 950 °C e 1100°C (NETO 2021). O autor deixa claro que é neste intervalo que ocorre a precipitação de carbonetos secundários no estado sólido, com uma consequente redução nos teores de carbono e elementos de liga formadores de carbonetos (cromo, manganês e molibdênio) na matriz austenítica e que após esse primeiro processo é importante aplicar o tratamento térmico de revenimento simples ou duplo para transformar o máximo possível da austenita retida.

### 2.3 Ferro fundido branco alto cromo

O FFB-Cr é uma classe de material caracterizado por percentual de cromo (Cr) superior a 23%. Esse valor é considerado alto, mas necessário para a formação de carbonetos e dissolução da matriz metálica que resulta em uma elevada temperabilidade (SANTOS, 2017).

Conforme explicado acima os FFB-Cr apresentam uma mistura de matriz e carbonetos em sua estrutura (NETO 2021). Essa conformação confere ao material elevada dureza (normalmente entre 13000 e 1800 HV0,05), além de resistência a abração e corrosão, por estes motivos são amplamente utilizados nas indústrias, principalmente de mineração (MELO, 2018).

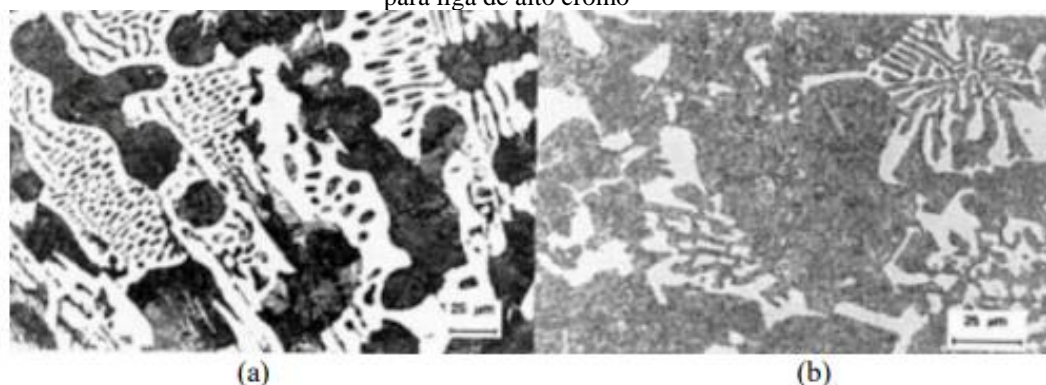


Segundo Melo (2018) a alta resistência ao desgaste do FFB-Cr é propiciado, principalmente, pela presença de carbonetos primários e/ou eutéticos do tipo  $(Fe, Cr)_7C_3$  numa matriz predominantemente austenítica ou martensítica em proporções que variam com a relação Cr/C.

A relação Cr e C é um fator decisivo na obtenção da microestrutura dos FFB-Cr, influenciando no tipo de matriz e no tipo, forma, quantidade e distribuição dos carbonetos produzidos, e conseqüentemente nas propriedades como dureza, resistência ao desgaste e tenacidade. Outra importante informação é a fração volumétrica dos carbonetos, que nesta configuração possui o C exercendo um efeito muito mais pronunciado no aumento da fração de carbonetos, enquanto o Cr é mais decisivo na determinação do tipo de carboneto (REGÔ, 2021 p.31).

Conforme citado acima os percentuais de Cr e C influenciam diretamente na organização microestrutural das ligas de FFB-Cr, onde o aumento ou a diminuição desses componentes define o tipo de carbonetos que serão formados nesse material (SANTOS, 2017). O autor deixa claro que a morfologia entre os compostos eutéticos para ligas de baixo cromo ( $M_3C$ ) e alto cromo ( $M_7C_3$ ) são bem marcantes e únicas em seus processos. Na Figura 2.2, abaixo, é observado claramente as diferenças microestruturas entre os carbonetos primários  $M_3C$  e  $M_7C_3$ .

Figura 2.2- (a) Morfologia do composto eutético para liga de baixo cromo. (b) Morfologia do composto eutético para liga de alto cromo



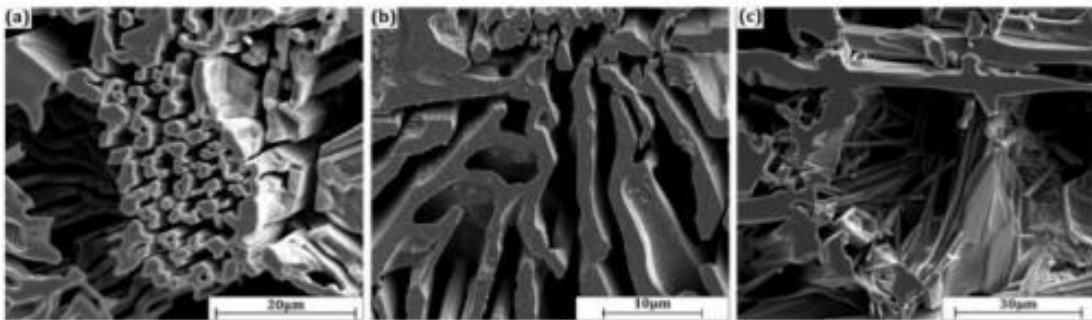
**Fonte:** Santos (2017)

De acordo com CUILLOS (2013, p.2), na liga de baixo cromo há presença de um composto eutético de aspectos ledeburítico com eutético constituído por  $M_3C$  contínuo (fase clara) e fase metálica (glóbulos escuros), já para os FFB-Cr a morfologia apresenta-se com

carbonetos  $M_7C$  (fase clara), dispersos em uma matriz metálica (fase escura). Essas diferenças morfológicas dos eutéticos tem origem nos distintos mecanismos de crescimentos enfrentados por cada material no sistema de fases Fe-Cr-C.

Com relação ao crescimento e configuração morfologia dos carbonetos  $M_7C_3$  tem-se que estes formam carbonetos em forma de bastonetes hexagonais no centro (padrão de roseta), morfologia dos carbonetos em forma de lâminas e heterogeneidade na nucleação, Figura 2.3, (MUCKLICH, 2020).

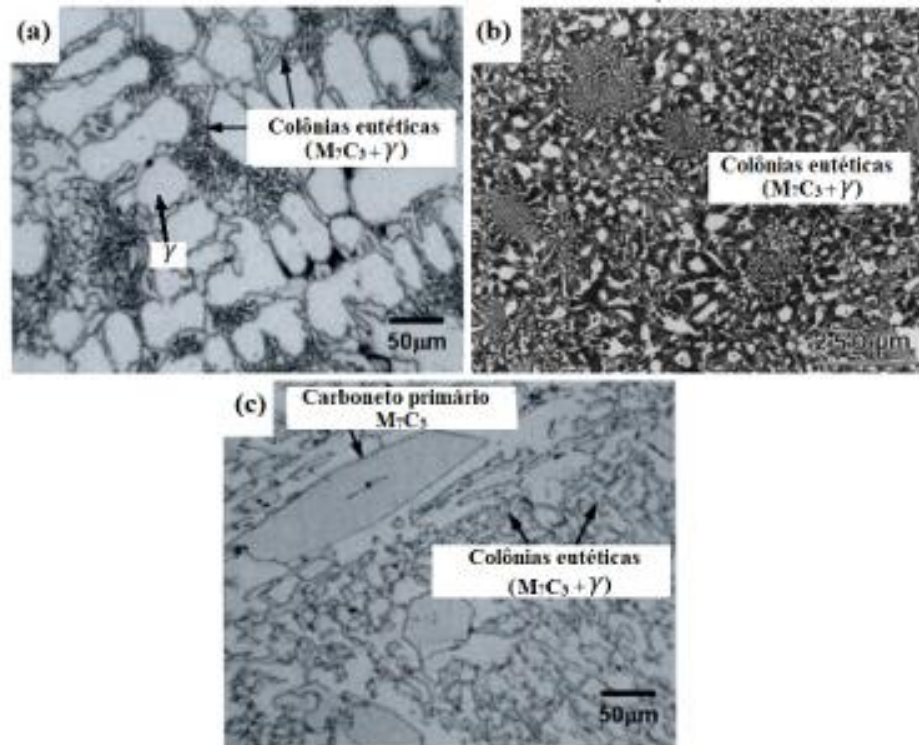
Figura 2.3- Carbonetos eutéticos  $M_7C_3$ : (a) Carbonetos em forma de bastonetes hexágonos, (b) Carbonetos em forma de lâmina e (c) Heterogeneidade na nucleação.



Fonte: Mucklich, 2020.

Conforme citado acima o diagrama de fases (Fe-Cr-C) descreve e explica os diferentes mecanismos de composição dos FFB-Cr, que podem apresentar as seguintes microestruturas: hipoeutéticas, eutéticas e hipereutéticas, juntamente com uma matriz austenítica (preta) e os carbonetos primários/eutéticos (branco) (MELO, 2018). De acordo com o autor as ligas hipoeutéticas apresentam, no estado fundido, dendritas de austenita ( $\gamma$ ) e colônias eutéticas que são formadas por  $M_7C_3$  e austenita (Figura 2.4a), ligas eutéticas apresentam colônias eutéticas, constituídas de  $M_7C_3 + \gamma$  e as composições que se aproximam da eutética tem poucas ou nenhuma região dendríticas (Figura 2.4b). e ligas hipereutéticas apresentam grandes carbonetos primários hexagonais alongados (branco) envolvidos por carbonetos eutéticos ( $M_7C_3$ ) e austenita ( $\gamma$ ) eutético (Figura 2.4).

Figura 2.4- Ferro Fundido Branco: (a) Hipoeutético, (b) Eutético e (c) Hipereutético.



Fonte: Regô, 2021.

A influência do Cr e C é muito significativa no processo de obtenção do FFB-Cr, por exemplo, combinados esses dois elementos tem-se um aumento na temperabilidade do material, que se eleva a medida em que a relação Cr/C aumenta. O efeito do aumento desta relação se deve ao aumento da quantidade de cromo em solução e se faz sentir tanto nas transformações isotérmicas quanto no resfriamento contínuo (REGATTIERI, 2006).

O desempenho dos FFB-Cr em aplicações abrasivas depende fortemente da quantidade e morfologia dos carbonetos  $M_7C_3$ , das propriedades da matriz, bem como da formação dos carbonetos secundários, que são originados durante um tratamento térmico com dois objetivos principais: a precipitação de carbonetos secundários e a transformação da matriz austenítica primária em outras fases, sendo a mais desejada a martensítica.

Santos (2017, p.18) indica que durante o resfriamento de uma liga de ferro fundido branco a partir da temperatura eutética até a temperatura ambiente ocorre a precipitação de carbonetos secundários.

Durante o resfriamento de uma liga de ferro fundido branco a partir da temperatura eutética até a temperatura ambiente ocorre a precipitação de carbonetos secundários [...]. Verifica-se que, durante o resfriamento, a solubilidade do carbono na austenita vai sendo reduzida gradativamente. Com isso conclui-se que, ao longo do resfriamento, ocorre uma redução do teor de carbono na austenita o que,

consequentemente, propicia a precipitação, no estado sólido, de carbonetos de ferro e cromo (do tipo  $M_7C_3$ , denominados de carbonetos secundários) no interior da fase metálica, bem como um aumento das temperaturas.

Segundo Neto (2021, p. 12) "A desestabilização da austenita do FFB-Cr é realizada em temperaturas entre 950 °C e 1100°C". O autor deixa claro que é neste intervalo que ocorre a precipitação de carbonetos secundários no estado sólido, com uma consequente redução nos teores de carbono e elementos de liga formadores de carbonetos (cromo, manganês e molibdênio) na matriz austenítica e que após esse primeiro processo é importante aplicar o tratamento térmico de revenimento simples ou duplo para transformar o máximo possível da austenita retida. É importante destacar que todos os processos utilizados para garantir a resistência do material, também contribuem para características não positivas do FFB-Cr, como, por exemplo, baixa tenacidade, baixa usinabilidade e não soldagem do mesmo.

#### **2.4 Abrasão-Corrosão**

A resistência ao desgaste abrasivo não é uma propriedade intrínseca de um material, ela depende do tribossistema de desgaste (ZUM-GAHR, 1980). Segundo o mesmo autor, a abrasão é um tipo de desgaste que ocorre sob o movimento relativo entre um corpo duro e uma superfície mais mole do material. No processo abrasivo, o corpo duro pode ser fraturado e a superfície mais mole pode ser trincada e/ou deformada e o material será removido da superfície, resultando em mensurável perda de volume (FARAH, 1997).

O processo abrasivo pode também ser caracterizada pelo tipo de contato: desgastes a dois e a três corpos, onde os meios geralmente são abertos (livres) ou fechados (forçados), (TYLCZAK, 1992).

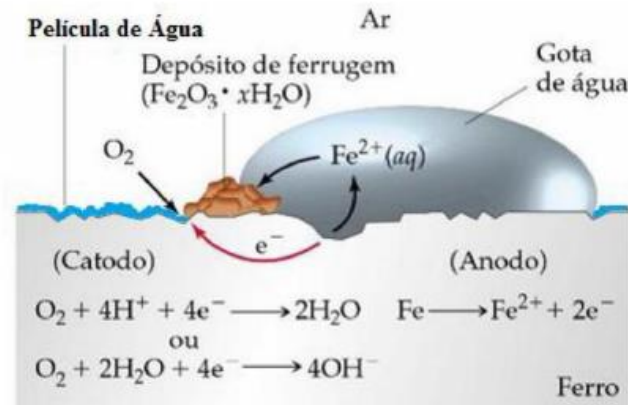
Sendo observados nos processos analisados ataques corrosivos e abrasivos, o ideal seria a verificação desses fenômenos de forma combinada tendo em vista a total cooperação (mecânica e química) dos dois processos na fragilização do material estudado. O efeito sinérgico entre abrasão e corrosão pode levar a um desgaste mais severo (ZUCOLOTTO, 2016). O valor do somatório da perda de material devido a corrosão unicamente e abrasão unicamente é menor do que o valor da perda de material promovida pelo processo abrasivo-corrosivo, significando que a sinergia é um efeito combinado desses dois processos quando agem simultaneamente. Por exemplo: nos metais metálicos resistentes a corrosão há formação de camada passivadora, na superfície do material, como produto de uma ação primária corrosiva, o material oriundo dessas corrosões participa do processo abrasivo do material (STACK et al., 2011; FERRER et al., 2000; HUTCHINGS, 1992). Por outro lado, durante o

processo de desgaste, esta película pode ser removida e, um fluxo de corrente elétrica entre áreas desgastadas e áreas não desgastadas se inicia, indicando assim, o início do processo corrosivo, que por sua vez, irá progredir até que o filme se recomponha. (WOOD, 2010). Este é um assunto interessante e importante na análise proposta por esta pesquisa, mas a princípio o trabalho seguirá com enfoque nas análises corrosivas das amostras soldadas.

## 2.5 Corrosão

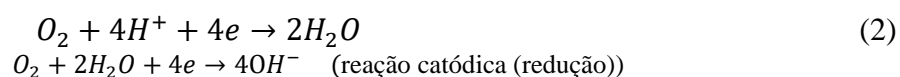
A corrosão é o resultado de alterações indesejáveis ocorridas em materiais, principalmente metálicos, devido à ação química e/ou eletroquímica do meio ambiente, associada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2011). Na corrosão eletroquímica, os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra, formando uma pilha de corrosão (Figura 2.5), este pode ser decomposto em três etapas principais: a primeira etapa consiste no processo anódico, seguindo do deslocamento dos elétrons e do processo catódico.

Figura 2.5- Corrosão eletroquímica e mecanismos de oxidação e redução.



Fonte: Neto (2017)

De acordo com Mello (2000) a oxidação, que é a perda de elétrons se dá no anodo enquanto a redução, que é o ganho de elétrons, acontece no cátodo, da seguinte forma: Segundo Merçon et al. (2004), em meio aquoso, os íons  $Fe^{2+}$  migram em direção à região catódica, enquanto os íons  $OH^-$  direcionam-se para a anódica.



O processo corrosivo se desenvolve de maneiras diferentes de acordo com o meio corrosivo a qual os metais são expostos. A ocorrência de corrosão mais frequente (mais de 90% dos processos de corrosão existentes) é a eletroquímica, onde as reações que convertem energia química em energia elétrica (e vice-versa) ocorrem em meio aquoso. O mecanismo básico de corrosão eletroquímica se dá pela transferência de elétrons entre a superfície metálica e o meio, onde o material metálico é o agente redutor, aquele que cede elétrons, e que sofre oxidação mediante ação dos agentes oxidantes presentes no meio (GENTIL, 2011). A presença de um eletrólito é a condição básica para que o processo de corrosão ocorra. Água, especialmente a salgada, é um excelente eletrólito. Os íons (eletricidade) passam de uma área negativa para uma área positiva através do eletrólito (SOUSA, 2015).

Outros componentes que contribuem para a corrosão podem também serem encontrados nos eletrólitos: gases dissolvidos (nitrogênio, dióxido de carbono, amônia, dióxido de enxofre), sais dissolvidos, matéria orgânica, bactérias e sólidos em suspensão, ou seja na presença de um eletrólito conforme explicado acima.

O gás mais comumente encontrado na água é o oxigênio. Este pode ter um papel importante no controle dos processos corrosivos, pois apresenta ação despolarizante que acelera a corrosão, por isso a desaeração em alguns processos indústrias é muito importante.

Entre fatores que aceleram a corrosão deve-se também considerar o pH, a temperatura e a velocidade de escoamento, para se ter uma ideia mais clara do caráter corrosivo da água (MELLO, 2000). Dependendo do material e do valor do pH, pode-se ter uma aceleração da corrosão. Por exemplo, com o pH ácido verifica-se a ocorrência de corrosão em ferro e alumínio, e o pH básico é agressivo para alumínio, zinco, chumbo e estanho.

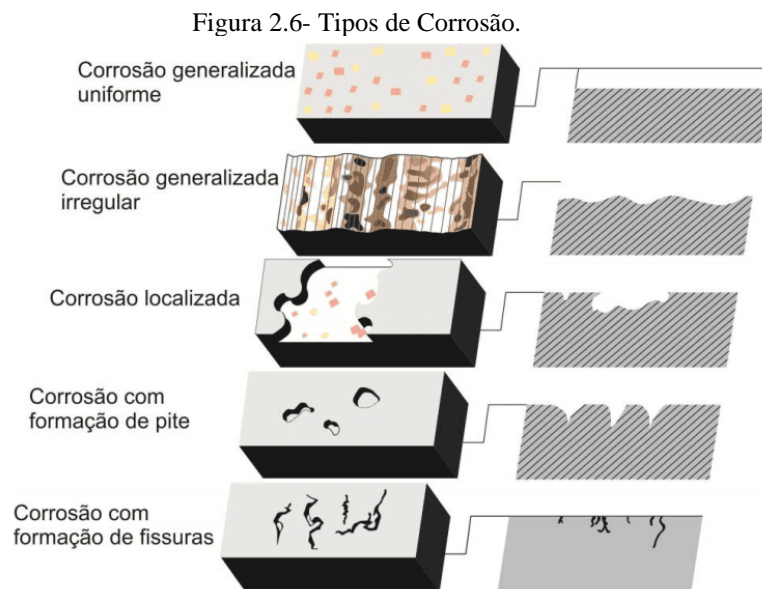
Quanto à velocidade de escoamento, a corrosão vai variar de acordo com o movimento do condutor eletrolítico (uniforme ou turbulento). À princípio, o movimento relativo do eletrólito aumenta a taxa de corrosão, já que mais oxigênio entra em contato com a superfície.

Com velocidades mais altas, pode haver passivação devido à quantidade de oxigênio em contato com a superfície, ocorrendo decréscimo da taxa de corrosão. Utilizando-se um eletrólito com alta concentração salina a passivação não é atingida qualquer que seja a velocidade.

Em altas velocidades, além da corrosão, pode ocorrer uma ação erosiva devido ao produto de corrosão, aumentando a taxa de corrosão. Quanto à temperatura, um aumento desta usualmente provoca uma aceleração da corrosão. A diminuição da polarização e da sobretensão,

aumento da condutividade do eletrólito e da velocidade de difusão dos íons provocam essa aceleração (MELLO,2000).

Gentil (2011) em suas obras ilustra diversas formas de corrosão. Os tipos de corrosão podem ser apresentados de acordo com a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas de corrosão. Segundo a autor, a morfologia ajuda a caracterizar a forma de corrosão. Assim, as principais formas de corrosão são: uniforme, por placas, aveolar, intergranular, intragranular, filiforme, por esfoliação, gráfrica, dezincificação, de empolamento pelo hidrogênio, torno do cordão de solda, por pite (Figura 2.6).



**Fonte:** Gentil, 2011

Existe ainda outro tipo de corrosão muito interessante para esta pesquisa. A corrosão por heterogeneidade do material, por exemplo. Segundo Furtado (1981) as ligas de ferro, logo após sua produção e ainda líquidas, apresentam-se relativamente homogêneas. Durante a solidificação, estas tornam-se heterogêneas, devido à uma série de fenômenos resultantes das condições ambientais destas deste processo.

A corrosão eletroquímica é estabelecida sempre que se constatar uma heterogeneidade no sistema formado por material metálico e meio corrosivo. Isto porque a diferença de potencial resultante possibilita a formação de regiões anódicas e catódicas. Gentil (2011) estas heterogeneidades podem ocorrer devido: ao desarranjo atômico no contorno de grãos, diferentes direções de orientação dos grãos, diferença de tamanho dos grãos, tratamentos térmicos ou metalúrgicos diferentes. Na soldagem dissimilar, por exemplo, ocorre a junção de

matérias de características químicas e potenciais de corrosão diferentes, podendo ocorrer corrosão preferencial em algumas áreas da solda, quando inseridas em um meio corrosivo.

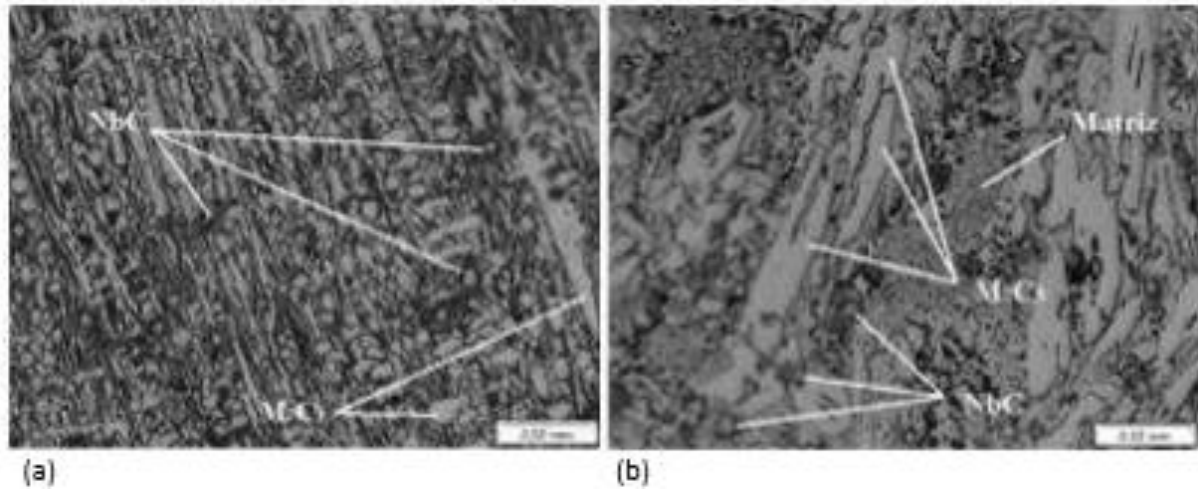
Gentil (2011) destaca, também, que superfícies rugosas apresentam uma variação da diferença de potencial em relação a superfícies lisas. A película de óxido (passiva) formada na superfície rugosa é menos contínua que na superfície lisa.

Durantes muito tempo a corrosão foi um problema para o mercado industrial, o que motivou a produção de várias pesquisas sobre o assunto, que propiciaram o surgimento de diversas técnicas para minorar e/ou inibir esse problema. Entre as técnicas pesquisadas e suas variações existem: Pinturas ou vernizes, galvanização, proteção catódica e recobrimento do metal com outro mais resistente a corrosão (PAREDES, 2018). Este último método tem sido bastante praticado para proteção e vida útil de componentes equipamentos industriais expostos em meios corrosivos e de desgastes.

Minatto (2020), verificou em sua pesquisa, com três ligas de revestimento duro com depósitos, através do processo MIG, de arame tubular FCAW em base de aço Mn, que as ligas com microestrutura martensítica e maior teor de carbono dentre as analisadas, apresentou a maior resistência ao desgaste abrasivo de baixa tensão. Os resultados obtidos contaram, também, com os ensaios de metalografia (Figura 2.7).



Figura 2.7- Metalografia com ampliação de 1000x: (a) CP-A Fe-Cr (22)C+Nb (1) e (b) CP-C FeCr(22)C+Nb(2).



Fonte: Adaptado de Minatto (2020)

## 2.6 Corrosão do ferro fundido

Como todos os outros materiais metálicos e ligas, o ferro fundido apresenta as mesmas formas gerais de corrosão. Alguns exemplos das formas de corrosão observadas nos ferros fundidos incluem a corrosão galvânica, a corrosão seletiva ou grafitação, ataque uniforme ou generalizado, corrosão intergranular, corrosão –erosão, corrosão sob tensão e corrosão associada a fadiga (COSTA 2014).

Outro mecanismo de corrosão muito comum nas ligas de ferro fundido é a corrosão galvânica, que ocorre quando um metal ou liga está conectado eletricamente em outro metal em um mesmo eletrólito. A intensidade deste tipo de corrosão será proporcional à diferença de potencial eletroquímico dos materiais envolvidos no processo e a proporção entre as áreas anódica e catódica. Tal proporção deverá ser a menor possível afim de se obter a mínima corrosão na área anódica (COSTA, 2014).

Algumas pesquisas sobre corrosão de ferros fundidos foram realizadas nos últimos anos, resultados interessantes sobre a análise deste material em diferentes meios (eletrólitos) e com a variação de variáveis como a temperatura e PH entre outras foram trazidas por Costa, Sena, Silva e Ferreira.

Costa et al. (2015) investigou a resistência à corrosão de ligas de ferros fundidos perlíticos e bainítico em uma solução sintética de condensado a partir dos gases de combustão, onde obteve como resultado que o mecanismo de corrosão nos dois ferros fundidos estudados

é similar, ocorrendo ataque intenso da matriz de ferro fundido e preservação da grafita, ou seja, corrosão grafita ou grafitização onde a fase grafita atua como área catódica.

Sena (2019) analisou a microestrutura do ferro fundido FC 250 sob efeito da corrosão em solução ácida, observando que nos testes de imersão do material em  $H_3PO_4$  acontece corrosão intergranular em sua superfície, o que acarreta perda das propriedades mecânicas e pode ser chamada de corrosão sobre tensão fraturante. A maior porcentagem do ácido acarreta maiores perdas mássicas, a temperatura reage de forma análoga e em tempos maiores.

Silva (2020) em sua pesquisa sobre a influência da corrosão e de tensões cíclicas alternadas na vida em fadiga dos ferros fundidos nodulares das classes FE 50010 e FE 50007, através das análises de DRX e XPS mostraram que os principais produtos de corrosão formados durante a exposição em névoa salina eram constituídos de óxidos e hidróxidos de ferro. Na inspeção visual pôde-se observar que os produtos de corrosão eram porosos e frágeis.

Ferreira (2022) em seus estudos sobre a corrosão ácida de ferro fundido cinzento e aço visando a produção de hidrogênio, verificou que a maior perda de massa dos materiais estudados ocorreu em meio ácido com menor concentração.

Conforme explicado acima vários são os fatores que implicam na corrosão dos diferentes tipos de ferros fundidos. Do ponto de vista microestrutural e de composição verifica-se que diferentes mecanismos de corrosão acontecem para classes específicas de ferro fundido, tendo em vista que está é fortemente influenciada pelos elementos que estão presentes na composição as liga.

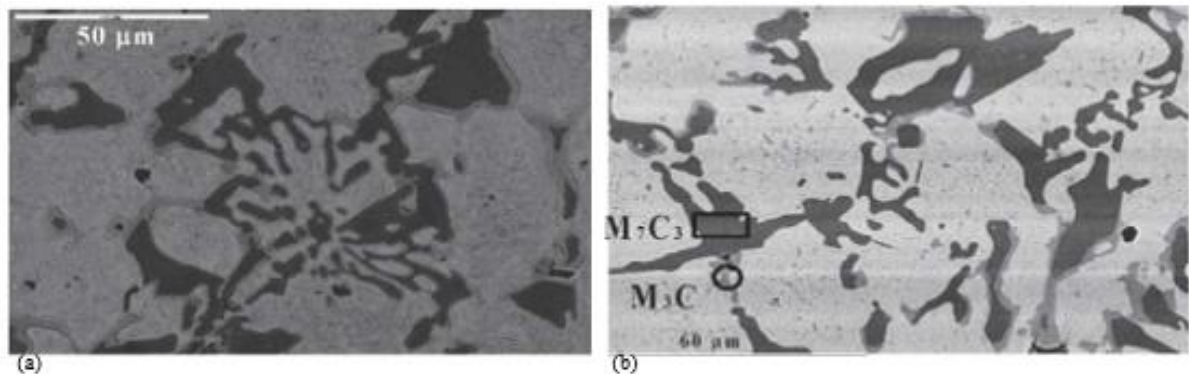
## **2.7 Corrosão do ferro fundido branco alto cromo**

A discussão em torno do assunto corrosão em FFB é limitada até certo ponto, o que dificulta o embasamento teórico de pesquisas sobre a análise de corrosão de materiais que pertencem a essa categoria. Segundo Ochoa (2022) de modo geral os trabalhos já existentes de corrosão em ferro fundido branco verificaram que o processo corrosivo é amplamente influenciado pela microestrutura; mas, devido à diversidade de materiais e diferentes condições experimentais, algumas divergências e inconsistências são levantadas.

Neville et al. (2006) em seus estudos observou que o comportamento a corrosão de ferro fundido alto cromo, em ambientes  $Cl^-$  de pH igual a 8,5, está fortemente relacionado a proporção da razão  $Cr_{M7C3}/Cr_{matriz}$  e a relação  $Cr/C$ . O autor observou que a diminuição na relação  $Cr/C$

promove a morfologia dos carbonetos primários para um formato semelhante a uma lâmina (Figura 2.8). Uma combinação de pequena relação Cr/C e alto teor de Cr leva à maior fração de área de metal duro, já os mecanismos de corrosão, que estão ligados a características específicas da microestrutura, apresentam comportamento/propriedades de corrosão das ligas CWI que são dominados por suas ligas de matriz, uma vez que as fases duras (isto é, carbonetos  $M_7C_3$ ) apresentam comportamento inerte durante a polarização anódica. Verificou-se ainda que a adição de níquel na matriz também pode melhorar a resistência à corrosão das ligas CWI, mas não tanto significativamente.

Figura 2.8- Imagens do ferro fundido branco com alto cromo: (a) MEV(BSE) e (b) mapeamento SEM EDX.

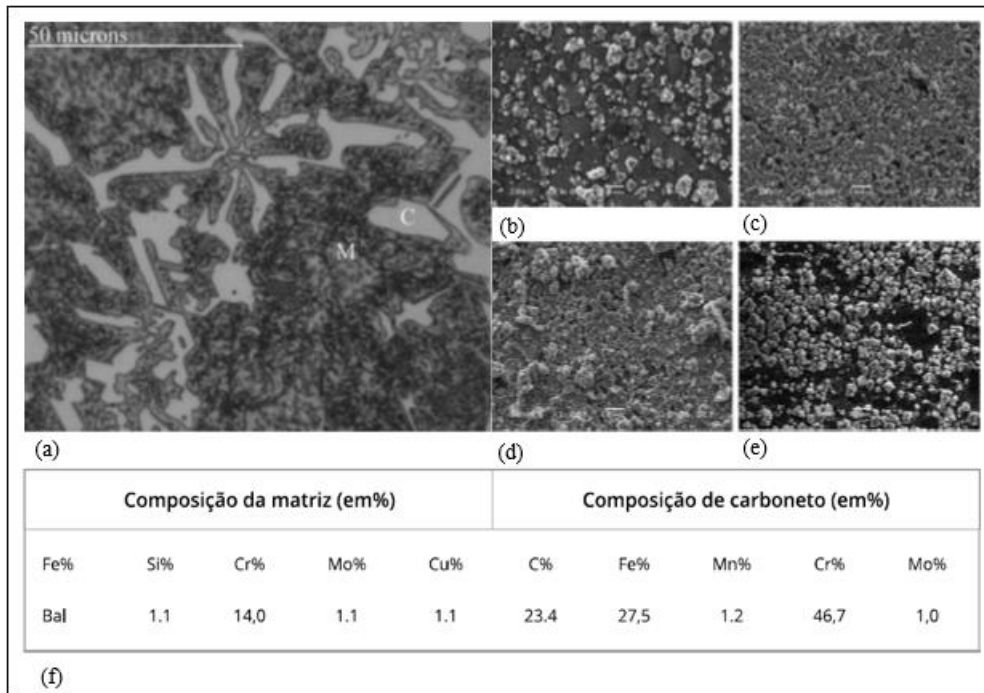


Fonte: Adaptado de Neville et al. (2006).

Conforme explicado acima a relação Cr/C existente a produção de um FFB-Cr influencia diretamente a morfologia dos carbonetos nestas peças, que por consequência definem as características específicas de resistência do material.

McLeod (2013) investigou o efeito do tempo de exposição na morfologia da corrosão em ferro fundido branco com alto teor de cromo (23% Cr) em soluções cáusticas de alta temperatura, onde obteve-se como resultado de corrosão que o filme de óxido natural na superfície exposta à solução de NaOH 110g/L a 260°C mudou ao longo de um período de até 57 dias. Cristais octaédricos de óxidos do tipo espinélio  $M(II)OM(III)_2O_3$  formaram-se rapidamente e a razão Cr/Fe nestes óxidos octaédricos fossem inicialmente cristais facetados bem formados, eles tornaram-se menos definidos com o tempo.

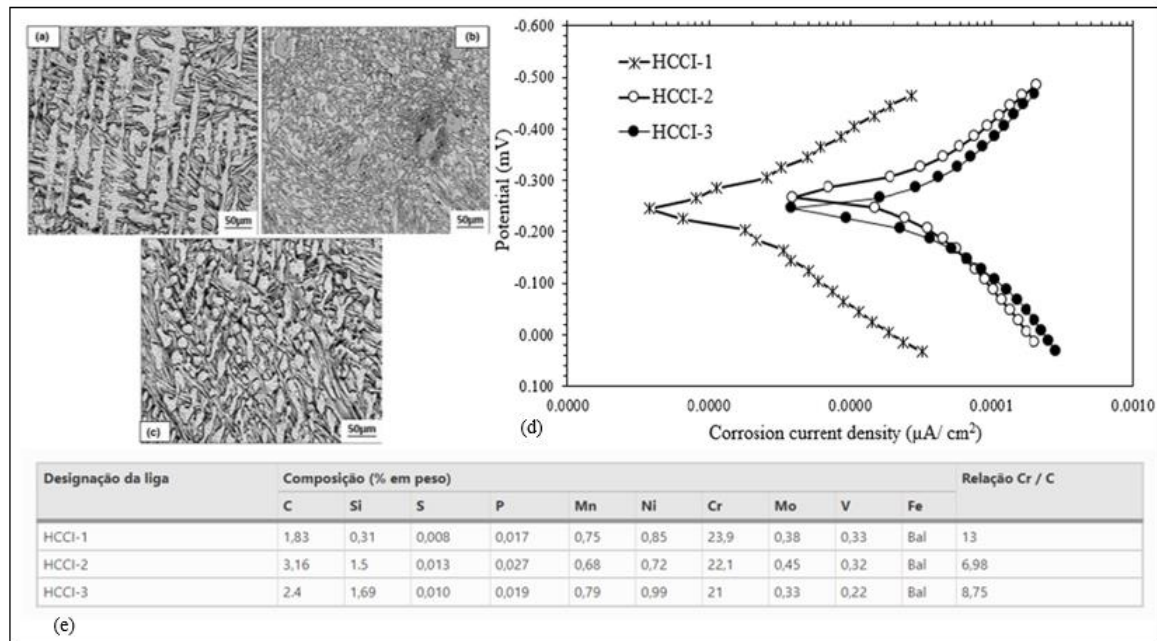
Figura 2.9- Ferro fundido branco alto cromo pelo MEV/EDS : (a) Micrografia; Imagens do desenvolvimento do filme de óxido ao longo dos dias: (b) 1, (c) 2,5, (d) 10 e (e) 57 e Efeito do tempo na cobertura da superfície com cristais de óxido octaédrico e (f) Composição.



Fonte: Adaptado de Mecleod (2013).

Aziz et al (2015) analisou o comportamento de desgaste e corrosão de três amostras de ferro fundido branco com %Cr e %C diferentes, em meios: salino, ácido e básico. A análise por DRX revelou que a microestruturas das ligas HCCI é composta por uma rede de carbonetos ricos em cromo ( $M_7C_3$ ) na matriz austenítica (Figura 2.20). A maior relação Cr/C com baixo teor de Mo (0,5%) promoveu a microestrutura da matriz austenítica em vez da perlítica. O comportamento de corrosão das ligas HCCI é controlado por sua matriz, uma vez que as fases duras ( $M_7C_3$ ) mostram um comportamento inerte durante a polarização anódica. A liga HCCI-1, que possui a maior relação Cr/C, foi a mais resistente à corrosão, caso contrário, a liga HCCI-2 com a menor proporção Cr/C apresentava baixa resistência à corrosão e a densidade da corrente de todas as amostras é elevada em solução de 0,5  $MH_2SO_4$  em comparação com soluções de NaCl a 3,5% em peso e NaOH a 0,5 M.

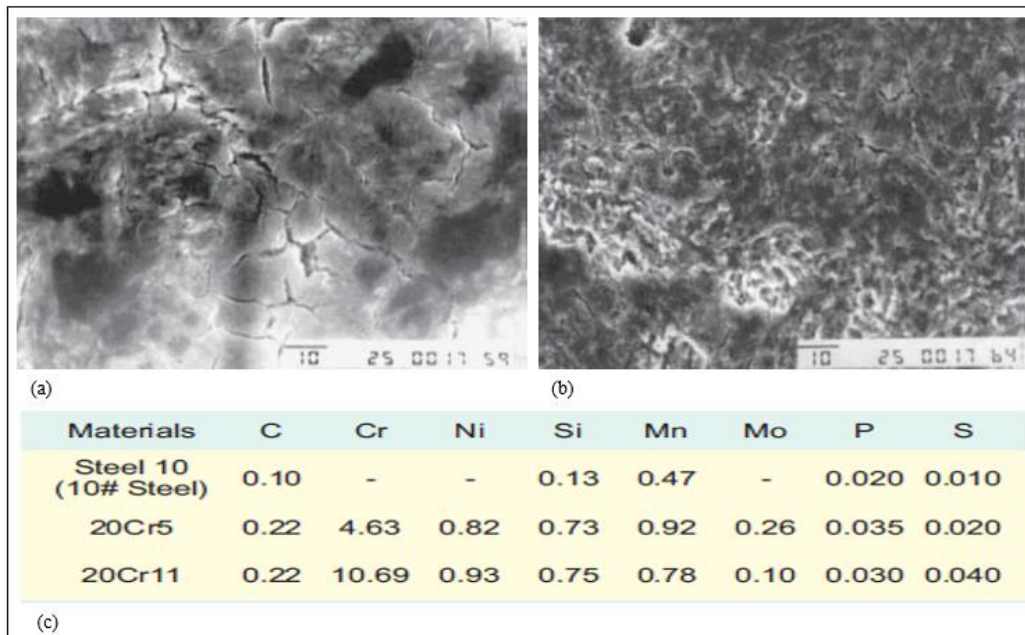
Figura 2.10- Micrografia do ferro fundida branco com alto teor de Cr: (a) HCCI-1 (Cr/C = 13), (b) HCCI-2 (Cr/C = 6,98) , (c) HCCI-3 (Cr/C = 8,75).; (d) Curvas de polarização em NaOH 0,5M e Composição químicas das ligas de FFB-Cr.



Fonte: Aziz et al (2015)

Wei et al (2007) investigou a corrosão dos ferros fundidos alto cromo, em meio alcalino, sua pesquisa mostrou que a corrosão, neste sistema, acontece de duas formas: por dissolução ativa e fragilização caustica. Observou, também, que o tipo corrosão está relacionado ao teor de cromo na amostra, ou seja, com o aumento do teor de Cr na amostra a corrosão por dissolução ativa aumenta, mas a tendência de fissuração por fragilização caustica diminui, além disso o efeito de proteção por filme passivo de aço fundido martensítico contendo Cr quando imerso estaticamente em 85°C, 303g / L de solução de NaOH foi temporário. O aço de baixo carbono sem Cr exibiu passividade química na mesma solução.

Figura 2.11- Metalografia das amostras após a imersão em NaOH: (a) 20Cr5 e (b) 20Cr11.



Fonte: Wei (2007)

Rihan (2006) estabeleceu uma série de experimentos de tensão e corrosão para determinar a taxa de crescimento da trica e do limiar para trincas cáusticas dos ferros fundidos, onde observou que a taxa de crescimento da fissura aumenta linearmente com o aumento do fator de intensidade de estresse no material. Para determinar o taxa de crescimento de trinca ( $da/dt$ ) e investigar a suscetibilidade do ferro fundido de grafite esferoidal à corrosão sob tensão cáustica sugeriram que as amostras de ensaio de tração por entalhe circunferencial sofreram fissuração cáustica em diferentes valores de fator de intensidade de tensão em uma solução cáustica a 100 e 120°C.

Estudos sobre a dissolução do ferro fundido puro e do ferro fundido branco em meio alcalino (NaOH 14M) foram realizados por Bouzek (1999) que observou o comportamento de tendência a corrosão do material, através da impedância eletroquímicos, tendo como resultado a diminuição da resistência a corrosão do material em meio altamente alcalino, verificando desta forma a influência negativa do carboneto de ferro na resistividade à corrosão neste cenário. Usando ferro fundido branco, os espectros de impedância eletroquímica exibem comportamento aparentemente diferente quando comparado ao ferro puro, exceto a 20° C. Além disso, os valores da resistência da camada passiva ponderada encontrada a 20° C têm um valor de 1 a 2 ordens de magnitude inferiores quando comparados ao ferro puro nas mesmas condições.

Kawalec (2015) apresenta os resultados dos testes de resistência à corrosão realizados em ferro fundido branco de alta ligação. Os testes foram realizados em NaCl 0,1 M pela técnica da voltametria linear, obteve como resultado que o ferro fundido com matriz ferrítica e carboneto globular eutético cristaliza (carbonetos esferoidais VC), são mais resistentes a corrosão que os ferros fundidos com matriz perlítica, tanto hipo quanto hipereutéticos

Em seus estudos Nelson (2010) desenvolveu uma análise comparativa para compreensão da corrosão e desgaste em ambientes relevantes para a indústria de alumina. O autor destaca que uma melhor compreensão do desempenho contra corrosão e desgaste das ligas mais apropriada para a melhor longevidade da planta e minimização de custos operacionais. Os materiais investigados neste trabalho consistiam em peças de FFB-Cr e revestimentos soldados de FFB-Cr, além de um aço baixo carbono (suave) (AS1163: C350LO) e um aço inoxidável martensítico AISI 420. A corrosão nas peças em solução altamente alcalina (PH 14) em potencial de circuito aberto e nos potenciais anódicos demonstraram boa concordância com o diagrama de potencial PH para ferro e cromo a 100°C, validando seu uso como uma aproximação de primeira ordem do comportamento de corrosão para uma ampla faixa de potenciais. Verificou-se que o comportamento de corrosão é dominado por reações de FFB-Cr próximas ao potencial de corrosão e o início da passivação é mais provável devido a óxidos de ferro do que a óxidos de cromo, conforme indicado pelos diagramas de potencial-pH. Os benefícios de ter uma composição de matriz de cromo superior a 12% para melhorar o desempenho de corrosão em soluções altamente cáusticas são questionáveis, com um desempenho de corrosão superior sendo alcançado com ligas tendo uma composição de matriz de cromo mais baixa, mas maior CVF. Outros importantes resultados encontrados por Nelson (2010), são: o  $M_7C_3$  primário e eutético e os carbonetos secundários não sofreram nenhuma corrosão detectável nas soluções cáusticas; um CVF intermediário possui o melhor desempenho geral de corrosão, a corrosão acelerada da matriz ocorreu adjacente à interface carboneto-matriz com a taxa de corrosão diminuindo com o aumento da distância da interface, peças fundidas com espaçamento entre carbonetos maiores tiveram desempenho de corrosão superior às sobreposições soldadas com espaçamentos entre carbonetos menores em uma ordem de grandeza; a fundição proporciona melhor desempenho geral de corrosão em comparação com revestimentos de solda, um FFB-Cr tendo uma matriz homogênea de austenita terá desempenho de corrosão superior em comparação com a mesma liga tendo uma matriz heterogênea composta de martensita e austenita retida e que a fase martensítica é preferencialmente atacada pela corrosão

Outra informação importante trazida pela pesquisa de Nelson (2010) foi que segundo a equação de equivalência de carbonetos (MARATRAY e USSEGLIO-NANOT, 1970), para um aumento de 1% no carbono, a fração volumétrica de carbonetos (CVF) pode aumentar em 12%, mas um aumento no teor de cromo de 1% só pode aumentar o CVF em aproximadamente 0,6 (NELSON 2010), além disso ainda verifica-se a equação de cálculo equivalente de Ni, elemento muito importante para a resistência da matriz a corrosão (MARATRAY e USSEGLIO-NANOT, 1970).

$$\%Carbonetos(CVF) = 12,33x(\%C) + 0,55x(\%Cr) - 15,2 \pm (2,13 \text{ desvio padrão}) \quad (3)$$

$$Ni_{matriz} = \frac{Ni_{matriz}}{\left(1 - \frac{CVF}{100}\right)} \quad (4)$$

Lu et al (2006) estudou a relação entre a composição química do material e sua resistência a erosão/corrosão, tendo verificado em suas análises que o aumento do desgaste desse tipo de material é inversamente proporcional a porcentagem de carbono. Ainda nesta pesquisa verificou-se que a Rp (resistência a polarização) e Ecorr se torna mais nobre com o aumento de Cr. Kuman (2022) afirma que a resistência a corrosão das ligas Fe-Cr depende principalmente de seu Cr livre na matriz, por outro lado o cromo tem uma afinidade mais forte para formar carbonetos de o ferro, uma parte do cromo pode ser consumida na formação de carbonetos e está aumenta com o teor de carbono, resultando na menor resistência a corrosão da matriz (OLIVEIRA, 2015).

## 2.8 Corrosão em juntas soldadas

Pela importância de estruturas metálicas unidas por soldas em nosso cotidiano o estudo da corrosão é um problema que deve ser analisado com todo o cuidado necessário por envolver custos e segurança. Para um material soldado as possibilidades mais comuns de corrosão, são: galvânica, intergranular e localizada (SILVEIRA, 2013). Esses três tipos de corrosão ocorrem principalmente por dois motivos, diferença de potencial e/ou discrepância nos tamanhos das áreas envolvidas na corrosão.

A corrosão galvânica ocorre quando duas partes de um metal (peça) com diferentes composições químicas e/ou microestruturas são imersos em um eletrólito, resultando no ataque da região anódica. Geralmente, uma solda tem superfície muito menor do que o resto da montagem, por isto, é essencial que cordão de solda não se torne anódico para que não seja rapidamente atacado. A severidade do ataque é função das diferenças de potencial de corrosão e de área entre anodo e catodo, sendo mais severo quanto maior forem essas diferenças



(ZEEMANN, 2003). De modo a evitar que a zona fundida seja anódica em relação ao restante da peça, um princípio a ser seguido na soldagem e que o metal de adição deve possuir teores de cromo e molibdênio, ligeiramente, superior ao do metal de base para compensar possíveis efeitos da diferença de microestrutura (MODENESI, 2001; RAMANATHAN, 2006).

A corrosão intergranular pode ocorrer nas adjacências das soldas, regiões mais susceptíveis à precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grão, devido aos ciclos térmicos do processo de soldagem (ZEEMANN, 2003). Geralmente, os contornos de grãos em uma microestrutura são um pouco mais reativos que a matriz do material, e são regiões preferenciais de precipitação. A causa da corrosão intergranular pode ser devido a impurezas nos contornos dos grãos, enriquecimento ou empobrecimento de algum dos elementos de liga nestas áreas de contornos. No aço inoxidável, por exemplo, quando é aquecido numa faixa de temperatura que varia de 510 a 790 °C, ele se torna sensibilizado ou susceptível à corrosão intergranular. Isto porque, nestas condições, o carbeto de cromo se torna insolúvel e precipita. O cromo é então removido da solução sólida em que se encontrava criando um gradiente de concentração entre a região central da matriz e do contorno do grão. Como observado, Figura 2.9, a área empobrecida em cromo sofre corrosão (PONTE, 2003).

Figura 2.12- Corrosão em torno do cordão de solda de um aço inoxidável.



Fonte: GENTIL, 2011.

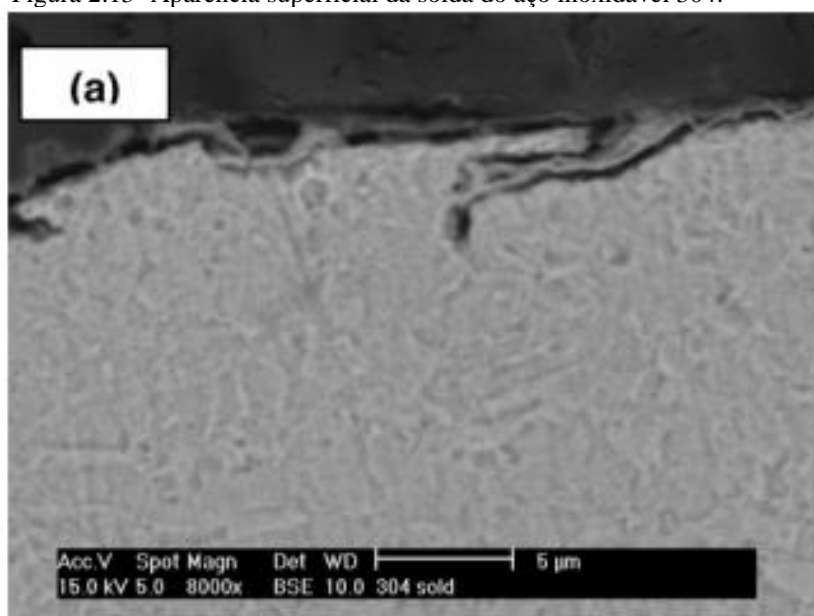
Nas adjacências da solda, devido à elevada tensão residual, pode ocorrer corrosão localizada do tipo sob tensão, fadiga e fragilização por hidrogênio, já a corrosão localizada (em frestas) é favorecida pela presença de discontinuidades superficiais em peças que não são usinadas após a soldagem (ZEEMANN, 2013).

O trincamento por corrosão sob tensão do aço inoxidável ferrítico soldado por processo MAW (Soldagem por arco elétrico com gás de proteção) com aço inoxidável austenítico foi

estudado por Vieira (2006) onde constatou-se que o material em estudo foi susceptível ao trincamento em solução aquosa contendo 42%  $MgCl_2$  na temperatura de ebulição.

Oliveira et al (2007) utilizou-se solda FCAW em aço inoxidável e nos testes de corrosão em meio de cloreto de ferro a 50°C. Neste estudo observou-se a presença de corrosão por pite e corrosão galvânica. Bautista et al (2007), após soldagem pelo processo SMAW em aços inoxidáveis austeníticos e duplex, notou a formação de camadas de óxido sobre a superfície soldada. No aço inoxidável duplex, na parte interna da camada de óxido foi identificada a presença de óxido de cromo, enquanto na região exterior óxidos mais ricos em Fe. Conforme ilustração abaixo:

Figura 2.13- Aparência superficial da solda do aço inoxidável 304.



Fonte: Bautista 2007

Silva Junior et al (2022), analisou a amostra soldada de ferro fundido coquilhado e eletrodo Ni-Fe-Cu. Nas metalográficos dos cavacos e dureza do material base e da ZTA após os processos de soldagem e usinagem, na recuperação de pescoços dos cilindros de laminação de ferro fundido, observou-se que:

- Os cavacos na região da ZTA apresentaram -se como de material frágil e na região do metal de base como cavaco de cisalhante;
- Verificou-se que uma mudança na morfologia do material,
- Na ZTA percebeu-se uma matriz austenítica com presença perlítica e baixas frações de dendritas,

- o metal de base revelou grafitas atreladas a grafitas em nódulos, esta modificação estrutural pode ser atribuída a variação de temperatura sofrida ao longo de todo o processo;

Ainda segundo o autor a proposta do trabalho pode levar a confirmação da ligação entre as áreas de soldagem e usinagem e sua relação com o controle de qualidade de inspeção dos cilindros de laminação.

Pereira et al (2016), em seus estudos sobre a soldabilidade do ferro fundido dúctil Sibodur 700, verificou uma inviabilidade econômica neste processo, tendo em visto que o estudo permitiu concluir que existe uma queda acentuada das propriedades mecânicas após soldagem, principalmente na zona termicamente afetada, atendendo ao procedimento de soldagem adotado.

Pela característica de baixa usinabilidade e não soldabilidade, até o momento os estudos de soldagem para o ferro fundido branco alto Cr são inexistentes.

Sun et al. (2020) estuda o desgaste e a corrosão da liga uma liga alto Cr e Mo para deposição e revestimento a laser, faz a análise de sensibilização dos materiais através das curvas de polarização assim como Cheng (2018) que utiliza os resultados de polarização para um estudo comparativo de filmes passivos primários e secundários formados em aço inoxidável AM355 em NaOH 0,1M. Nesta pesquisa verificou-se que esses resultados indicam a existência de corrosão ativa equivalentes para os três materiais. Pesquisas como: Zhang (2004), Neville (2005), Wei (2007), Aziz et al. (2015) e Kawalec et al. (2015) indicam que além das características de composição química e microestrutural a resistência a corrosão está relacionada a proporção Cr/C nos materiais responsáveis pela formação dos carbonetos de cromo nas amostras.

## **2.9 Ensaios químicos**

Sabendo que o fenômeno corrosivo causa danos que muitas vezes são irreparáveis, e considerando o impacto financeiro que isto causa nas empresas, trabalhos de pesquisas nesta área vêm sendo realizados no sentido de entender e solucionar/minimizar os problemas trazidos pela corrosão. A reprodução do ambiente industrial em escala laboratorial conta com o auxílio de alguns experimentos fundamentais para a análise do problema, entre estes estão: os ensaios eletroquímicos e de perda de massa (ANDRE, 2018).

Apesar de serem utilizados em ampla escala desde meados de 1900 (MEADE, 2000), os testes de corrosão acelerada para algumas situações particulares podem exibem uma agressividade excessiva devido às soluções usadas nos ensaios, podendo conduzir a um entendimento equivocado do real comportamento do material avaliado em condição inicial do fenômeno corrosivo (CONDE & DAMBORENEA, 1997; DAMBORENEA, 1999), por esse motivo o controle da montagem e aplicação dos testes devem obedecer as normas vigentes ASTM. Na análise de polarização eletroquímica consegue-se verificar, de forma qualitativa, a corrosão de diferentes matérias. A realização deste experimento segue a normativa ASTM G5-94 (2004) e deve ter seu tempo controlado, tendo em vista que se trata de uma técnica destrutiva.

Em contrapartida, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e métodos de extrapolação de Tafel (ET) (ASTM G-106), são usados para avaliar a resistência a corrosão em intervalos de tempo bastante curtos, sem agressividade excessiva na amostra (SILVA, 1999). Por esse motivo, os testes de EIE e ET são escolhidos para auxiliarem na investigação do comportamento frente ao fenômeno corrosivo.

## 2.10 Potencial de corrosão

O potencial de circuito aberto ( $E_{corr}$ ) é o um valor de potencial assumido por um determinado metal quando imerso em uma determinada solução. Esse número depende da natureza dos dois processos: anódico e catódico e das reações interfaciais na superfície do metal. De acordo com Wolyneec (2003) alguns fatores podem modificar estas condições ao longo do tempo, tais como: formação ou dissolução das camadas adsorvidas na superfície do metal, alteração morfológica destas camadas, preenchimento de poros e variação da composição da solução.

Um metal quando colocado em contato com uma solução diluída, transfere íons para ela, deixando a superfície metálica eletricamente carregada, da seguinte forma:



A tendência à passagem de íons para a solução está relacionada à variação de energia livre do sistema metal/solução, ou seja, o metal tem em si uma parcela de energia acumulada que será liberada à medida que seus íons forem passando à solução. Esta diferença de energia livre se deve aos diferentes estados em que se pode considerar os átomos em um sistema eletroquímico, por exemplo:

1. quando o átomo do metal se encontra como metal propriamente dito, integrando à estrutura cristalina e participante da ligação metálica;
2. se o átomo cede seus elétrons da última camada transformando-se em íons de carga positiva (cátion);
3. quando os íons presentes num solvente polar interagem com as moléculas do solvente originando solvatação.

O estado energético do átomo nestas três situações é diferente, sendo maior na primeira e respectivamente menor na segunda e na terceira, contudo nas três situações há tendência de os íons passarem para a solução. Com a passagem dos íons para a solução cria-se um campo eletrostático que tende a manter os íons metálicos o mais próximo possível do metal. O campo eletrostático criado gera na interface metal-eletrólito com uma dupla camada: a mais interna do átomo de metal se desgarrando sob a forma de íons e a mais externa de íons solvatados.

À medida que os íons passam para a solução, aumenta a quantidade de elétrons na superfície metálica. Com o conseqüente aumento da quantidade de cargas separadas pela dupla camada e o aumento da diferença de potencial há uma limitação no aumento da quantidade de elétrons, que se dá tanto pela dupla camada, que dificulta a passagem de novos íons para a solução, como pela limitação no consumo de elétron pela solução.

Quando a diferença de potencial atinge um valor tal que a energia livre de passagem de íons para solução se anula, estabelece-se o equilíbrio termodinâmico e tem-se então o potencial eletroquímico de equilíbrio ou o potencial de corrosão. A tendência à passagem de íons para solução varia de metal para metal, cada metal apresenta o seu estado de equilíbrio eletroquímico e o seu potencial de eletrodo (FARIAS, 2010).

A medida do potencial de eletrodo pode ser realizada diretamente em relação a um eletrodo de referência (eletrodo com potencial estável) e seu monitoramento com o tempo deve ser feito no início dos ensaios eletroquímicos, por causa das modificações sofridas pelo metal durante o tempo de imersão na solução no momento do ensaio. O monitoramento do potencial de corrosão pode fornecer informações importantes para a investigação de métodos de proteção do material, tais como revestimentos, inibidores e proteção catódica ou ainda sobre o desempenho de resistência à corrosão do metal (AQUINO, 2006).

## **2.11 Polarização**

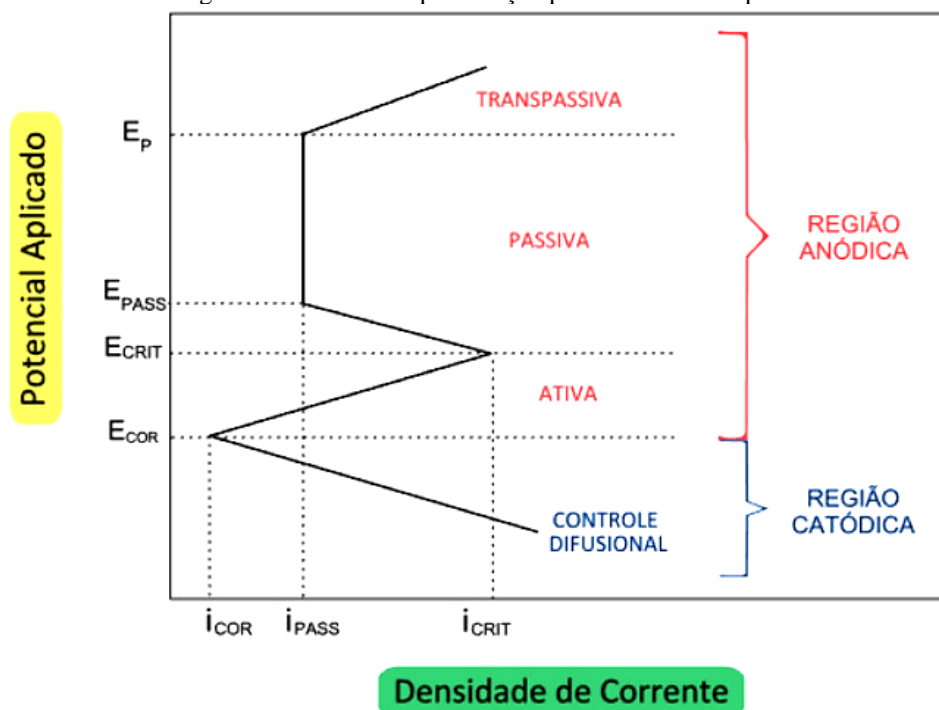
A técnica de curvas de polarização consiste na aplicação de sobrepotenciais em relação ao potencial de corrosão, tanto no sentido anódico como no sentido catódico, exercendo, assim, uma polarização no metal e medindo simultaneamente a corrente que circula entre os eletrodos

envolvidos, graficamente esta é representada pelo potencial versus o logaritmo da densidade de corrente. A curva de polarização é obtida em um sistema composto de um eletrodo de trabalho (formado do material a ser analisado) em um determinado meio (eletrólito), utilizando um eletrodo de referência, que apresenta uma grande estabilidade, e um contra eletrodo, que tem como objetivo possibilitar a passagem de corrente para o eletrodo de trabalho. Estas curvas permitem, pela observação da magnitude dos valores numéricos de corrente medidos e das formas que descrevem após plotadas, que se façam análises preliminares confiáveis sobre o tipo de processo corrosivo em andamento (NUNES, 2007).

Segundo Gentil (2011) pontuou que a polarização representa o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo e pode ser de dois tipos: potenciodinâmica e potenciostática. O método de polarização potenciodinâmica consiste em realizar uma varredura contínua de potencial a partir de um potencial inicial ( $E_i$ ) até um potencial final ( $E_f$ ) a uma velocidade constante, o que define a corrente em função dos potenciais varridos ao longo de tempo. Já para as curvas potenciostáticas, o potencial é aumentado gradualmente por faixas e a corrente de polarização atinge o valor requerido para manter o potencial controlado. Para a utilização dessas técnicas é necessária a montagem de um aparato experimental compreendido por um potenciostato, que possui um sistema de aquisição de dados e um sistema de processamento de dados (“software”), ligado aos eletrodos da célula eletroquímica. Desse modo, por meio das variáveis velocidade de varredura e potenciais iniciais e finais, é possível identificar processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção, podendo assim determinar se estes processos acontecem em uma ou várias etapas ou ainda se correspondem a um processo reversível, quase-irreversível ou irreversível (WOLYNEC, 2003). Nestes experimentos ainda é possível obter informações sobre a morfologia do ataque (localizado ou generalizado), efeito de revestimentos protetores, informações de dados cinéticos (densidade de corrente) e termodinâmicos (potencial de corrosão). A polarização pode ser feita de dois modos: controlando o potencial (potenciostática ou potenciodinâmica) ou a corrente aplicada (galvanostática ou galvanodinâmica) (GENTIL, 2011).

A curva de polarização representada, mostra os processos anódicos e catódicos simultâneos que estabelecem as correntes catódica ( $I_c$ ) e anódica ( $I_a$ ) na superfície do metal (RAMANATHAN, 1979). O processo acontece em algumas etapas até atingir as regiões passivas e transpassivas.

Figura 2.14- Curva de polarização potenciodinâmica padrão.



Fonte: Gamboni (2011)

Os principais pontos de análise na curva de polarização são: Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) que indica o potencial onde o material analisado começa a corroer, potencial crítico ( $E_{crit}$ ) que representa o ponto final da fase de dissolução ativa da amostra, potencial de passivação ( $E_{PASS}$ ) localiza o início da camada passivadora, potencial de transpassivação ( $E_P$ ) indicando a quebra do filme passivo formado na superfície do material, corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) que através da extrapolação de Tafel mostra a velocidade de corrosão de cada material, corrente de passivação ( $I_{PASS}$ ) que tem valor contínuo e corrente crítica ( $I_{CRIT}$ ) que localiza o final do processo de corrosão da amostra.

Na região anódica, partindo do  $E_{corr}$ , à medida que se aumenta o potencial a densidade de corrente também aumenta (a densidade de corrente é diretamente proporcional à taxa de corrosão, TC) até serem atingidos os valores de potencial crítico,  $E_{CRIT}$ , e o de densidade crítica de passivação ( $I_{CRIT}$ ), na qual a transição ativo-passivo ocorre.

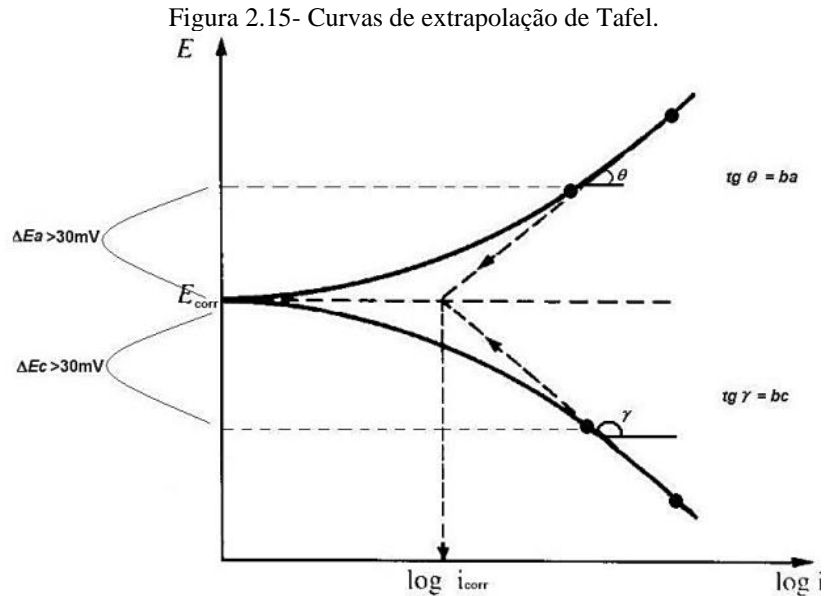
O intervalo de potencial  $E_{corr}$  a  $E_{CRIT}$  representa a primeira divisão da região anódica, denominada de região de dissolução ativa, que é caracterizada pela adsorção ativa do oxigênio presente na solução. Na segunda divisão da região anódica, a formação de uma película de óxido sobre a superfície do metal faz com que ocorra um equilíbrio dinâmico entre a superfície metálica e os íons em solução, ou seja, a velocidade de formação e dissolução da película passiva é praticamente igual. Esta região inicia-se no potencial crítico de passivação ( $E_{CRIT}$ ) e

estende-se até o potencial de pite ( $E_p$ ), apresentando uma densidade de corrente mínima de passivação ( $I_{PASS}$ ). Após atingir um determinado valor de potencial de transpassivação ou pit, este equilíbrio deixa de existir e o material metálico volta a apresentar dissolução devido a ruptura da película passivadora superficial. Quanto menores os valores de  $I_{CRIT}$  e o  $E_{CRIT}$ , maior facilidade o material metálico terá de se passivar, em um determinado meio e quanto maior for o potencial de transpassivação maior será a resistência à corrosão do material (GAMBONI, 2011). A passividade de um material é caracterizada por uma rápida queda na densidade de corrente quando este é polarizado anodicamente, aumentando a sua resistência à corrosão devido a formação de uma película protetora (SCHMUKI, 2002; GENTIL, 2011).

Gentil (2011) explica que a partir de um potencial de corrosão pode-se iniciar a polarização anódica ou catódica. Ao longo do tempo, a polarização vai avançando e os fenômenos anódicos e catódicos tornam-se independentes e vão se aproximando das curvas de Tafel. Ao fazer a extrapolação dessas curvas, é possível encontrar valores para o potencial de corrosão, densidade de corrente, as constantes de Tafel, e, conseqüentemente, estimar a taxa de corrosão.

Jones (1992) afirma que ao representar uma curva de polarização para um potencial versus log da densidade de corrente ( $I_{COR}$ ), é possível observar uma forma curva em baixo sobrepotencial, que se torna linear em um sobrepotencial maior. Essa linearidade indica o comportamento de Tafel. A Figura 2.5 mostra a representação da extrapolação das curvas de Tafel para uma polarização catódica.





Fonte: Wolyneec (2003)

A partir da intersecção das retas é possível encontrar as constantes ( $ba$  e  $bc$ ) de Tafel ao traçar uma tangente a curva e assim encontrar a resistência à polarização ( $R_p$ ) que é determinada utilizando a equação de SternGeart apresentada na Equação 4 (WOLYNEC, 2003):

$$R_p = \frac{(ba \cdot bc)}{2,303 \cdot I_{corr} \cdot (ba + bc)} \quad (6)$$

Onde  $ba$  e  $bc$  são os declives de Tafel anódico e catódico, respectivamente. A taxa de corrosão (em mm por ano) pode ser calculada através Equação 5 (WOLYNEC, 2003):

$$\text{Taxa de corrosão} = 0,00327 \frac{I_{corr} \cdot M}{n \cdot \rho} \quad (7)$$

Sendo:

$I_{corr}$  = corrente de Corrosão

$M$  = massa molar

$n$  = equivalente eletrico

$\rho$  = densidade do metal

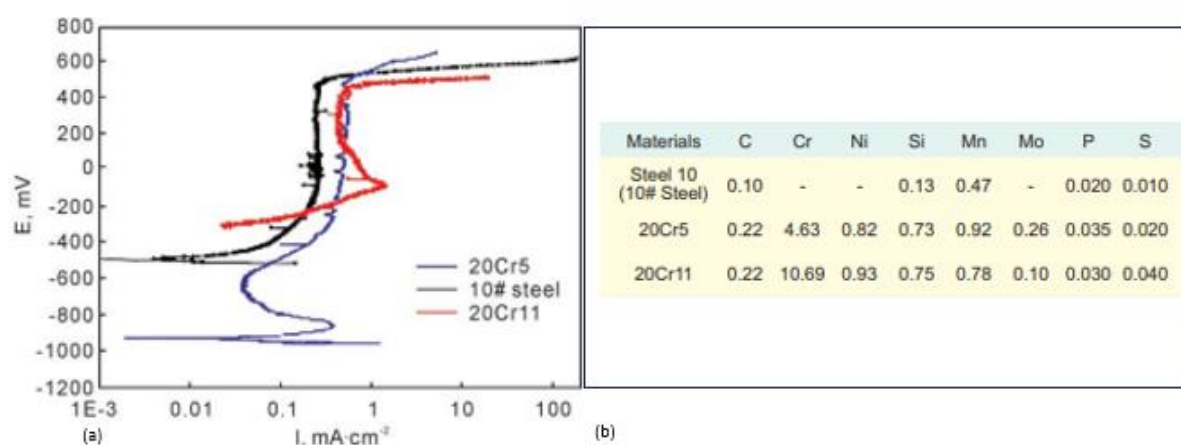
A medida indireta de porosidade percentual (PCP) também pode ser determinada com base nos valores de  $I_{corr}$  utilizando a Equação 6 (SANTOS et al., 2006):

$$P_{CP} = \frac{I_{corr}(\text{Revestimento})}{I_{corr}(\text{Metal base})} \cdot 100\% \quad (8)$$

Verifica-se, assim, que as curvas de polarização experimentais são uma importante ferramenta de investigação de processos corrosivos (PEREIRA, 2017). Além disso, essas curvas podem fornecer meios para a medida quantitativa de diversos parâmetros eletroquímicos da corrosão: taxas de corrosão (calculadas), possíveis alterações no mecanismo de dissolução do metal e no mecanismo de redução da espécie catódica, além de se obter as densidades de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) (WOLYNEC, 2003).

Wei (2007), estudou a resistência à corrosão, de dois tipos de aços fundidos martensíticos contendo cromo, em solução alcalina estática de NaOH 303g/L a 85° C. Os ensaios eletroquímicos desta pesquisa indicaram que o efeito de proteção pelo filme passivo de aço fundido contendo Cr foi temporário e o aço de baixo carbono sem teor de Cr também apresentou passividade química na mesma solução, Figura 2.16.

Figura 2.16- Ferro fundido branco: (a) Curvas de polarização anódica e (b) Composição química dos CPs.

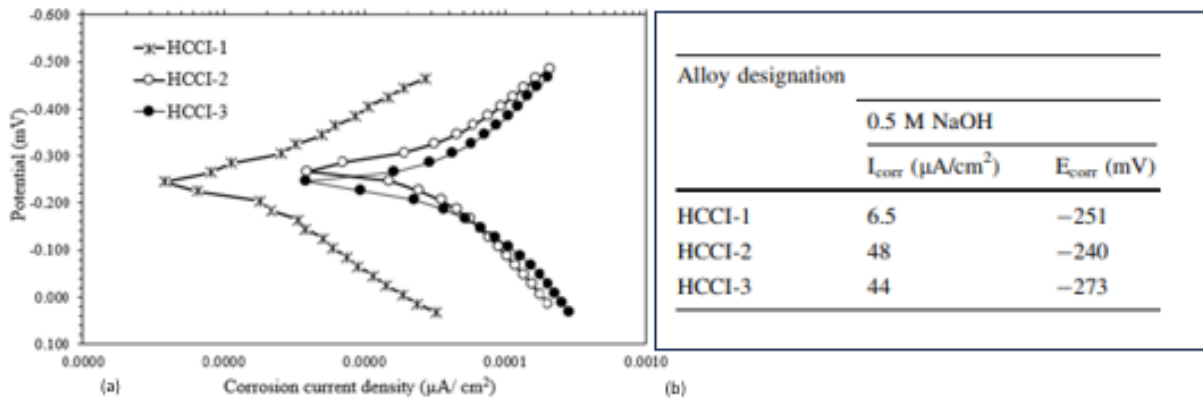


Fonte: Adaptado de Wei (2007)

O modo de corrosão do aço fundido contendo Cr testado foi composto de corrosão por dissolução ativa e fissuração por fragilização cáustica. A corrosão por dissolução foi o principal mecanismo para a perda de peso induzida, enquanto a fissuração severa por fragilização cáustica foi secundária.

Em suas análises eletroquímicas Aziz (2015) mostra através das suas curvas de polarização que a liga HCCI-2 apresentou os maiores valores de densidade de corrente de corrosão ( $48 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) e sofreu mais corrosão em comparação com as outras amostras. A liga HCCI-1 registrou uma redução significativa na densidade da corrente de corrosão ( $6,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) com a melhor resistência à corrosão entre as ligas testadas, Figura 2.17.

Figura 2.17- Ferro fundido branco em solução 0,5M de NaOH: (a) Curvas de polarização e (b) PC e Icorr.

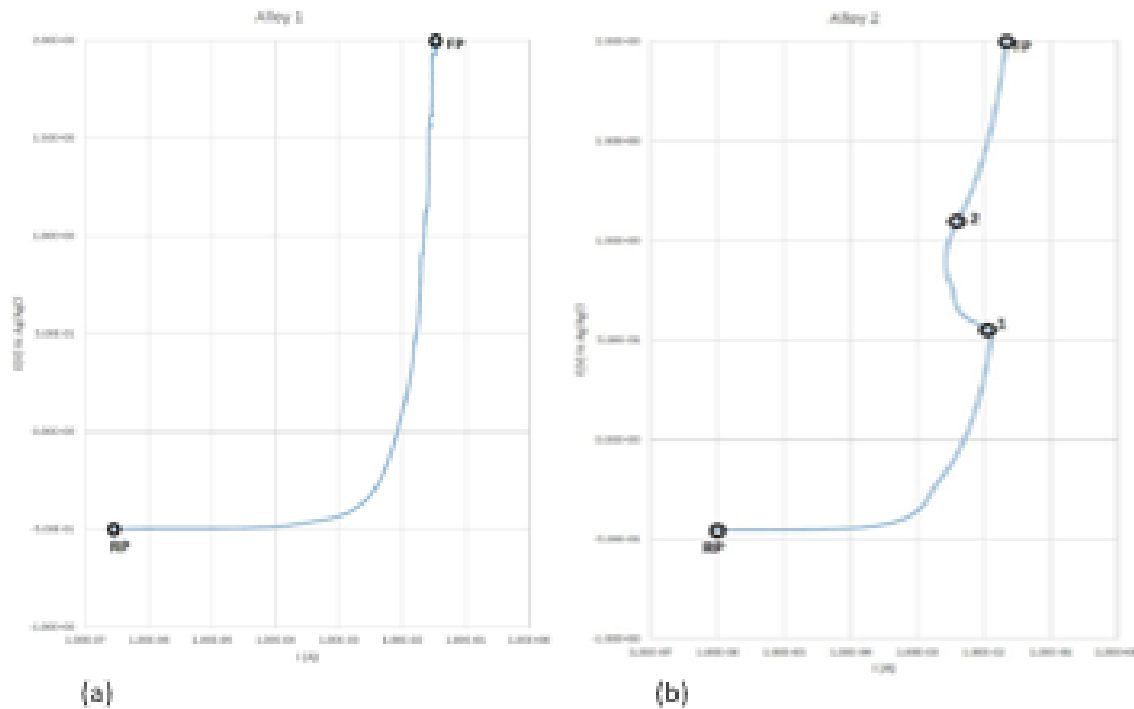


Fonte: Adaptado de Aziz (2015)

Da mesma forma, o HCCI-2 obteve o potencial de corrosão mais nobre (-240 mV), em comparação com os potenciais de corrosão das ligas HCCI 1 (-251 mV) e HCCI-3 (-273 mV). Além disso, a densidade da corrente de corrosão de todas as amostras é elevada em solução 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em comparação com soluções de 3,5% em peso de NaCl e 0,5 M de NaOH.

Maimuthu (2016) estudou o comportamento de corrosão do revestimento, de ferro fundido alto cromo, em peças de aço carbono. O experimento conduzido em ambientes diferentes PH (1,5; 2,0 e 7), utilizando a técnica de polarização anódica verificou que para os diferentes meios não houve corrosão de carbonetos de Cr e Ni e que o desenvolvimento do diagrama de Pourbaix sobreposto mostra que a formação de uma camada passiva, de austenítica ou martensítica, desempenha um papel significativo na corrosão das ligas de revestimento duro.

Figura 2.18- Curvas de polarização anódica: (a) Liga 1-PH 1,5 e (b) Liga 2-PH 2.



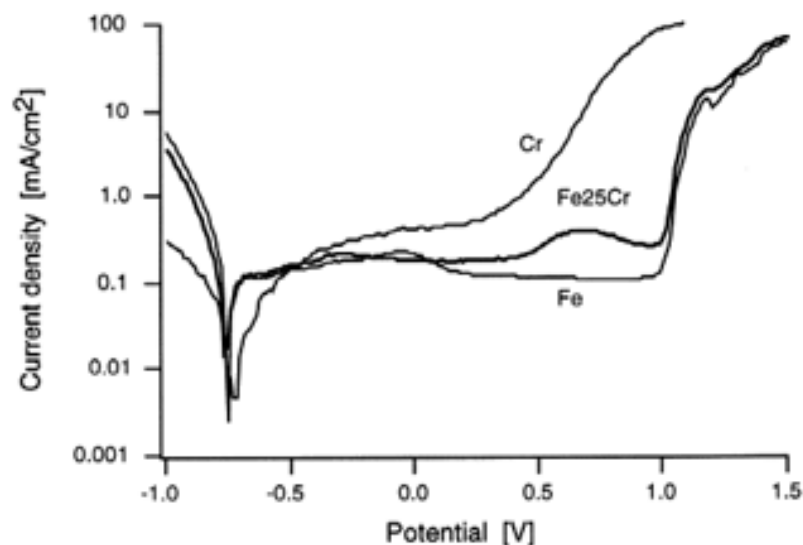
Fonte: Maimuthu (2016).

As ligas Fe, Fe<sub>-25</sub>Cr e Fe<sub>-17</sub>Cr<sub>-33</sub>Mo foram estudadas, por Schmutz (1999). Os filmes de metal e liga utilizados foram preparados por deposição de magnetron sputter sobre um cristal de quartzo cortado. A composição dos filmes passivos após a polarização anódica foi determinada por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) perfil de profundidade.

Em NaOH 0,1M, Fe<sub>-25</sub>Cr passivo exibiu um ganho de massa quando o potencial foi aumentado. XPS mostrou que os cátions de ferro se acumularam na parte externa do filme passivo porque o óxido de ferro não se dissolve em soluções alcalinas.

As curvas de polarização das amostras são mostradas na . Onde verifica-se que para todos os materiais estudados não foi visível nenhuma região de dissolução ativa, indicando que eles eram espontaneamente passivos. A dissolução transpassiva de cromo é fixada em aproximadamente 0,5 V, enquanto para Fe e Fe<sub>-25</sub>Cr a região de potencial passivo se estendeu até aproximadamente 1,1 V.

Figura 2.19- Curvas de varredura potencial de Fe-25Cr, Fe e Cr em NaOH 0,1M.



Fonte: Schmutz (1999)

## 2.12 Impedância

O experimento de impedância eletroquímica é realizado utilizando o mesmo sistema de eletrodos e eletrólito descrito na análise de polarização e na maioria das pesquisas traz informações complementares as obtidas nos ensaios de polarização. Este método apresenta algumas vantagens: o uso de sinais muito baixos que não perturbam as propriedades do eletrodo, frequência de aproximadamente  $10^{-3}$  a  $10^4$  Hz, a possibilidade de analisar as reações de corrosão e obter as taxas de corrosão em meios de baixa condutividade e a resistência à polarização e a capacitância da dupla camada ser determinadas numa mesma medida. O método apresenta limitações, como a não determinação das inclinações de Tafel (GOMES, 2013).

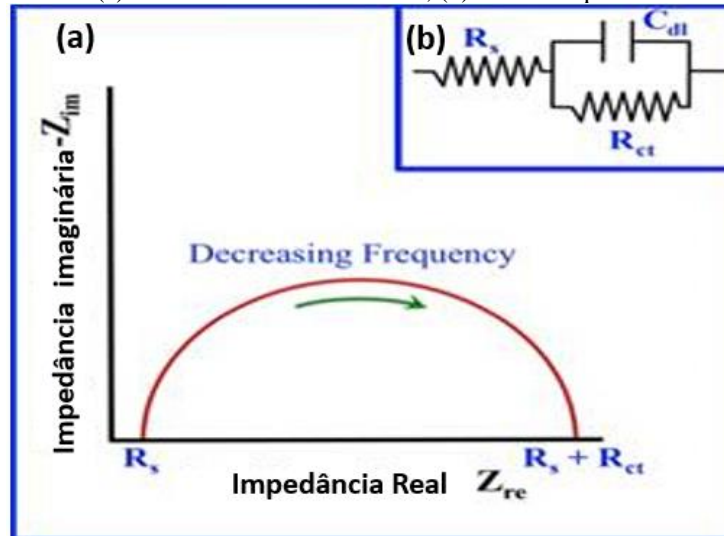
A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) (EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy) (ASTM G106), tem demonstrado aplicabilidade em uma ampla gama de trabalhos eletroquímicos (BESERRA, 2001; ANTONIO-LOPEZ, 2002; OSÓRIO, 2004). Nesse método, aplica-se um potencial de corrente alternada ao invés de um potencial de eletrodo de corrente contínua.

Essa técnica tem uma aceitação considerável nas investigações acadêmicas e em algumas aplicações industriais em que é utilizada para avaliação da resistência à corrosão de recobrimentos de diversas naturezas (ANDRE, 2018)

Um circuito equivalente pode ser utilizado para modelar a reação eletroquímica na impedância, em que cada elemento do circuito corresponde a um dos processos eletroquímicos, químicos ou físicos, onde se tem um controle difusivo do processo de corrosão, Figura 2.20,

onde  $R_p$  e  $R_s$  são a resistência à polarização e a resistência da solução, respectivamente,  $W$  é a impedância de Warburg e  $C_{dl}$  é a capacitância associada com a interface eletrodo/eletrólito.

Figura 2.20- (a) Interface eletrodo-eletrólito, (b) circuito equivalente.



Fonte: Wolyneec, 2003.

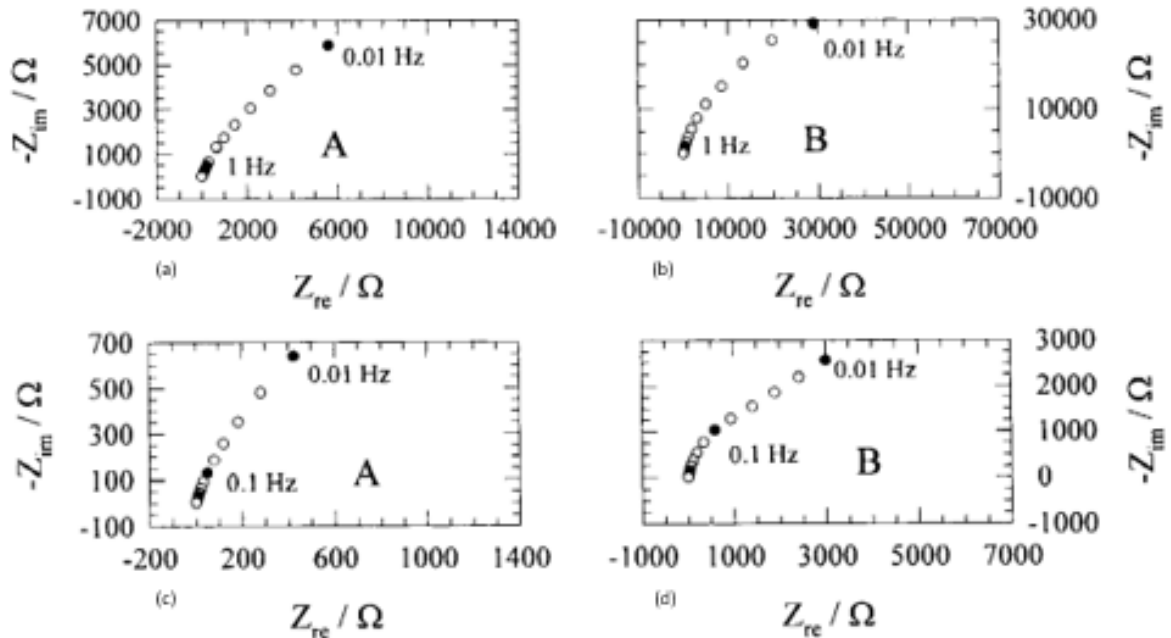
A construção dos resultados experimentais da EIE pode ser feita de duas formas: através das curvas de Nyquist e das curvas de Bode, todavia a mais utilizada é o diagrama de Nyquist. Este relaciona a impedância real (no eixo x) com a impedância imaginária (no eixo y) a partir de vários pontos que são obtidos da análise. No diagrama há a representação de muitos intervalos de frequência, logo há muitos pontos que indicam a direção do vetor de impedância assim como mostram a grandeza da impedância eletroquímica (RIBEIRO, 2015).

Na Figura 2.20 é possível observar o diagrama de Nyquist. No eixo real verifica-se a resistência do eletrólito ou resistência da solução que é interceptado pela curva revelando uma frequência máxima ao final do semicírculo (lado esquerdo). No lado direito o eixo é interceptado pelo valor de baixa frequência angular e essa intercessão fornece a resistência de polarização ou resistência de transferência de carga. A resistência de polarização indica o que ocorre no contato entre a solução e o metal a produção de um filme passivador, quanto maior for o diâmetro do arco capacitivo da resistência de polarização menor a corrosão no metal, ou seja, maior será a resistência de um filme na superfície do metal em contato com a solução (WOLYNEC, 2003).

Bouzek (1999) comparou a cinética de dissolução do ferro fundido puro e FFB em solução altamente alcalino (NaOH 14M) variando a temperatura de 20 a 60° C. Utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica, foi verificando a dissolução anódica cinética dos

materiais pesquisados. Os espectros encontrados indicam uma estrutura de camada passiva dupla com a resistência interna, protetora e ponderada da subcamada, diminuindo com o aumento da temperatura. Observou-se, também, que o ferro fundido branco apresenta comportamento diferente quando comparado ao ferro puro, exceto a 20° C e mesmo para essas condições notou-se diferenças: o ferro fundido branco apresenta valores inferiores de resistência da camada passiva de 1 a 2 ordens de grandeza quando comparados ao ferro puro, Figura 2.21. Isto confirma a teoria sobre a influência negativa do carboneto de ferro na resistividade à corrosão do ferro em eletrólitos altamente alcalinos.

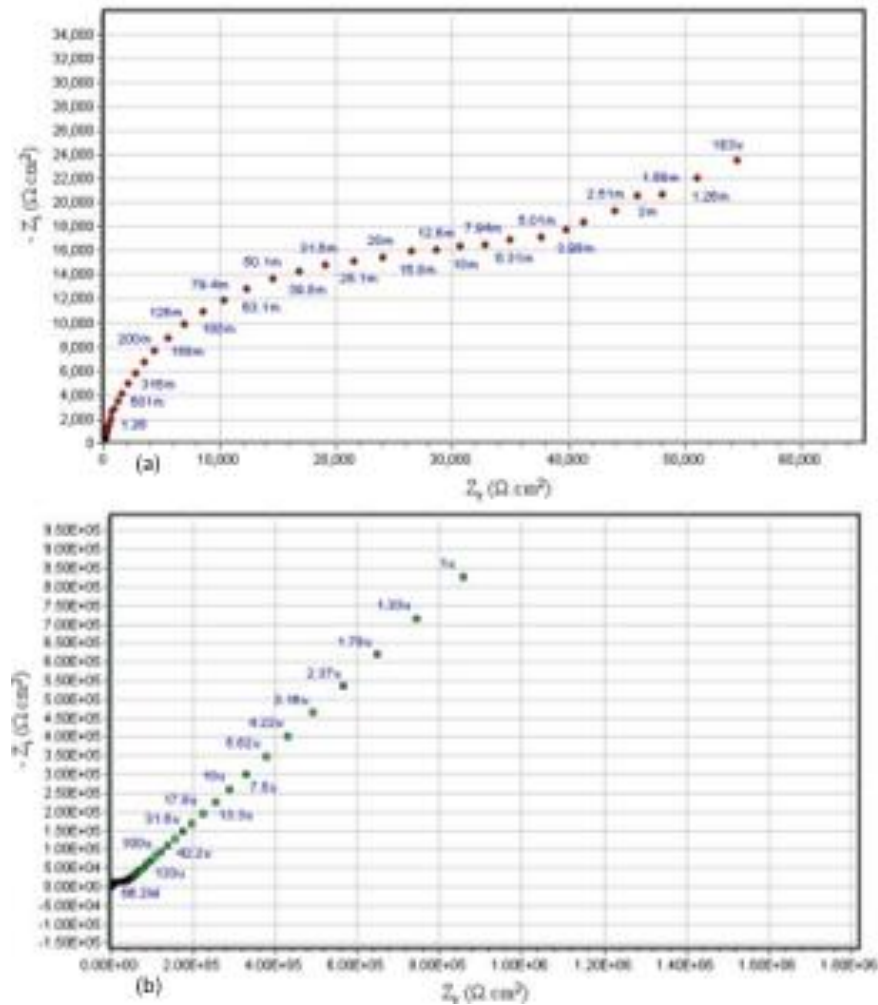
Figura 2.21- Impedância eletroquímica em NaOH 14M a 20° C: (a) Ferro puro (-760mV), Ferro puro (-200mV), (c) Ferro fundido branco (-780mV) e (d) (-200mV).



Fonte: Adaptado de Bouzek (1999)

Farias (2010) pesquisou a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis e aços carbono em meios ácidos e neutro. O aço inoxidável 444 e o aço carbono 1020 apresentaram maior e menor resistência à corrosão, respectivamente, em todos os testes realizados. Já os outros aços ligados testados, o aço T22 apresentou bom comportamento se comparado aos demais materiais.

Figura 2.22- Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço L8013Cr em PH=7,0: (a) Diagrama de Nyquist e (b) Simulação



Fonte: Adaptado de Farias (2010)

A Figura 2.22(a) revela a existência de controle misto de reação eletroquímica: cinética de transferência de carga na interface seguido de difusão iônica. Tal comportamento é característico de superfícies de metais nobres, tal como aços inoxidáveis, que são protegidos por um filme de oxihidróxido passivo e aderente. Na simulação computacional foram extraídos os parâmetros eletroquímicos, como mostra a Figura 2.22(b).

West (1970), analisando curvas experimentais de polarização de aços inoxidáveis, identificou a influência da fase sigma e de carbonetos de cromo. Neste trabalho as curvas de polarização foram construídas com a finalidade de verificar a resistência eletrolítica a corrosão dos materiais envolvidos neste processo



### **3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

Com o intuito de estudar o comportamento e propriedades de resistência a corrosão de uma peça de FFB-Cr recuperada em ambiente industrial, amostras de FFB-Cr (rotor da bomba Blow-Off) e NaOH foram doados por uma indústria de alumina da região, vindo acompanhado das especificações enviadas pelos fabricantes. O material doado é classificado como ASTM A532, Classe III, tipo A e depois de soldado com dois diferentes consumíveis (ER307L e HMn), foi dividido em nove tipos de amostras. A organização dos experimentos para a análise da resistência a corrosão das amostras aconteceu em três etapas: Análises microestruturais, composição química e análises eletroquímicas.

#### **3.1 Condições iniciais**

Este capítulo apresenta os materiais, equipamentos e metodologias aplicadas e envolvidas nas atividades experimentais do presente trabalho, no qual estão descritos a preparação de todos os corpos de prova: FFB-Cr+AISI307L e FFB-Cr+HMn, bem como os preparos e materiais necessários para a caracterização macro e microestrutural, análise qualitativa de corrosão através da medição dos potenciais de corrosão, comportamento da polarização e resistência dos materiais, assim como análises quantitativas de corrosão.

A soldagem foi realizada em um único passe de espessura de 15 mm, De acordo com a quantidade de carbono equivalente presente com base nos elementos presentes na liga, determina-se o valor da temperatura de preaquecimento para o material, que foi estabelecida na faixa de temperatura de 250°C. Este valor está relacionado ao alto teor de elementos de liga, como cromo e o níquel, que altera completamente o comportamento de transformação de fase do material.

É necessário que a taxa de arrefecimento seja muito baixa após a soldagem, portanto, a peça foi colocada em banho de Cal (CaO) até atingir o resfriamento.

#### **3.2 Soldagem das peças teste**

Todos os materiais utilizados nesta pesquisa foram obtidos de fontes seguras e certificados por seus fabricantes. O FFB-Cr que aqui será chamado de material base (MB) da soldagem foi fornecido por uma indústria local, assim como suas especificações estruturais e químicas.

Os arames, AWS ER307L (ER307L) e DS026KST TUB MN AO (HMn), utilizados foram escolhidos para este processo por apresentarem algumas características específicas como: grande quantidade de austenita em sua estrutura, o que aumenta a resistência do material as tensões residuais, e a significativa quantidade de cromo, níquel e manganês, que aumentam a resistência do material em relação as tensões residuais e a corrosão, Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Composição Química das ligas metálicas estudadas.

Materiais	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	S	P	Cr/C
ASTM A532 Classe III, tipo A	2,0-3,3	1,5 max	2,0 max	2,0 max	23,0-30,0	1,2 max	0,06 Max	0,06 max	0,1 Max	9,1
ER307L	0,07-0,1	0,65-1	6,5-7,5	6,5-7,5	18-19	0-0,05	-	0-0,15	0-0,02	190
HMn	1,0-1,3	<0,80	11,5-13,5	1,5-2,5	1,5-2,0	<0,75	-	-	-	1,538

Fonte: Autoria Própria, 2023\*.

\*Dados fornecidos pelos fabricantes.

Os parâmetros de soldagem foram obtidos experimentalmente e baseados em dados já existentes na literatura de materiais de composição similares ao FFB-Cr. Este processo inicial de soldagem e produção da peça estudada nesta pesquisa faz parte de um projeto de pesquisa que está sendo desenvolvido no Laboratório de Caracterização de Materiais Metálicos LCAM) – UFPA.

Os valores de soldagem encontrados são: velocidade de alimentação de 16,0 m/min, juntamente com uma velocidade de soldagem, 40,0 cm/min, que proporcionou um cordão com bom aspecto superficial, ângulo da tocha ( $\alpha^\circ$ ) com a amostra foi de  $90^\circ$ . O gás de proteção utilizado foi uma mistura de 90% argônio (Ar), 5% gás carbônico (CO<sub>2</sub>) e 5% oxigênio (O<sub>2</sub>), além disso foi utilizada uma temperatura de pré-aquecimento de 250 °C, este procedimento foi utilizado para ambas as etapas de soldagem. A Tabela 3.2 apresenta os pacotes operacionais empregados neste deste trabalho.

Tabela 3.2- Pacote operacional de soldagem utilizado.

Pacote Operacional								
Processo	Consumível	Tensão U (V)	Vel. al. (m/min)	V. gás (l/min)	Vel. de Sol. (cm/min)	DBCP (mm)	$\alpha$ (°)	H (J/mm)
GMAW	307L	32,0	16,0	18,0	40,0	18,0	90	642
FCAW	HMn	32,0	16,0	18,0	60,0	18,0	90	1020

Fonte: Autoria própria.

Sendo: Vel. al. – Velocidade de alimentação, V. gás – Vazão do gás de proteção, Vel. de Sol. - Velocidade de soldagem,  $\alpha$  – Ângulo da tocha de soldagem com a amostra.

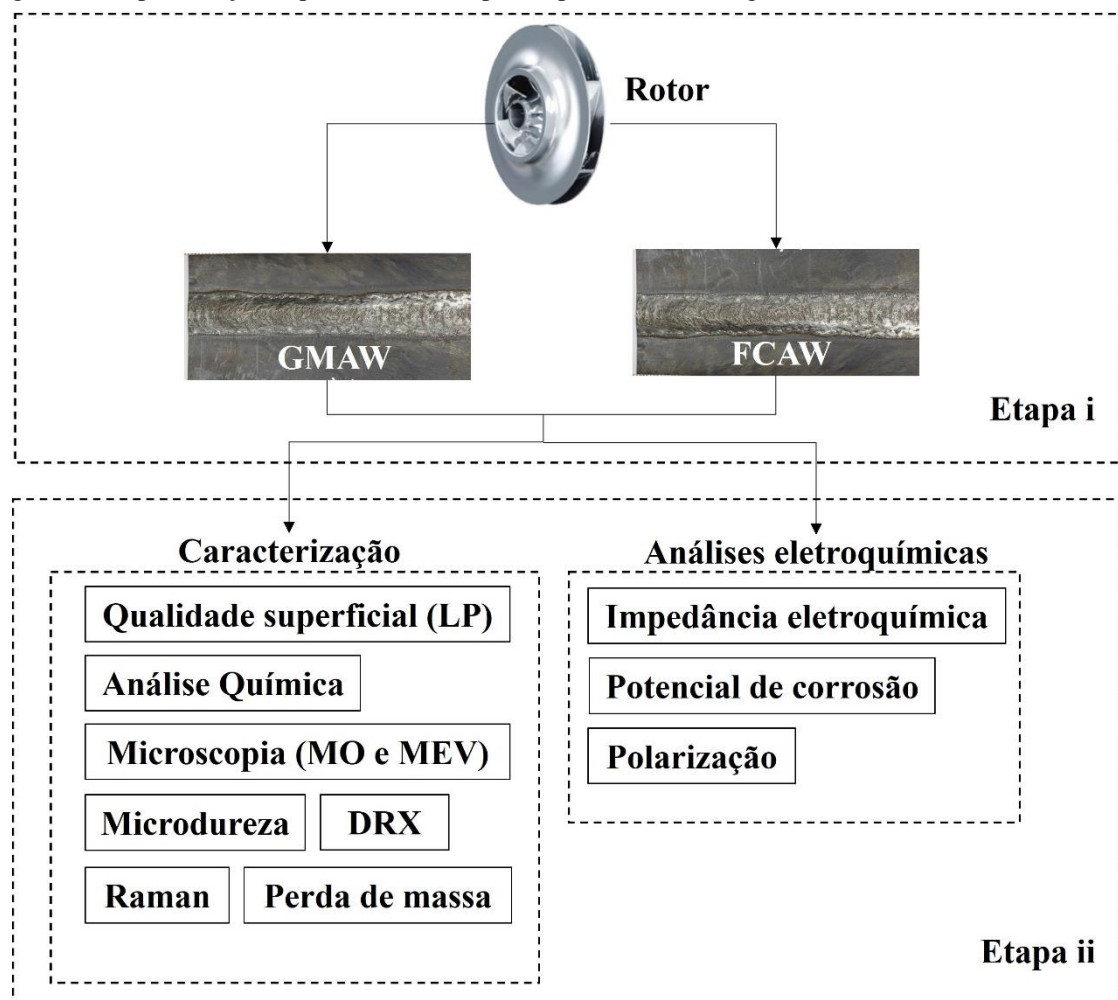
O processo de união foi dividido em duas etapas distintas. A etapa “i” ocorreu com a soldagem pelo processo GMAW, utilizando o consumível ER 307L de 1,20 mm de diâmetro.

A deposição do revestimento ocorreu sobre uma amostra retirada do rotor da bomba Blow-Off (alto Cr), com uma distância bico de contato/peça (DBCP) de 18,0 mm. A união foi realizada em simples deposição, sem chanfro, com abertura de 5,0 mm. Também foi utilizado um cobre-junta metálico na raiz do corpo de prova.

Ainda na etapa “i” houve a soldagem de outra amostra pelo processo FCAW, com o consumível HMn de 1,60 mm de diâmetro. A deposição do revestimento se deu de forma semelhante ao processo GMAW diferindo apenas a velocidade de soldagem, que foi de 60 cm/min.

Na etapa “ii”, as amostras soldadas com o arame austenítico ER 307L e o arame KST TUB MN OA foram preparadas para realização dos ensaios de qualidade superficial (Líquido Penetrante - LP), caracterização micrográfica (Microscopia Ótica–MO e Microscopia Eletrônica de Varredura–MEV), mecânica e eletroquímica. Através da Figura 3.1 pode ser visualizado o fluxograma com as etapas deste trabalho.

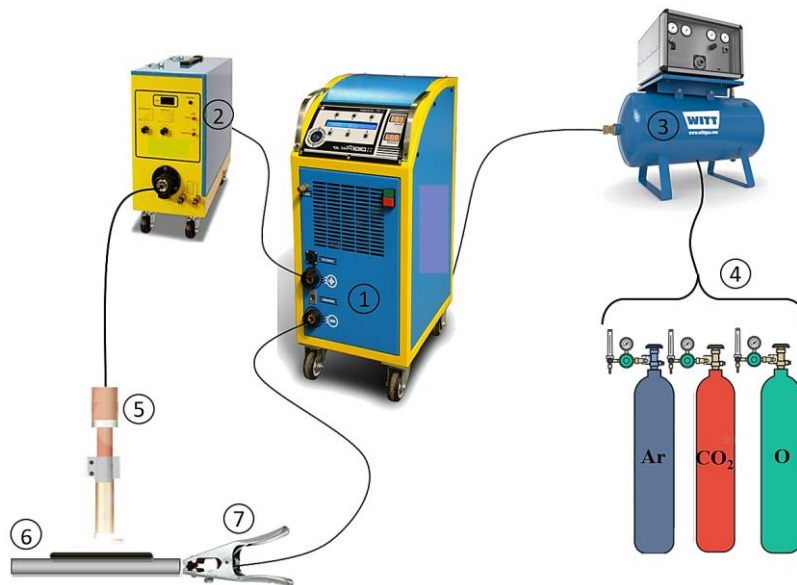
Figura 3.1-Representação esquemática das etapas do processo de soldagem das amostras do rotor da bomba.



Fonte: Autoria própria.

Foi utilizada uma fonte eletrônica Digiplus do tipo multiprocessos, tensão em vazio de 50 V, corrente máxima de 600 A e tensão máxima de 85 V, e alimentador de arame modelo STA-20D da marca IMC – Soldagem. O esquema geral de montagem do processo de soldagem é ilustrado na Figura 3.2.

Figura 3.2-Configuração dos equipamentos utilizados no experimento: 1 - Fonte de soldagem; 2 - Alimentador de arame; 3 - Misturador de arame; 4 - Gases de Proteção; 5 - Tocha de Soldagem; 6 – Amostra e 7 – Aterramento

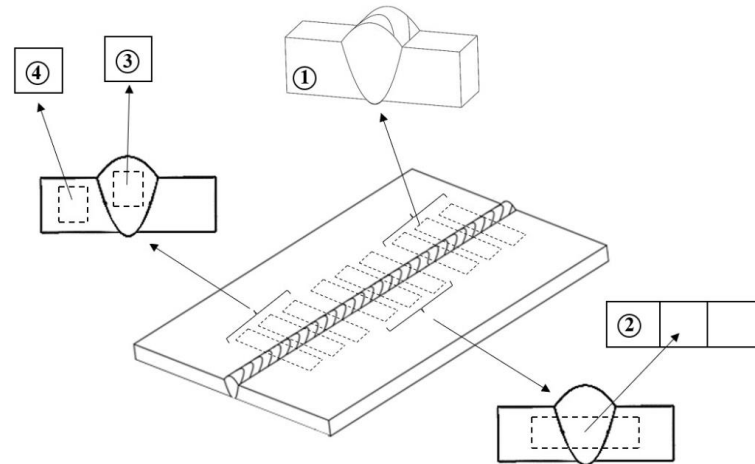


Fonte: Autoria própria.

### 3.3 Preparação das amostras

Após obtenção das peças soldadas, estas foram seccionadas de acordo com as necessidades dos ensaios e material de análise (caracterização macrográfica, micrográfica, mecânica e eletroquímica). O que originou ao todo nove amostras (Figura 3.3), três para as análises macrográficas, micrográficas e mecânica, três para as análises de perda de massa e três para as análises eletroquímicas obedecendo recomendações da NACE TM0169/G31-12a.

Figura 3.3-Esquema de cortes das amostras para execução dos ensaios.



Fonte: Autoria própria.

Sendo: 1 – Amostras para análises de macrografia, micrografia e mecânica (microdureza HV);  
2 – perda de massa; 3 e 4 – ensaios eletroquímicos.

### 3.4 Caracterização por espectrometria de emissão ótica

Para a análise química das amostras foi utilizado um equipamento de espectrometria de emissão ótica, com base na norma ASTM A 751 (2014). Os resultados dessas análises foram determinados pelo princípio da queima localizada do material a ser analisado, com dez (10) queimas em cada amostra. O espectrômetro utilizado foi o modelo HITACHI PMI MASTER Smart.

### 3.5 Microscopia ótica (MO)

Para análise microestrutural dos corpos de prova, foram feitas microscopias óticas em microscópio metalográfico com equipamento microscópio ótico o Axio Lab. A1, da ZEISS, objetivando avaliar morfologias, dispersão e constituintes presentes. Para isto, após o embutimento, as amostras foram lixadas seguindo a ordem de granulometria 80, 120, 220, 320, 400 e 600mesh e polidas com alumina de 9, 3 e 1  $\mu\text{m}$ . As amostras foram atacadas com tempos de ataque 5 a 20 segundos com reativo Nital 3%.

### 3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A mesma preparação das amostras utilizada para a microscopia ótica foi adotada para análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do fabricante TESCAN modelo VEGA 3 e microssonda EDS

ThermoScientificUltraDry localizados e instalados no laboratório metalográfico do LCAM/UFPA em Belém, PA.

### **3.7 Difração de Raio-X (DRX)**

As análises por DRX foram realizadas no Difratorômetro de Raios-X (DRX) modelo Empyrean da PANalytical, tubos de raios-X cerâmico de anodo de Co ( $K\alpha_1 = 1,789010 \text{ \AA}$ ), foco fino longo, filtro  $K\beta$  de Fe, detector PIXCEL3D-Medpix3 1x1, no modo scanning, com voltagem de 40 kV, corrente de 35mA. Varredura  $20^\circ$  a  $140^\circ 2\theta$ , tamanho do passo  $0,026^\circ$  em  $2\theta$  e tempo/passo de 27,5 s. Fenda divergente:  $1/4^\circ$  e anti-espalhamento:  $1/2^\circ$ , máscara: 10 mm. O equipamento está localizado no laboratório de caracterização mineral do Instituto de Geociências (IG-UFPA) em Belém, PA.

### **3.8 Ensaios eletroquímicos**

A Norma ASTM G5-94 (2004), traz orientações e informações generalizadas sobre testes de corrosão por imersão e já em seu escopo indica que os testes de corrosão, por sua própria natureza, impedem uma padronização completa.

É impraticável propor um procedimento de teste de corrosão laboratorial padrão inflexível para uso geral, exceto para testes de qualificação de material onde a padronização é necessária. Um dos propósitos da norma de testes de corrosão é promover uma melhor correlação de resultados no futuro e a redução de relatórios conflitantes por meio de um registro mais detalhado de fatores e condições significativas. Ao projetar qualquer teste de corrosão, deve-se considerar os vários fatores discutidos na norma, porque esses fatores afetam os resultados obtidos.

Os métodos e procedimentos descritos em ASTM G5-94 (2004) representam as melhores práticas atuais para a realização de testes de corrosão por imersão em laboratório desenvolvidos por especialistas em corrosão nas indústrias de processo. Para uma interpretação adequada dos resultados obtidos, a influência específica de uma ou mais das seguintes variáveis deve ser considerada: temperatura, agitação, oxigênio dissolvido, contaminantes químicos, fissuras na amostra e corrosão por pites.

Com relação as amostras, estas sempre devem estar pelo menos em duplicatas, ou os testes serem feitos em duplicatas. Em testes de imersão em laboratório, as taxas de corrosão de amostras duplicadas estão geralmente entre  $\pm 10\%$  uma da outra quando o ataque é uniforme. Se as taxas excederem essa variação, o reteste deve ser considerado. Exceções ocasionais, nas quais uma grande diferença é observada, podem ocorrer sob condições de passividade limítrofe

de metais ou ligas que dependem de um filme passivo para sua resistência à corrosão. Quando ocorrem grandes disparidades nas taxas de corrosão medidas, em vez de relatar uma taxa média de corrosão, a razão para a disparidade deve ser investigada e relatada. Se o motivo da disparidade não puder ser encontrado, o novo teste deve ser considerado.

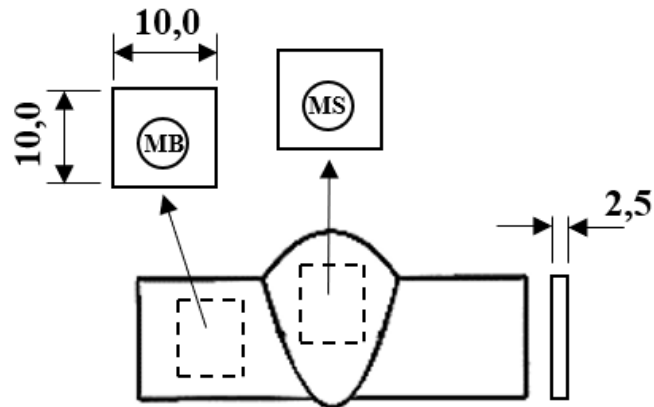
O tamanho e o formato dos corpos de prova de corrosão variam de acordo com a finalidade do teste, natureza dos materiais e aparato de teste. Uma amostra de teste retangular ou circular é preferida para testes de corrosão em laboratório. Seu tamanho e dimensões são tipicamente determinados pelo vaso de teste sendo usado e o volume da solução de teste disponível. É desejável uma razão entre a área da superfície e a massa da solução menor que a da 0,20 mL/mm<sup>2</sup> e uma relação entre a área da borda e a área total menor do que 20%, normalmente, são preferidos corpos de prova retangulares de 20 mm por 50 mm (0,75 pol. Por 2,0 pol.) com espessura de 1,6 mm a 4,8 mm (0,063 pol. A 0,19 pol.), com ou sem furo. Dimensões alternativas podem ser mais adequadas para testar as condições da interface líquido/vapor.

Todas as amostras foram medidas cuidadosamente para permitir um cálculo preciso das áreas expostas. Um cálculo de área geométrica preciso para  $\pm 1$  % é geralmente adequado.

As condições do teste foram controladas durante todo o teste, a fim de garantir resultados reprodutíveis. O conteúdo químico deve ser relatado como porcentagem por massa das soluções. Molaridade e normalidade também são úteis na definição da concentração de produtos químicos em algumas soluções de teste. A densidade da solução e o pH também devem ser relatados e a duração de qualquer teste deve ser determinada pela natureza e finalidade do teste.

Antes da realização dos experimentos eletroquímicos foi necessário o preparo e tratamento dos corpos de prova que foram separados em metal base (MB) e metal de solda (MS), derivados dos dois processos de soldagem, tendo desta forma os corpos de prova: Metal base (MB), solda 1– AISI307L/GMAW (307L) e solda 2- KST TUB MN AO/FCAW (Fe-Cr-Ni-Mn) com dimensões 10,0 x 10,0 x 2,5 mm (Figura 3.5).

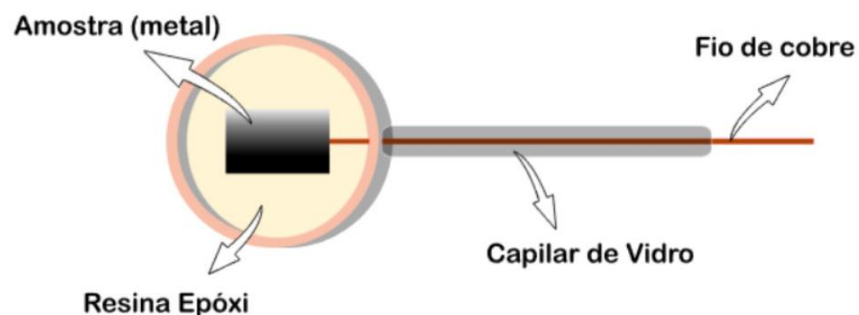
Figura 3.4- Esquemática dos cortes dos corpos de prova para os ensaios eletroquímicos, medida em mm.



Fonte: Próprio autor

Os três diferentes eletrodos de trabalho (ET) foram preparados, um a um, da seguinte forma: As amostras MB, 307L, HMn foram, individualmente, fixadas a um fio de cobre, através de soldagem, seguido da inserção deste fio em um capilar de vidro (para a proteção). Parte do fio de cobre e do capilar foi embutido juntamente com a amostra em resina poliéster com o auxílio de um aro feito de tubo PVC para delimitar a região da resina, após o embutimento foram utilizadas lixas para a retirada dos excessos de resina da face da ET e permitir a exposição da amostra ao meio corrosivo. Esse procedimento também foi realizado para remover defeitos metálicos, óxidos e impurezas da superfície ativa, o comprimento médio do ET é de 18 cm, e seus detalhes podem ser observados na Figura 3.5.

Figura 3.5-Modelo do eletrodo de trabalho.



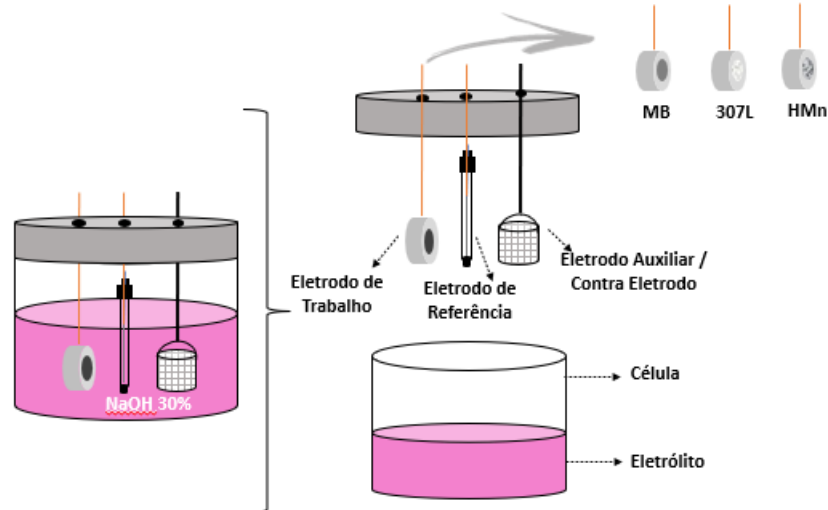
Fonte: Adaptado de Barbosa 2020

Com os eletrodos de trabalho prontos, foram realizados os ensaios de potencial de circuito aberto, curvas de polarização e impedância eletroquímica, em temperatura ambiente e com agitação. Os ET's foram mergulhados em uma célula eletroquímica contendo 500 mL de solução de soda caustica (NaOH) a 30% de concentração e PH 14, o volume foi mantido em



todos os ensaios, e o eletrólito trocado no início de cada novo ensaio para manutenção dos valores iniciais do pH da solução, conforme Figura 3.6.

Figura 3.6-Desenho esquemático da célula eletroquímica.

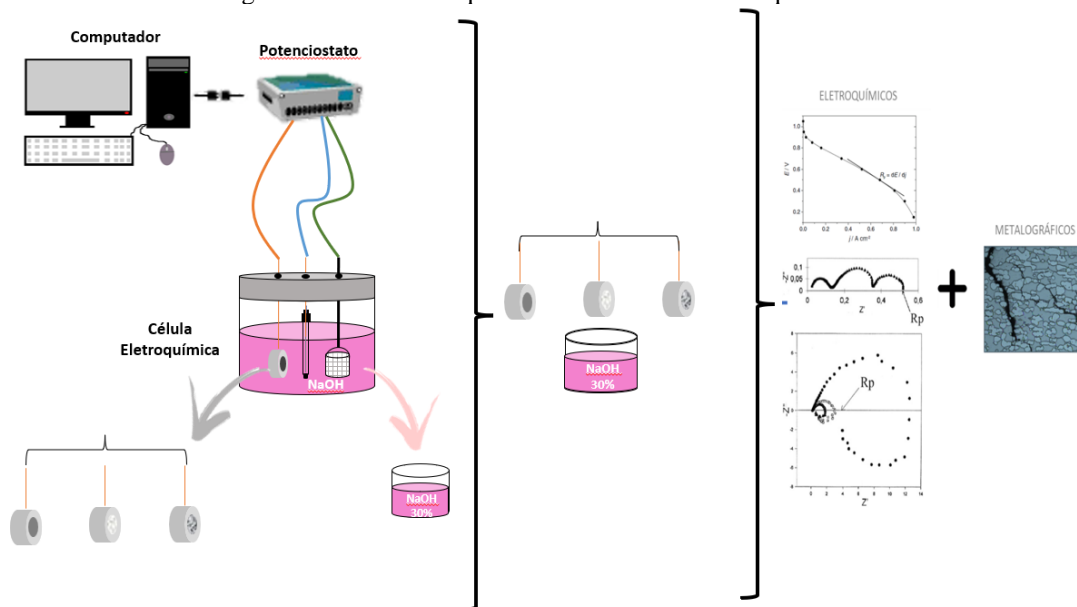


Fonte: Próprio Autor

Antes dos ensaios, a superfície de cada amostra foi polida, desengordurada com etanol e lavadas em água destilada. Nos ensaios eletroquímicos foi utilizado um sistema de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência denominado de eletrodo de Hg/HgO, um contra eletrodo de rede de platina e os eletrodos de trabalho das ligas investigadas.

O conjunto que compõe o ensaio eletroquímico, que por sua vez é interligado a um sistema de aquisição de dados para posterior tratamento é projetado para operar com 220 V de tensão. Os três eletrodos utilizados para cada ensaio, são fixados por terminais elétricos interligados ao potenciostato/galvanostato, ambos ligados ao microcomputador com software ESA 400 da Gamry Instruments para obtenção e análise das curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas, potencial de corrosão e impedância eletroquímica. O monitoramento do experimento foi realizado em um tempo de 1800 segundos, com leitura a cada 10 segundos.

Figura 3.7-Desenho esquemático dos ensaios eletroquímicos.



Fonte: Próprio Autor

As curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas foram obtidas na faixa de sobretensão -850 e +650 mV em relação ao valor do potencial obtido anteriormente e sua velocidade de varredura foi de 0,5 mV/s, ambos os ensaios foram realizados em triplicata. Para a verificação da resistência do material e do eletrólito, ensaios de impedância eletroquímica foram estabelecidos e seus diagramas foram feitos variando a frequência 1000Hz até 0,1 Hz, com uma amplitude de voltagem de 5 mV.

Os resultados gráficos dos dados obtidos nos ensaios de potencial de corrosão, polarização e impedância foram utilizados para a estimativa dos valores de  $E_{corr}$  e  $I_{corr}$ , pelo método de extrapolação de Tafel, assim como o perfil de resistência dos materiais em relação ao meio.

### 3.9 Espectroscopia Raman

O ensaio de espectroscopia Raman foi realizado logo após o ensaio de polarização eletroquímica com o objetivo de verificar os constituintes da camada passivadora nos materiais estudados.

Os espectros Raman foram obtidos numa geometria retroespalhamento na região espectral de 60–1800  $\text{cm}^{-1}$  usando um espectrômetro LabRAM-Evolution Horiba equipado com uma grade de 1800 g/mm, o qual possui um sistema de detecção conhecido como charge-coupled device (CCD) que é resfriado via sistema termoeletrônico. Um laser de estado sólido ( $\lambda$

= 633 nm) foi usado para excitar as amostras, com uma potência em torno de 32,0 mW, com auxílio de um microscópio Olympus e uma lente de 20x (abertura de 0,25). Os espectros foram registrados com quatro acumulações e cada um obtido com um tempo de 60 s. A resolução espectral o equipamento usado é  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Além disso, os espectros foram obtidos em cinco pontos diferentes da amostra, objetivando obter a máxima característica vibracional de cada uma delas e garantir a reprodutibilidade dos resultados Raman.

### 3.10 Perda de Massa

Os ensaios de perda de massa foram realizados com a imersão das juntas soldadas (MB+307L e MB+ Fe-Cr-Ni-Mn) em 1500 mL de NaOH em temperatura ambiente em um sistema com agitação.

O sistema foi construído com um agitador da marca Lucadema (modelo 01/09), becker de prolipropileno (2000 mL), filme PVC para vedar o sistema. Três amostras de cada corpo de prova (junta soldada) foram mergulhas em NaOH 30%, penduradas com fio de nylon e permaneceram imersos pelos períodos de: 72h, 144h e 216h.

Após a retirada dos corpos de prova esses foram cuidadosamente limpos para eliminar os possíveis produtos de corrosão remanescente, a amostra foi pesada e medida em instrumentos de precisão adequadas. A diferença entre a massa inicial e final foi utilizada para o cálculo da taxa de corrosão. De acordo com a norma ASTM G31-12.

Outro aspecto importante é a definição do tempo do experimento. Segundo a norma ASTM G31-12 se as taxas de corrosão previstas forem moderadas ou baixas, a seguinte equação fornece uma duração de teste sugerida:

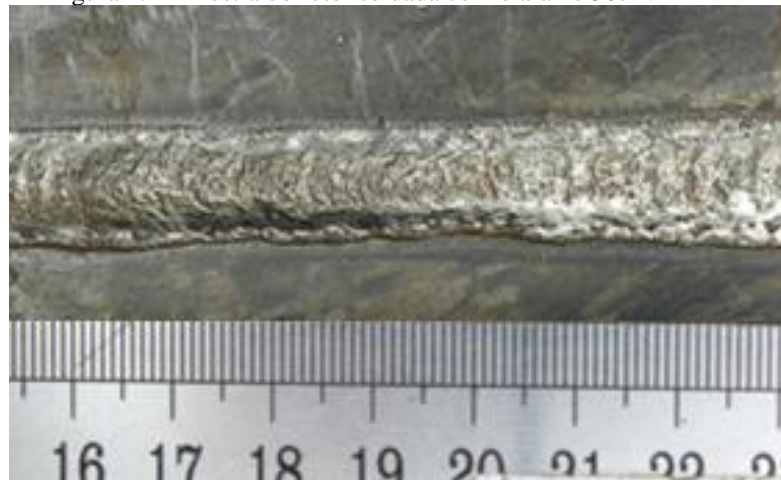
Duração do teste (h)=50/ taxa de corrosão (mm / y) ou Duração de teste (h)=2000/txa de corrosão (mpy). Quando a taxa de corrosão é de 0,25 mm / y (10 mpy), o teste deve durar pelo menos 200 h. Este método de estimar a duração do teste é útil apenas como uma ajuda para decidir, após um teste ter sido completado, se é desejável repetir o teste por um período mais longo. Períodos comuns de teste são de 24 a 240 h (1 a 10 dias).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Qualidade superficial

Depois do ensaio de líquido penetrante foi observado de forma geral que o processo de soldagem apresentou boas condições de estabilidade com baixa incidência de respingos. As uniões realizadas com o arame 307L e o HMn foram satisfatórias (Figura 4.1, Figura 4.2 e Figura 4.3), já que não foram observados defeitos como trincas ou descontinuidades por toda extensão do cordão, isto é um fator preponderante, visto que, tal fato vem fortalecer o pacote operacional utilizado que proporcionou essa boa homogeneidade para ambas as uniões.

Figura 4.1-Amostra do rotor soldada com o arame 307L.



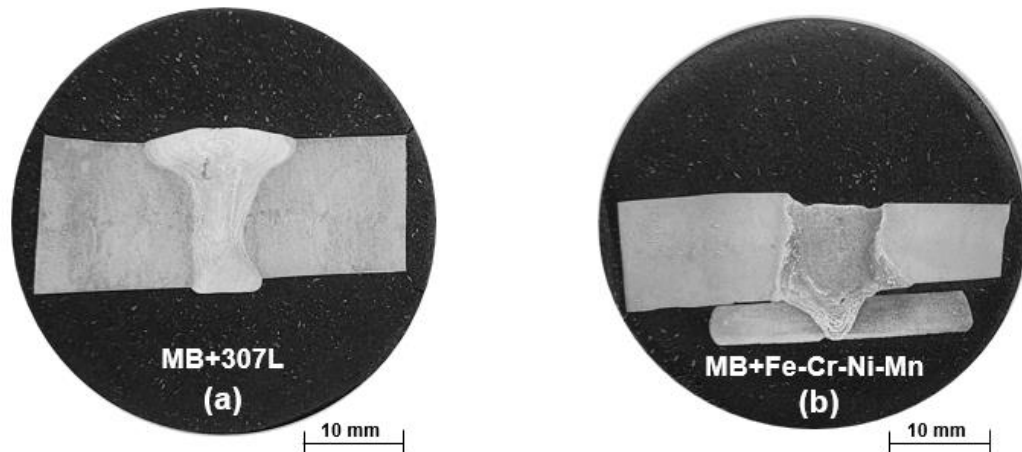
Fonte: Próprio autor, 2023.

Figura 4.2-Amostra do rotor soldado com arame HMn.



Fonte: Próprio autor, 2023.

Figura 4.3- Macro das soldas MB+307L e MB+Fe-Cr-Ni-Mn



Fonte: Próprio Autor

## 4.2 Valores de diluição

A Tabela 4.1 apresenta os gráficos dos valores médios de Diluição ( $\delta$ ) das amostras. Foi observado o aumento dos valores de diluição das amostras soldadas. Podemos destacar alguns pontos para explicar essa variação. Com diferentes espessuras nas regiões que formam a geometria do rotor, sendo que regiões mais delgadas necessitam de adequações nos parâmetros de soldagem, o que influencia diretamente nos níveis de diluição. O primeiro ponto é a não uniformidade do metal de base, haja vista que as amostras foram retiradas de seções de um rotor de bomba Blow Off, com regiões mais delgadas, o que influenciou na diluição. Outro ponto é a diferença do diâmetro dos arames, o arame HMn tem o diâmetro de 1,6 mm, já o arame 307L possui 1,2 mm, dessa forma o arame com maior diâmetro necessita de uma maior energia para que ocorra a sua fusão, promovendo assim um maior valor de diluição. Mesmo com o incremento do valor de velocidade de soldagem que foi de 40,0 cm/min (arame 307L) para 60 cm/min (arame HMn), o que não resultou na redução da diluição. Segundo Cabral (2018) maiores níveis de diluição ocasionam uma maior interação dos diversos materiais (material de adição, metal de base, gases, redução de óxidos, assim como a volatilização de alguns elementos), que ao final do processo de soldagem formam a poça de fusão. A Tabela 4.1 apresenta os valores médios obtidos.

Tabela 4.1-Valores médios de diluição e desvio padrão.

<b>Amostras</b>	<b>Diluição (<math>\delta</math>)</b>
<b>307L</b>	39,97 $\pm$ 2,37
<b>Fe-Cr-Ni-Mn</b>	63,01 $\pm$ 2,54

Fonte: Próprio autor.

### 4.3 Caracterização por espectrometria de emissão ótica

A composição química média do material base e dos cordões de solda podem ser visualizados na tabela a seguir, onde foi organizada de forma comparativa com dados fornecidos pelos fabricantes (ASTM A532, ER307L\* e HMn\*)

Tabela 4.2-Composição química média dos arames 307L, do aço ao Mn e o metal de base, em peso (%).

Material	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Nb	S	P	Cr/C
ASTM A532 Classe III, tipo A <sup>1</sup>	2,0-3,3	1,5 max	2,0 max	2,0 max	23,0-30,0	1,2 max	0,06 max	-	0,06 max	0,1 max	9,1
MB	2,5 $\pm$ 0,0	1,2 $\pm$ 0,1	0,7 $\pm$ 0,0	0,7 $\pm$ 0,0	33,8 $\pm$ 1,0	0,35 $\pm$ 0,0	0,4 $\pm$ 0,0	0,6 $\pm$ 0,0	0,01 $\pm$ 0,0	0,04 $\pm$ 0,0	13,52
ER307L*	0,07-0,1	0,65-1	6,5-7,5	6,5-7,5	18-19	0-0,05	-	-	0-0,15	0-0,02	190
307L	1,7 $\pm$ 0,0	1,0 $\pm$ 0,0	2,2 $\pm$ 0,0	2,6 $\pm$ 0,1	26,6 $\pm$ 0,4	0,15 $\pm$ 0,0	0,08 $\pm$ 0,0	0,2 $\pm$ 0,1	0,02 $\pm$ 0,0	0,03 $\pm$ 0,0	15,64
HMn*	1,0-1,3	<0,80	11,5-13,5	1,5-2,5	1,5-2,0	<0,75	-	-	-	-	1,538
Fe-Cr-Ni-Mn	1,45 $\pm$ 0,0	0,75 $\pm$ 0,0	4,13 $\pm$ 0,1	10,6 $\pm$ 0,0	17,2 $\pm$ 0,1	0,15 $\pm$ 0,0	0,2 $\pm$ 0,0	0,4 $\pm$ 0,0	0,03 $\pm$ 0,0	0,05 $\pm$ 0,0	11,86

Fonte: Próprio autor, 2022.

É notável, que para a amostra Fe-Cr-Ni-Mn o teor de Cr, que é um importante elemento de proteção a corrosão, se eleva após o processo de soldagem. Tal fato pode ser explicado pela quantidade de cromo no material base (ASTM A532), é observado também, de forma menos expressiva, um aumento na porcentagem de cromo na amostra 307L, o que aparentemente é positivo, tendo em vista que o Cr é um dos elementos mais eficientes de proteção da matriz eutética ou é capturado pelo carbono para a formação de carbonetos (NELSON, 2010). Outro importante elemento que sofreu uma variação positiva na amostra Fe-Cr-Ni-Mn foi o Ni, por outro lado há a diminuição de Mn nesta mesma amostra. O Ni, Cu e o Mn são geralmente adicionados em teores superiores a 2% para melhorar a temperabilidade e para impedir a formação da perlita (GUNDLACH, 2000). O Ni e o Cu encontram-se exclusivamente na matriz metálica, enquanto o Mn é segregado parcialmente para os carbonetos, reduzindo a sua eficácia (AZEVEDO, 2010). O Ni adicionado em conjunto com o Mo tem sido a combinação mais eficaz na inibição da formação de perlita (TABRETT, 1996).

A porcentagem de carbono e cromo nas ligas de ferro fundido branco indicam uma maior ou menor tendência na formação de carbonetos eutéticos na peça. Quanto maior o teor desses elementos, maior será a possibilidade de o material apresentar um número expressivo de

carbonetos de cromo. Esta característica está diretamente ligada ao aumento da dureza e a resistência ao desgaste, todavia o material torna-se mais frágil (BARRALIS, 1997).

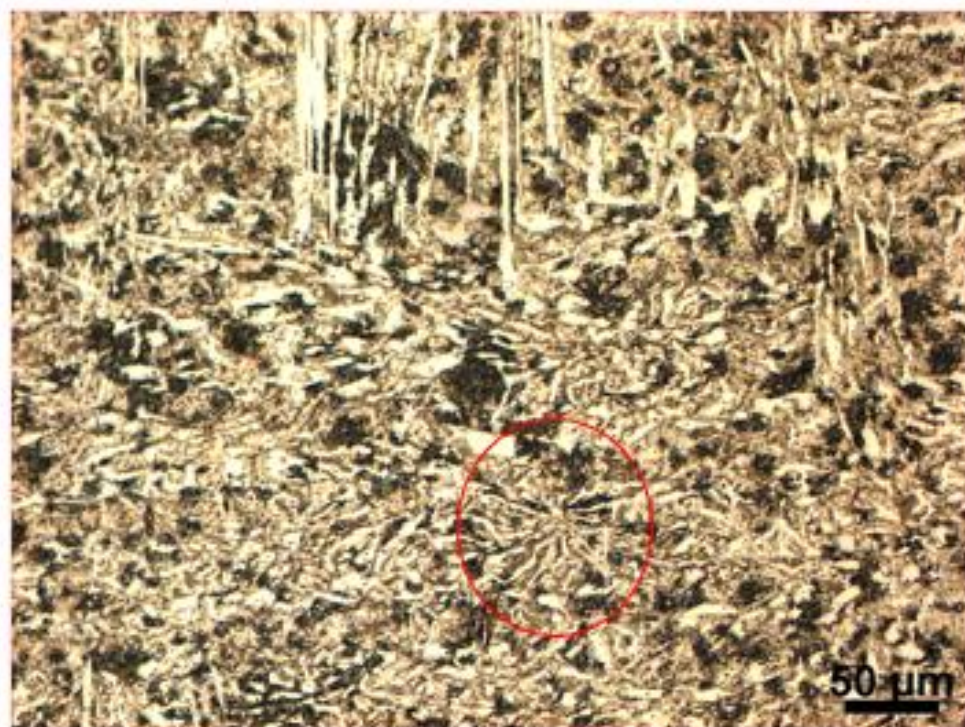
#### 4.4 Avaliação microestrutural

##### 4.4.1 Microscopia ótica (MO)

A avaliação microestrutural seguiu a metodologia descrita no capítulo 3. As metalografias obtidas por microscopia ótica (MO) provenientes das sessões transversais das amostras soldadas com o arame AISI307L e HMn são apresentadas nesse capítulo assim como a discussão dos seus resultados.

O material base apresenta características microestruturais semelhantes aos ferros fundidos branco apresentados nos trabalhos de Rivaroli (2014) e McLeod (2013). Em ambos os trabalhos se verificou uma matriz metálica com a formação de carbonetos do tipo  $M_7C_3$ .

Figura 4.4 -Metalografia da amostra de ferro fundido alto cromo (MB).

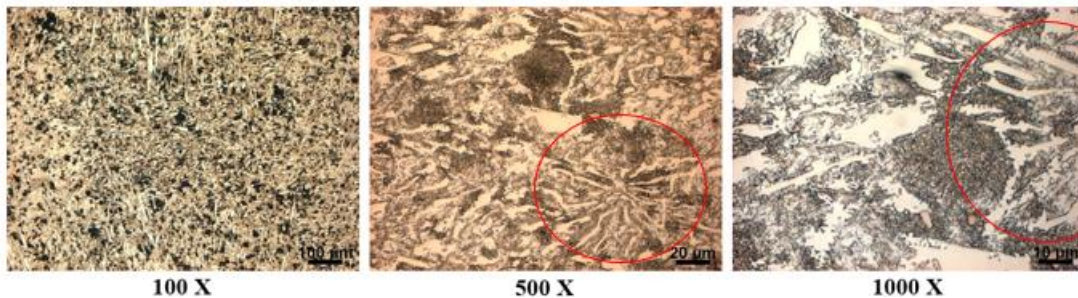


Fonte: Próprio autor.

Na pesquisa desenvolvida por Rivaroli (2014), foi observado microestruturas e verificou-se que o FFB-Cr apresentava formação de uma matriz martensítica revenida com carbonetos primários do tipo  $M_7C_3$ . Mcleod (2013) observou em sua amostra a formação de estruturas dendríticas-eutéticas típicas consistindo em partículas de carbonetos eutéticos  $M_7C_3$  em uma matriz martensítica temperada e carbonetos secundários do tipo  $M_{23}C_6$  com medidas longitudinais menor que  $50 \mu\text{m}$  e  $5-10 \mu\text{m}$  transversal.

Na análise microestrutural feito pelo MO para a amostra MB (Figura 4.4) verificou-se uma configuração eutética com a separação entre matriz e carbonetos do tipo  $M_7C_3$ , onde se observou bastonetes hexagonais no centro com um padrão de roseta, garantindo desta forma uma maior resistência à essa peça. É importante frisar que outras características são importantes para garantir resistência ao material, mas a maioria dessas características estão associadas aos carbonetos.

Figura 4.5-Ferro fundido branco alto cromo (MB) 100X, 500X e 1000X.



Fonte: Próprio autor.

Os carbonetos indicados na Figura 4.5 são do tipo  $M_7C_3$ , onde M pode ser Fe ou Cr, como se trata de um FFB-Cr existe uma tendência maior de ser Cr, compondo com o carbono, que encontrassem em proporções diversas no material. Para os FFB-Cr é observado uma organização em forma de colônias tridimensionais aproximadamente circulares desses carbonetos, onde o tamanho e a distribuição são funções da velocidade de solidificação e da composição química.

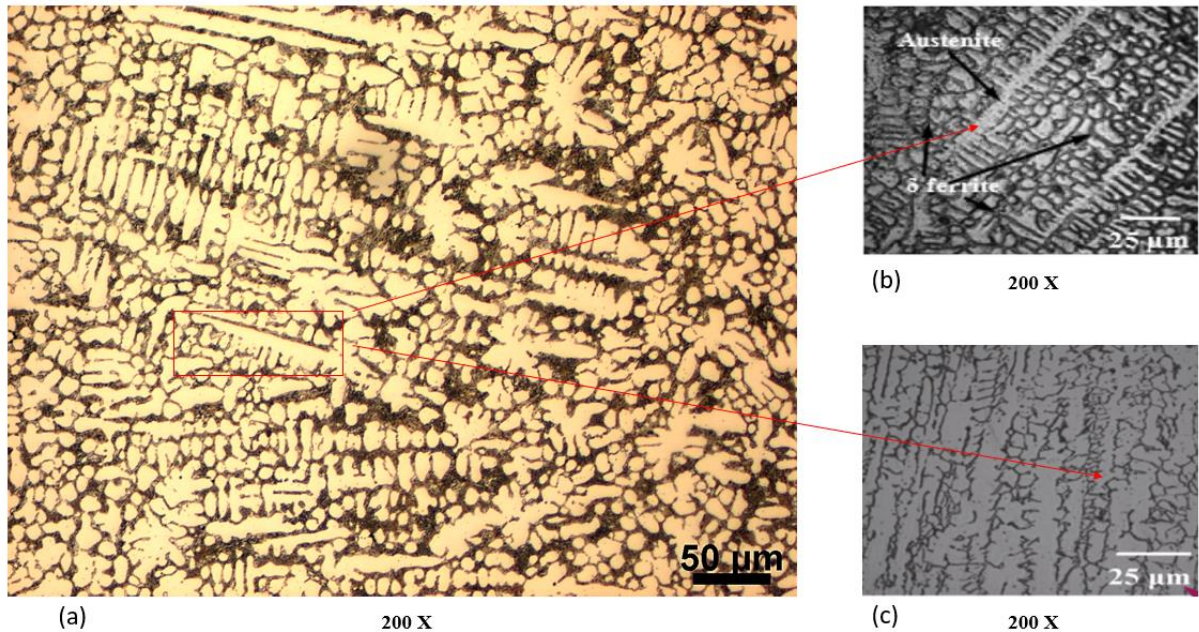
As amostras oriundas das misturas nos cordões de solda são classificadas, nesta pesquisa, como novas ligas: 307L e Fe-Cr-Ni-Mn.

A Figura 4.6 apresenta de forma comparativa a microestrutura da amostra 307L (Figura 4.6a) e as imagens de resultado encontradas na pesquisa de Balakrishnan (2013a e b) (Figura 4.6b e c). Na Figura 4.6a observa que o cordão 307L organiza-se em forma de dendritas com indicação de compostos precipitados em fase dura (carbonetos), esses carbonetos apresentam-se com geometria e tamanho variados em matriz austenítica. Observou-se também



que diferente do material analisado por Balakrishnan a amostra (307L) não apresenta uma continuidade das dendritas ao longo do material e possui uma menor escala de constituintes microestruturais típicos de ferrita delta.

Figura 4.6-Metalografias: (a) amostra 307L, (b) AWS E307-16 e (c) AWS E307-16.



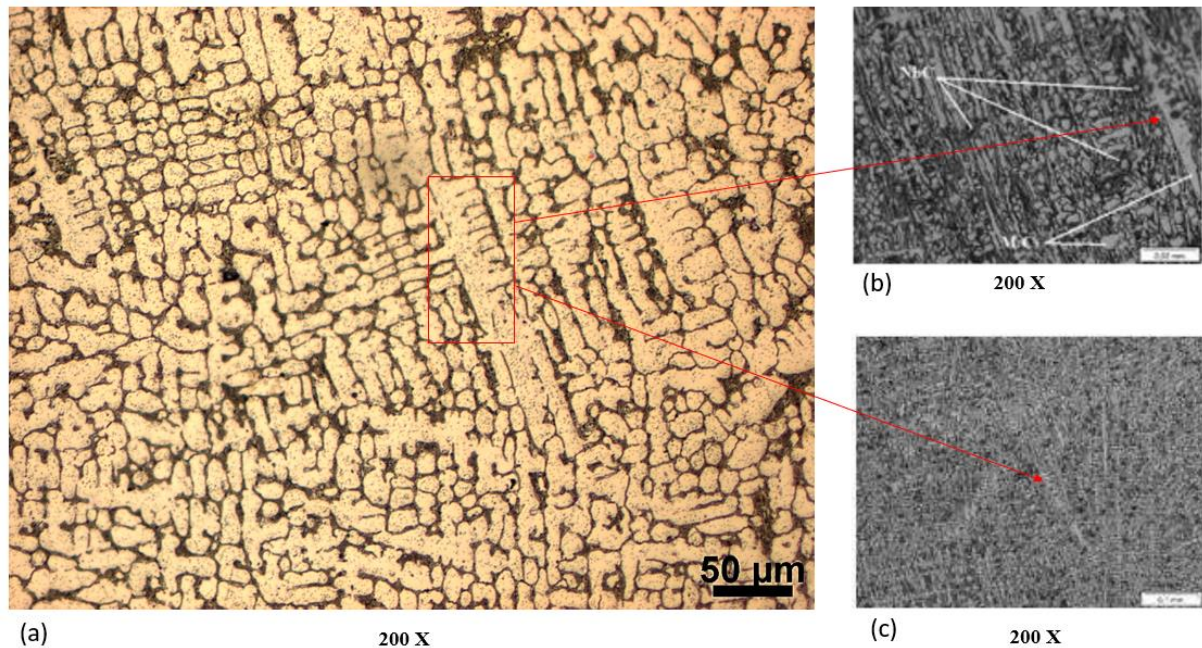
Fonte: (a) Próprio autor e (b-c) Balakrishnan (2013a e b)

Tendo em vista a composição química do material as dendritas formadas na amostram tendem a ser ramificações dos carbonetos de cromo (Cr-C). Sua matriz pode ser do tipo ferrítica, cementita ou martensítica. O teor de  $\alpha$ -ferrita das dendritas tem um forte efeito na quantidade de deformação plástica e no grau de tenacidade e fragilidade do material, que controla a fratura da liga, já os teores de C-Cr formados pela precipitação aumentam a resistência do material. Os carbonetos secundários prendem os contornos de grão e inibem o seu crescimento e resultando no refinamento do C-Cr, outra característica dos carbonetos é o aumento de energia necessária para a deformação elástica/plástica, criando uma maior resistência na liga (RAZZAK, 2011).

Para a amostra Fe-Cr-Ni-Mn a comparação foi feita com o material estudado por Minatto (2020), Figura 4.77. Pode observar na análise MO, assim como para a amostra 307L, a formação de dendríticas e carbonetos do tipo  $M_7C_3$ .

Uma estrutura similar é produzida pela amostra Fe-Cr-Ni-Mn onde microestruturas, obtidas pelos ensaios ópticos, indicam a formação de carbonetos primários distribuídos ao longo da amostra com formação dendrítica. Além da semelhança microestrutural entre as peças existe também uma proximidade química, tendo como destaques principais as concentrações de Cr e Mn, elementos muito importantes e influentes no que diz respeito a resistência do estrutural e à corrosão.

Figura 4.7-Metalografias: (a) amostra Fe-Cr-Ni-Mn, (b-c) CP-A FeCrC+Nb(1).

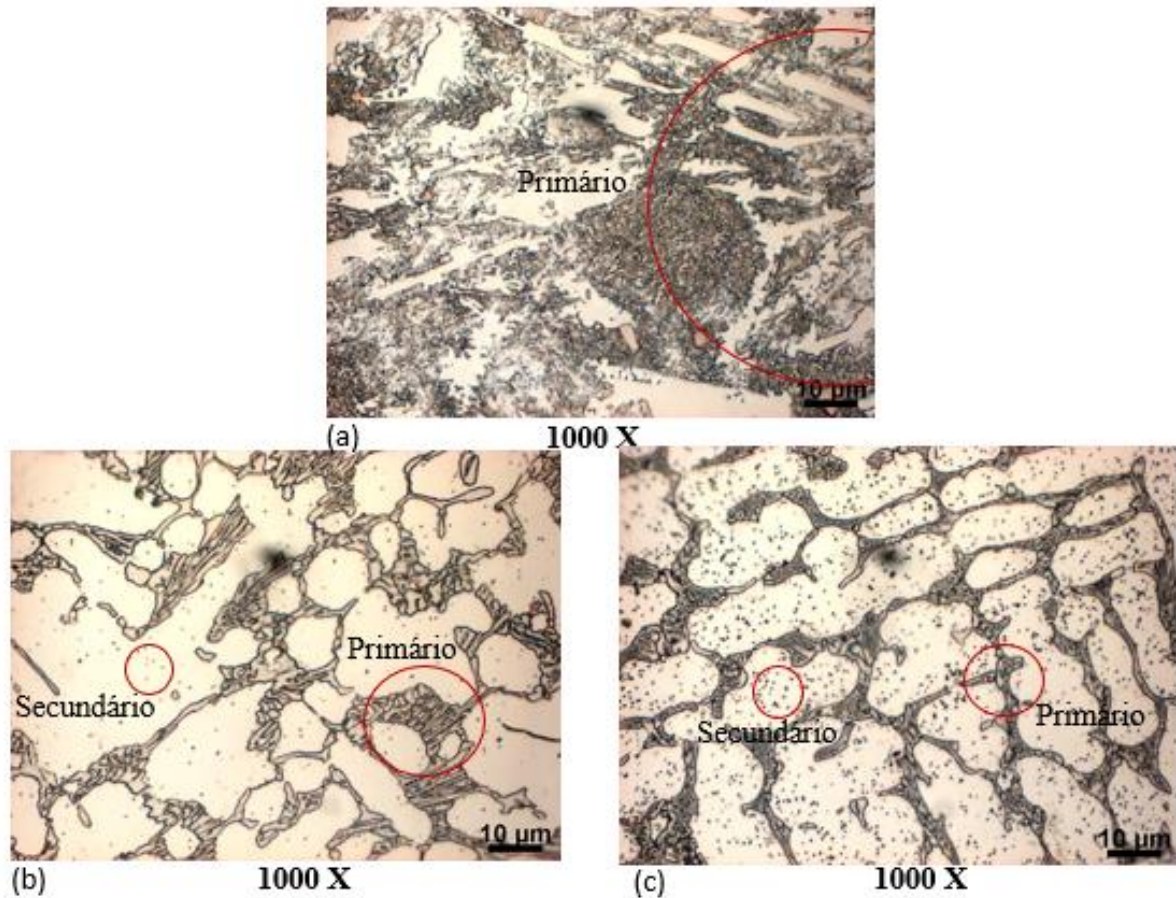


Fonte: Próprio autor e Minatto (2020)

As semelhanças entre as amostras apresentadas na (Figura 4.7) podem indicar que possivelmente o CP Fe-Cr-Ni-Mn seja formado microestruturalmente por dendritas, e carbonetos primários de cromo ( $M_7C_3$ ) em uma matriz eutética com grãos refinados e crescimento eutético, assim como os resultados de Minatto (2020), além disso observa-se que os valores de % C e %Cr da amostra utilizada como parâmetro é relativamente próximo aos resultados de composição química de CP Fe-Cr-Ni-Mn.

Ao comparar as amostras 307L e Fe-Cr-Ni-Mn com o material base (MB) verificou-se em todas as amostras a presença do carboneto primário  $M_7C_3$  com geometrias e tamanhos distintos, assim como mostrado na Figura 4.8.

Figura 4.8- Metalografias 1000X: (a) MB, (b) Fe-Cr-Ni-Mn e (c) 307L.



Fonte: Próprio autor.

Nas amostras 307L e Fe-Cr-Ni-Mn verifica-se a indicação de uma matriz eutética com carbonetos secundário precipitados do tipo  $M_{23}C_6$ . Observou-se também que o carboneto primário da amostra Fe-Cr-Ni-Mn apesar de possuir geometria semelhante aos encontrados no CP 307L possui dimensões menores, ocupando menos área na peça o que pode sugerir menor resistência do material, sabendo que o desempenho dos FFB-Cr em aplicações abrasivas depende fortemente da quantidade e morfologia dos carbonetos  $M_7C_3$ , das propriedades da matriz, bem como da formação dos carbonetos secundários.

Utilizando a equação (Equação 3) de quantificação do percentual de carbonetos e matriz com base nos teores de cromo e carbono da liga (MARATRAY e USSEGLIO-NANOT, 1970) e as informações encontradas através da análise de composição química média dos CP's (

Tabela 4.2), verifica-se que todas as amostras estudadas possuem maior porcentagem de matriz que carbonetos em sua estrutura.

Tabela 4.3-% de carbonetos e matriz nos CPs.

Materiais	Carbonetos%	Matriz%
MB	34,215±2,13	65,785
307L	20,391±2,13	79,609
Fe-Cr-Ni-Mn	12,138±2,13	87,861

Fonte: Próprio autor.

Como a microestrutura dos FFB-Cr depende, também, da composição química da liga e da taxa de resfriamento (SANTOS, 2017) e esta microestrutura é controlada por dois elementos de liga principais; carbono e cromo, as informações de fração volumétrica de carbonetos (CVF) são necessárias para análises mais profundas sobre a resistência desses materiais a corrosão (NELSON, 2010). Nesta relação (CVF) o carbono tem a influência mais significativa do que o cromo, o que pode ser observado nas Tabelas 4.2 e 4.3, onde verifica-se que a porcentagem de carbonetos e carbonos apresenta a seguinte magnitude Fe-Cr-Ni-Mn<307L<MB.

Outro valor equivalente importante a se saber é o Ni equivalente, calculado pela Equação 4. O Ni é um elemento químico que tem solubilidade insignificante nos carbonetos  $M_7C_3$  e permanece quase inteiramente na matriz (NELSON, 2010), outra característica desse elemento é estabilizar a austenita (REGÔ, 2021). Como o Ni segrega quase exclusivamente na matriz, é possível calcular a composição esperada de níquel da matriz conhecendo CVF através da equação 8 (NEVILLE, 2006). Os resultados encontrados para as amostras estudadas estão descritos na tabela, Tabela 4.4, abaixo:

Tabela 4.4- Níquel na matriz dos CPs.

Materiais	Ni <sub>matriz</sub>
MB	1,064
307L	3,266
Fe-Cr-Ni-Mn	12,064

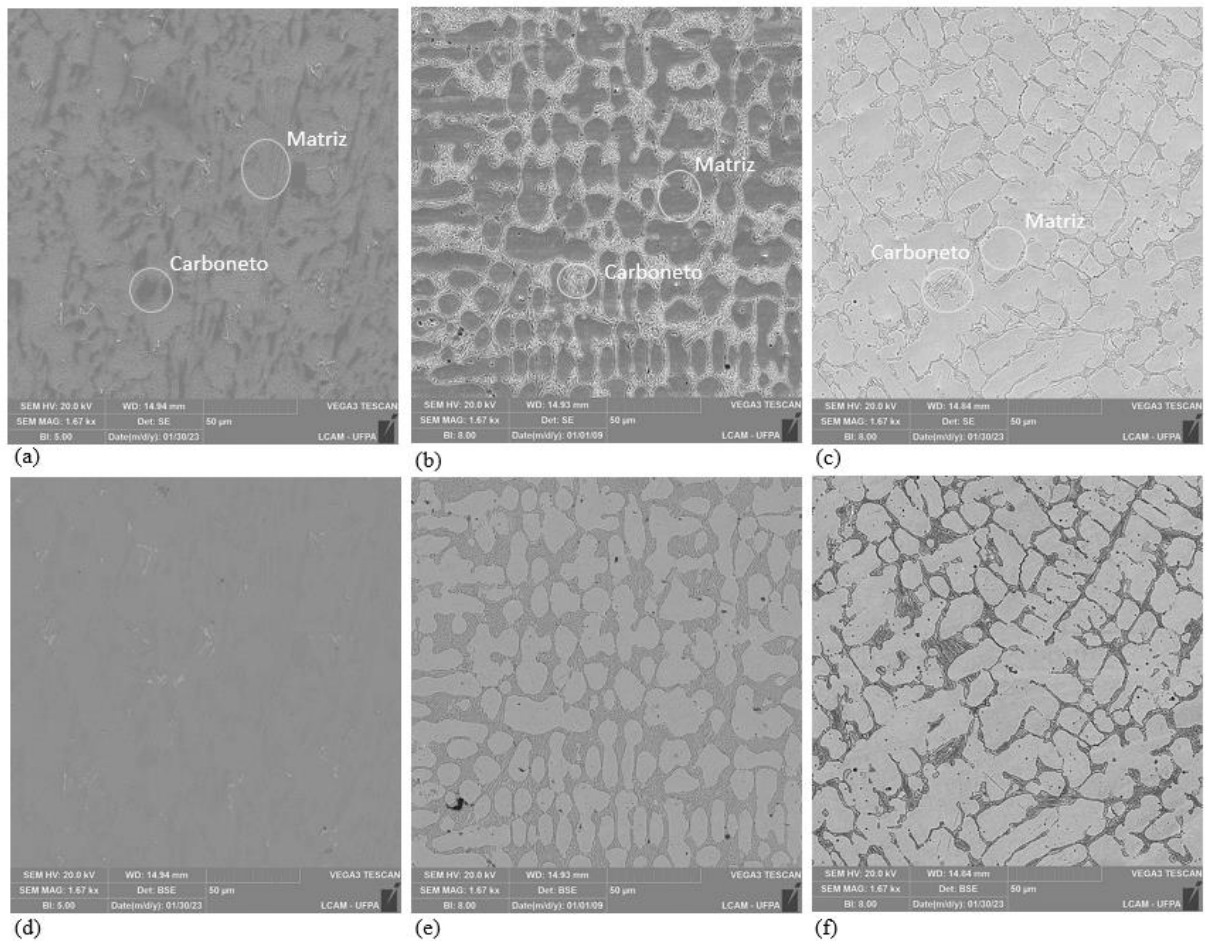
Fonte: Próprio autor.

A adição de níquel em FFB-Cr aumenta a resistência a corrosão das ligas (NELSON, 2010). Verificou-se que o níquel, concentra-se na matriz da amostra, melhora o desempenho a corrosão em meios ácidos e ligeiramente alcalinos (NEVILLE ET AL, 2006). Acredita-se que o níquel participe do mecanismo de proteção e, portanto, o comportamento corrosivo não depende exclusivamente da composição relacionada ao Cr. A Tabela 4.4 apresenta valores de concentração de níquel na matriz de cada amostra analisada, observa-se que o CP Fe-Cr-Ni-Mn tem valor de %Ni bem maior comparado com as outras amostras, indicando dessa forma a possibilidade uma maior proteção dessa matriz através da passivação em meios corrosivos.

#### 4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nos resultados encontrados pelo MEV e apresentados na Figura 4.9, verificou-se a organização heterogênea de todas as microestruturas estudadas, percebe-se claramente uma fase de carbonetos e outra de matriz para as três amostras. Também nessas imagens é verificada uma indicação de um volume maior de carbonetos para os CPs MB e 307L. Esta denotação é corroborada pela Tabela 4.3, que mostra através de cálculos aproximados as porcentagens de matriz e carbonetos em cada material.

Figura 4.9- -Imagens 1KX obtidas via MEV das amostras MB, 307L, Fe-Cr-Ni-Mn (a), (b) e (c) imagens obtidas por SE. (d), (e) e (f) imagens obtidas por BSE.



Fonte: Próprio autor.

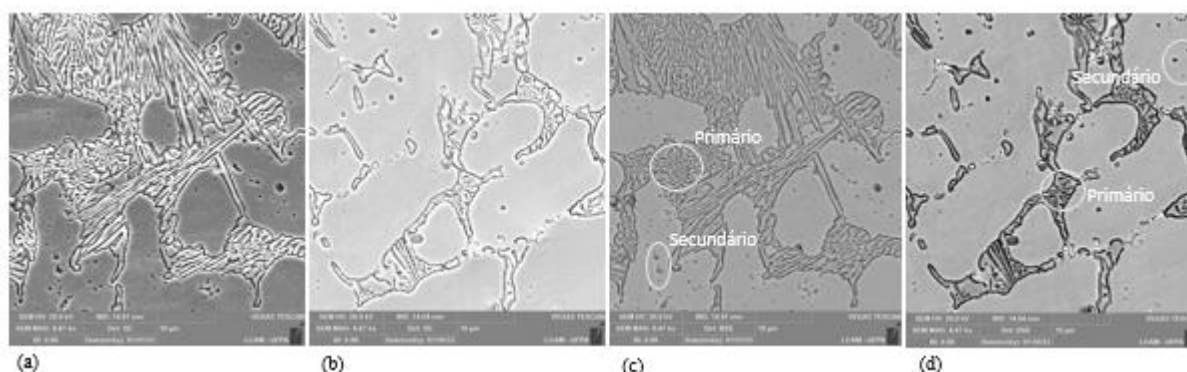
As literaturas sobre o ferro fundido branco alto cromo atuais afirmam que os FFB's com mais de 11% de Cr dão origem a carbonetos do tipo  $M_7C_3$  com morfologia em forma de bastonetes hexagonais no centro e heterogeneidade na nucleação (SANTOS, 2017), observa-se também que a amostra MB possui uma matriz eutética, onde apresentam colônias eutéticas,

constituídas de  $M_7C_3$  austenita e as amostras 307L e Fe-Cr-Ni-Mn assemelha-se a uma peça de FFB-Cr classificada como hipoeutética, apresentando no estado fundido, dendritas de austenita e colônias eutéticas que são formadas por  $M_7C_3$  e austenita.

Na Figura 4.9 verifica-se que os CP's 307L e Fe-Cr-Ni-Mn, além da presença de carbonetos primários, existem precipitados (pontos escuros) que possivelmente são carbonetos secundários, do tipo  $M_{23}C_6$ , derivados da carbonos livres na matriz e que são combinados com outros elementos de liga no processo de resfriamento após a soldagem. O processo também pode ser usado para converter o material dendrítico na matriz martensítica além da formação dendrítica (MCLEOD, 2013).

Na comparação realizada entre os resultados de MEV dos CP's 307L e Fe-Cr-Ni-Mn (Figura 4.10) observa-se uma organização matriz-carbonetos diferente entre os CP's 307L e Fe-Cr-Ni-Mn que apresentam porcentagem bem distintas, quantitativamente e organizacionalmente dos elementos que compõem a peça.

Figura 4.10-Imagens 4KX obtidas via MEV das amostras 307L e Fe-Cr-Ni-Mn. (a) e (b) imagens obtidas por SE. (c) e (d) imagens obtidas por BSE.



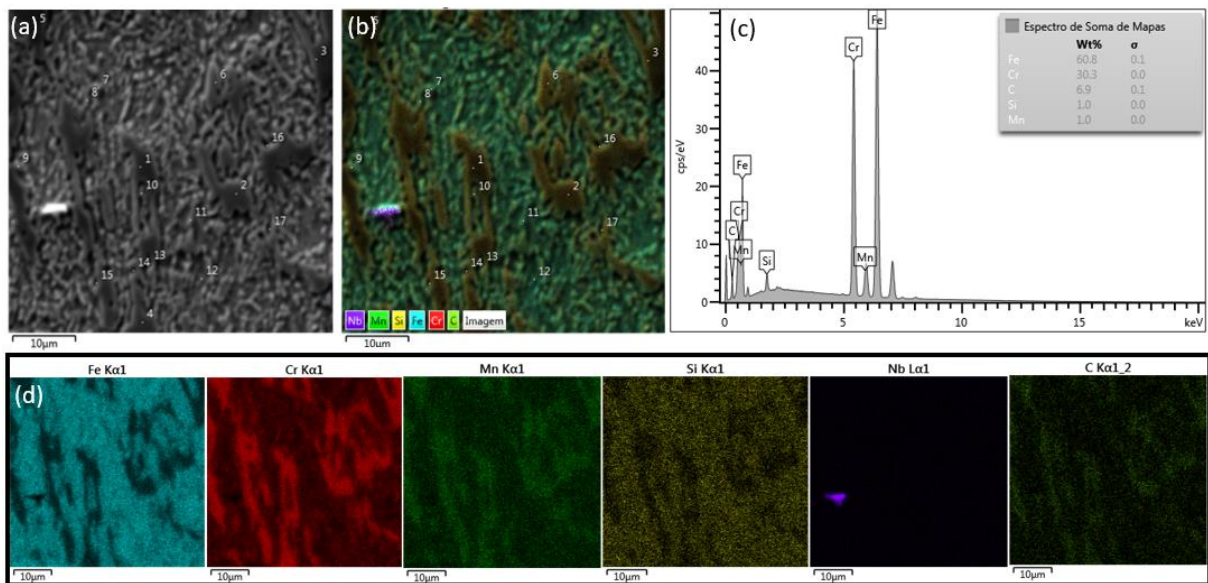
Fonte: Próprio autor.

O carboneto primário na amostra 307L apresenta uma distribuição contínua bem acentuada com uma distribuição mais harmônica na matriz da peça, diferente da amostra Fe-Cr-Ni-Mn que apresenta uma distribuição menos contínua na matriz hipereutética do material, apresentando um volume menos acentuado, ou seja, a peça Fe-Cr-Ni-Mn apresenta fases maiores de matriz quando comparada as outras amostras.

As análises de BSE e EDS são muito importantes nesta pesquisa para a verificação de forma mais aprofundada dos resultados observados pelas imagens MEV. As respostas das análises realizadas para os materiais mostraram-se bastante coerentes aos dados já obtidos.

Na Figura 4.11 verifica-se as imagens de BSE e EDS da liga MB, onde é observado a indicação frequente de carbonetos de cromo juntamente com rara presença de carbonetos de Mn e Nb, com matriz predominante de Fe e Si, detalhadas no mapeamento por cores. O diagrama de resultados médios de elementos mostra que para essa amostra os teores de ferro (que se encontra na matriz) e cromo que se encontra nos carbonetos apresentam maior percentagem nos pontos analisados, 60,8% e 30,3% respectivamente, o que é corroborado pelos valores aproximados encontrados na Tabela 4.3.

Figura 4.11-Imagens da amostra MB. (a) imagem BSE, (b) imagem com mapeamento por EDS, (c) resultado médio dos elementos da liga e (d) mapas dos elementos obtidos por EDS mostrando os carbonetos de cromo e os elementos da matriz.



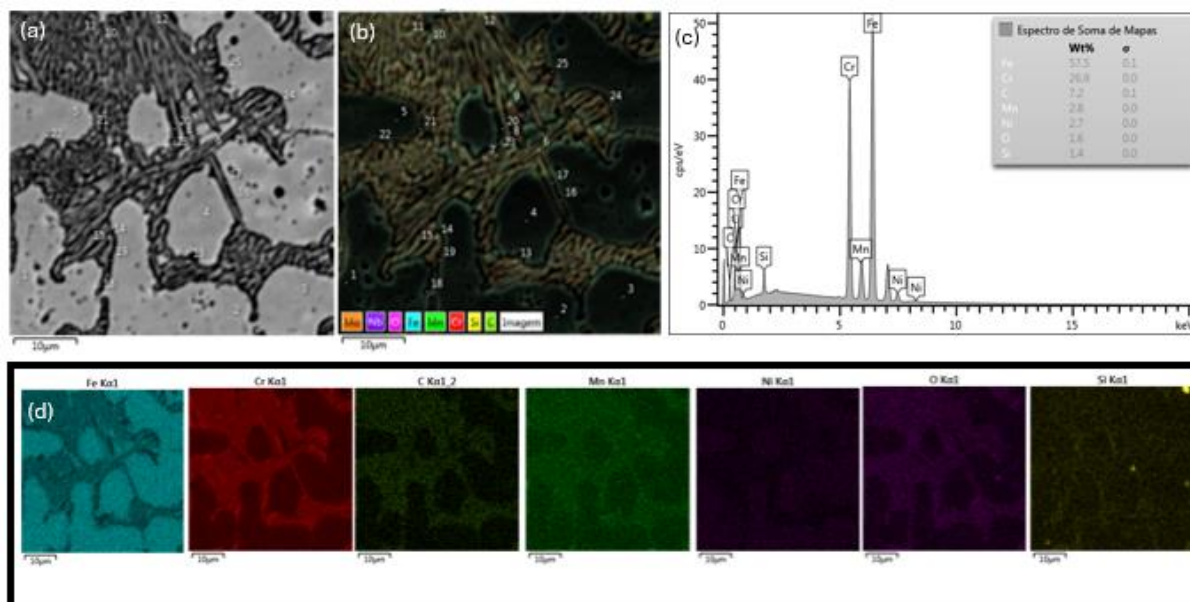
Fonte: Próprio autor.

Nelson (2010), Neville (2006) verificaram que a resistência ao desgaste e/ou a corrosão do FFB-Cr está relacionada a quantidade, composição e orientação dos carbonetos e a composição química e microestrutural da matriz do material. Os carbonetos de cromo encontrados na amostra MB apresentam a indicação de uma composição C-Cr em um quantitativo expressivo (Tabela 4.3) e orientação transversal à haste do carboneto. Todas essas características indicam que o material analisado tende a apresentar uma máxima dureza na região dos carbonetos e possivelmente maior resistência a corrosão pela elevada quantidade de cromo nessa microestrutura. Esta configuração, por outro lado, poderá provocar uma maior fragilidade na região da matriz, principalmente as zonas mais empobrecidas em cromo.

A Figura 4.12 apresenta os resultados de BSE e EDS para o CP 307L. Essas análises indicam a presença ainda de forma bem expressiva da composição C-Cr e matriz predominante

de Fe e Si, conforme detalhadas no mapeamento por cores. quando comparado a amostra MB verifica-se menor quantidade de carbonetos de cromo.

Figura 4.12- Imagens da amostra 307L. (a) imagem BSE, (b) imagem com mapeamento por EDS, (c) resultado médio dos elementos da liga e (d) mapas dos elementos obtidos por EDS mostrando os carbonetos de cromo e os elementos da matriz.



Fonte: Próprio autor.

O diagrama de resultados médios de elementos mostra que para essa amostra os teores de ferro (que se encontra na matriz) e cromo que se encontra nos carbonetos apresentam maior as seguintes porcentagens medias, 57,5% e 26,9% respectivamente. Resultados semelhantes são encontrados na Tabela 4.3.

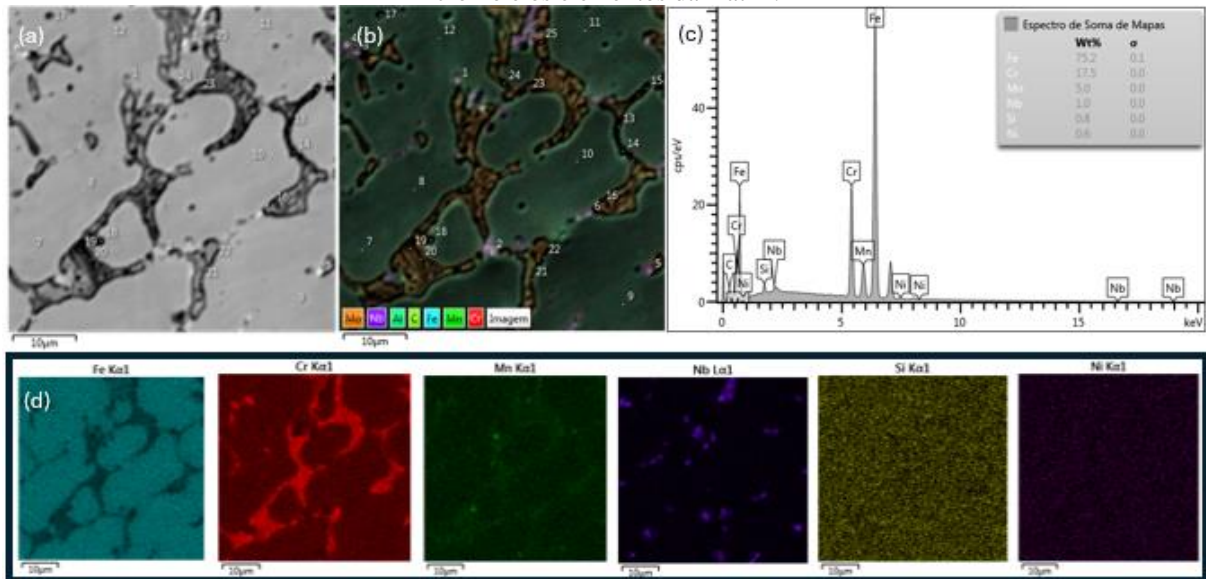
A existência de uma região de matriz mais ampla, pode facilitar uma maior sensitização desta região quando exposto em meio corrosivo, tendo em vista que os carbonetos são inertes em alguns ambientes (NELSON, 2010 E WEI, 2007).

A análise por BSE e EDS da amostra Fe-Cr-Ni-Mn é apresentada na Figura 4.13 onde observa-se a formação dos carbonetos de Cr-C e uma matriz rica em Fr. Os carbonetos apresentam-se em menor quantidade, quando comparados as duas outras amostras estudadas, possuindo uma região maior de matriz. Isto poderia indicar uma maior tendencia a sensitização e a corrosão que as demais amostras (NELSON, 2010).

O diagrama de resultados médios de elementos (EDS) mostra que para essa amostra os teores de ferro (que se encontra na matriz) e cromo que se encontra nos carbonetos apresentam porcentagem média de 75,2% e 17,5% respectivamente, a baixa porcentagem de cromo pode explicar o resultado de baixa quantidade de carbonetos de cromo na amostra.



Figura 4.13-Imagens da amostra Fe-Cr-Ni-Mn. (a) imagem BSE, (b) imagem com mapeamento por EDS, (c) resultado médio dos elementos da liga e (d) mapas dos elementos obtidos por EDS mostrando os carbonetos de cromo e os elementos da matriz.



Fonte: Próprio autor.

As análises pontuais em áreas específicas e importantes de cada amostra, feitas por EDS, corroboram com os resultados já evidenciados neste capítulo e capítulo anterior. Estas análises trazem informações de concentração de elementos importantes como: C, Fe e Cr, entre outros em pontos específicos como matriz, carbonetos e contornos de grãos entre outros

Na Tabela 4.5 são analisados dois pontos de EDS da amostra MB, nesta imagem verifica-se a indicação de alta concentração de cromo, nos pontos 1 e 3 da amostra, referentes a possível formação de carbonetos de cromo na liga, está indicação advém da observação pontual de estruturas similares aos carbonetos (MEV) e ricas em cromo.

Esta configuração, por outro lado, poderá provocar uma maior fragilidade na região da matriz, principalmente as zonas mais empobrecidas em cromo, como pode ser observado nos pontos 11 e 12 (Tabela 4.5 e Figura 4.11).

Tabela 4.5- Resultado da análise por EDS do espectro da amostra MB marcados na Figura 4.11.

Espectros	Elementos (%)				
	Fe	Cr	Mn	Si	C
1 Carboneto $M_7C_3$	24,5	63,5	-	-	12,0
2 Carboneto $M_7C_3$	24,7	63,1	-	-	12,1
3 Carboneto $M_7C_3$	26,8	60,2	1,0	-	12,0
7 Matriz	74,2	17,7	1,3	1,3	5,5
11 Matriz	75,6	15,0	1,1	1,5	4,1
12 Matriz	80,7	13,3	1,2	1,4	3,4
13 Interface	46,0	42,6	1,2	0,6	9,7
14 Interface	43,5	46,7	-	0,5	9,3
15 Interface	47,1	42,5	1,0	-	9,5

Fonte: Próprio autor.

Esses resultados são corroborados pelos dados obtidos nas análises de MO e imagens MEV, onde pode-se observar microestruturas características da formação de carbonetos primários em formato laminar, indicando uma possível estrutura eutética, conforme indicação das pesquisas de referência: Santos (2017), Melo (2018), Neto (2021) e Regô (2021).

As análises de EDS feitas para a amostra 307L evidenciaram a formação dos carbonetos de cromo, Tabela 4.6 e a Figura 4.12, como é indicado pelo elevado valor de Cr nos pontos 9, 11 e 15, consolidando pelos resultados encontrados nas análises de MO e imagens MEV.

Tabela 4.6- Resultado da análise por EDS do espectro da amostra 307L marcados na Figura 4.12.

Espectros	Elementos (%)						
	Fe	Cr	Mn	Si	Ni	O	C
1 Matriz	57,5	26,9	2,8	1,4	2,7	1,6	7,2
2 Matriz	69,7	19,4	2,6	1,0	3,6	-	3,7
5 Matriz	67,6	21,1	3,1	1,2	3,4	-	3,6
9 Carboneto $M_7C_3$	36,9	42,9	2,7	1,1	1,1	2,4	12,8
11 Carboneto $M_7C_3$	42,5	37,8	2,6	1,6	1,6	3,1	11,0
15 Carboneto $M_7C_3$	36,4	45,3	3,1	0,8	0,9	-	13,5
16 Interface	47,7	34,2	3,5	1,0	2,0	1,8	9,9
17 Interface	46,4	34,6	2,9	1,5	1,6	2,7	10,2
19 Interface	53,3	28,9	3,0	1,8	2,4	2,8	7,8
22 Interface	31,2	56,5	2,9	0,6	0,7	-	8,0

Fonte: Próprio autor.

Verifica-se que a formação dos carbonetos de cromo, nas regiões indicadas, é semelhante a carbonetos primários do tipo  $M_7C_3$  (BALAKRISHNAN 2013a e b). Para além dessa formação foi observado também precipitações de cromo em regiões periféricas aos carbonetos, ponto 22 da amostra, o que indica a possibilidade de empobrecimento de Cr da região e a formação de uma região com tendência a fragilização quando exposta a meios corrosivos. Ainda nesta amostra é observada uma porcentagem significativa de Ni o que pode indicar uma maior proteção da matriz dessa amostra, tendo em vista que em meios básicos este elemento tende a formar óxidos que produzem um filme passivo de proteção da região (NELSON, 2010).

Para a amostra Fe-Cr-Ni-Mn os resultados de EDS mostram a formação de carbonetos de cromo, assim como nas outras amostras, além disso pode-se observar altas concentrações de Cr no grão e no contorno de grãos, pontos 19 e 20 respectivamente, como pode ser observado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7- Resultado da análise por EDS do espectro da amostra Fe-Cr-Ni-Mn marcados na Figura 4.13.

Espectros	Elementos (%)							
	Fe	Cr	Mn	Nb	Si	Ni	O	Cu
1 Carboneto NbC	54,6	12,5	3,9	20,0	0,8	0,5	3,6	3,1
3 Carboneto NbC	43,9	20,1	4,8	26,6	0,6	-	2,1	1,2
4 Carboneto NbC	44,1	12,4	3,7	34,1	0,7	-	2,7	1,6
7 Matriz	80,5	13,5	4,5	-	0,8	0,8	-	-
8 Matriz	80,4	13,6	4,4	-	0,8	0,7	-	-
12 Matriz	80,5	13,4	4,4	-	0,7	0,9	-	-
13 Interface	66,2	22,5	5,2	-	0,8	0,7	2,3	2,3
14 Interface	73,6	16,3	4,7	-	0,6	0,6	1,5	2,7
15 Interface	64,4	24,7	5,7	-	0,6	0,4	1,5	2,2
16 Carboneto M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	42,9	48,9	5,6	0,7	-	-	-	1,1
19 Carboneto M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	48,7	41,1	5,7	-	-	-	2,2	2,2
20 Carboneto M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	48,6	40,9	5,3	-	0,6	-	2,6	1,9

Fonte: Próprio autor.

Com esses resultados pressupõem-se que os carbonetos de cromo nucleiam preferencialmente as fronteiras dos grãos, que podem ser oriundas dos processos de elevação e resfriamento da temperatura do material, está situação não é muito desejada tendo em visto que a presença de carbonetos nesta região pode causar corrosão intergranular, devido ao empobrecimento de cromo nas regiões próximas das fronteiras de grão (SHUSHI, 2006). A matriz dessa amostra apresenta por sua vez valores consideráveis de Ni o que pode indicar a formação de uma camada passivadora quando a amostra é exposta ao meio NaOH. Nesta análise observa-se também a uma porcentagem bastante expressiva de Nb em alguns pontos da amostra, indicando a possível formação de carbonetos de Nb (pontos: 1,3,4). Em altas temperaturas Nb precipita-se em formato de carbonetos (NbC) com microestruturas de aglomerados finos fixados, preferencialmente, na matriz (MELO, 2017). O Níbio e suas ligas têm excelente resistência a uma ampla variedade de ambientes corrosivos (Mariano, 2010).

Os NbC apresentam dimensões estruturais diferentes dos carbonetos de cromo, mas que atua de forma tão efetiva quando os M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> com relação a resistência ao desgaste e a corrosão (HERNANDEZ, 2017 e SOUZA, 2022).

Nas pesquisas realizados por Souza (2022) observou-se que nas amostras de aço inoxidáveis os NbC possuíam maior resistência à corrosão por pite. Oliveira (2015) verificou que a adição de Nb em aço inoxidável supermartensíticos, revenido a 600°C por 2 horas, melhora as propriedades mecânicas, aumenta a resistência sem perda de alongamento, aumenta a dureza e melhora significativamente a resistência à corrosão relacionada à sensitização.

#### 4.4.3 Difração de Raios-X (DRX)

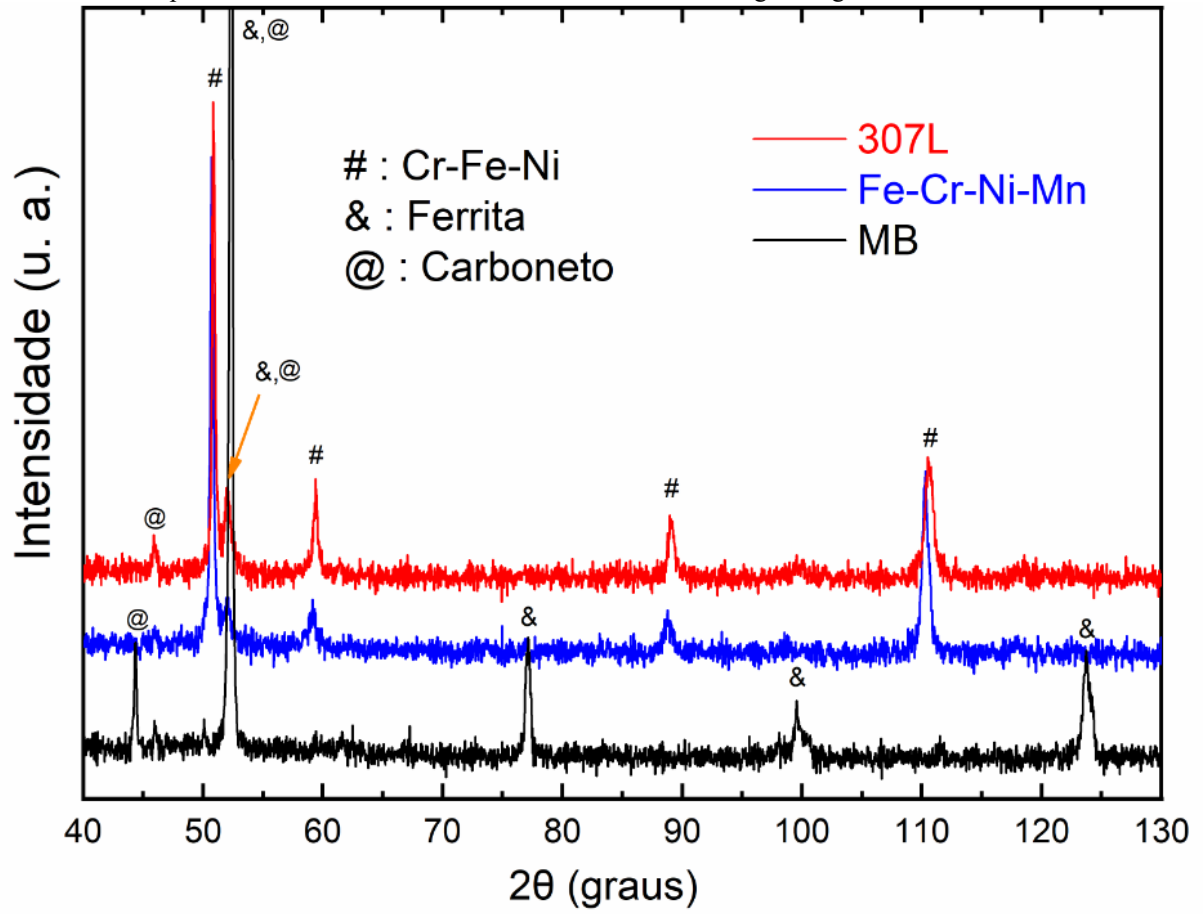
Para apoiar os resultados da análise metalográfica, foram realizadas medições de DRX nas amostras estudadas assim como os trabalhos de Neville (2006), Gu (2018), Gelfi (2019), Sheshdeh (2022), Ngqase (2022) e Linhares (2022) que utilizaram tais medidas para caracterização do FFB.

A Figura 4.14 mostra os padrões de difração da amostra 307 L (em preto), Fe-Cr-Ni-Mn (em azul) e MB (em rosa), os quais estão sobrepostos para que seja possível realizar uma comparação entre eles. Baseando-se na identificação de fases a partir das fichas cristalográficas obtidos no bando de dados HighScore, as fases estruturais identificadas nas amostras são as seguintes  $\text{Cr}_{0,19}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,11}$  (Cr-Fe-Ni),  $(\text{Fe}/\text{Cr})_7\text{C}_3$  (Carboneto de Ferro/Cromo) e  $\alpha\text{-Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_5$  (Ferrita), sob os respectivos códigos PDF#33-0397, PDF#17-0333 e PDF#06-0696.

Baseando-se na identificação simples de fases estruturais, pode-se inferir que as amostras 307L e Fe-Cr-Ni-Mn possuem as mesmas fases cristalográficas, sendo ambas amostras compostas pelas fases de Cr-Fe-Ni e  $(\text{Fe}/\text{Cr})_7\text{C}_3$ , como pode ser notado através dos picos de difração indicados pelos símbolos #, os quais são localizados aproximadamente em  $2\theta = 51^\circ$ ,  $59^\circ$ ,  $89^\circ$  e  $110\text{-}111^\circ$ . A fase Cr-Fe-Ni é predominante nas duas amostras. Embora minoritariamente, a fase estrutural correspondente ao  $(\text{Fe}/\text{Cr})_7\text{C}_3$  aparece como uma fase secundária importante, pois indicada que o aço utilizado possui boa qualidade e corrobora a composição química indicada anteriormente. Esta fase secundária é indicada no difratograma pelo símbolo @ e, representada pelos picos em torno de  $2\theta = 46^\circ$  e  $52^\circ$ . Por outro lado, também foi identificado um pico em torno de  $2\theta = 52^\circ$  (marcado pelo símbolo &) correspondente a fase da Ferrita.

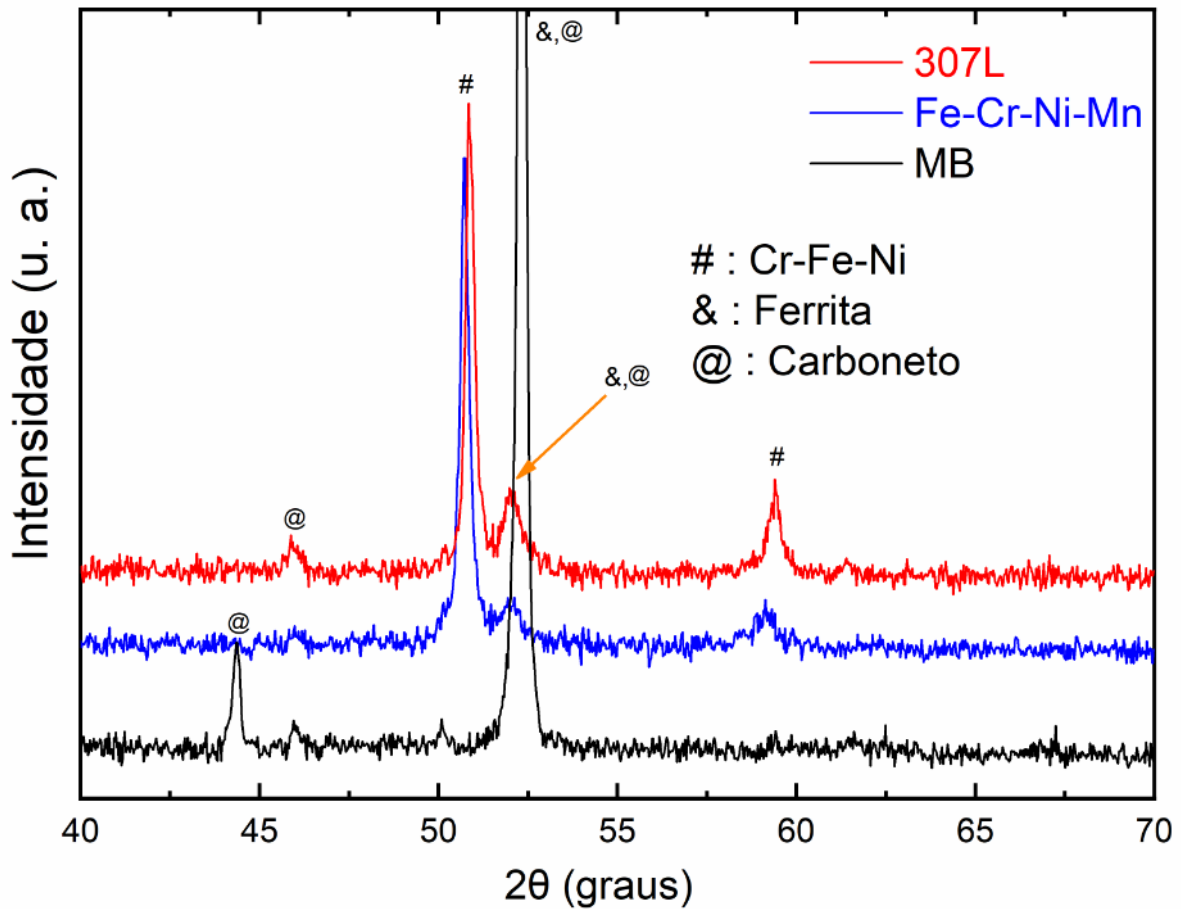
Uma maneira mais clara de visualizar a combinação entre as fases das amostras 307L e Fe-Cr-Ni-Mn é apresentada na Figura 4.15. Nesta figura, também é possível notar com clareza a sobreposição dos picos localizados em torno de  $2\theta = 52^\circ$ , o qual é consequência da presença das fases do  $(\text{Fe}/\text{Cr})_7\text{C}_3$  e da Ferrita. Portanto, podemos concluir que as amostras 307L e Fe-Cr-Ni-Mn têm a mesma composição química e as mesmas fases estruturais, sendo que a fase majoritária é a fase do Cr-Fe-Ni.

Figura 4.14- Difractogramas das amostras 307 L, Fe-Cr-Ni-Mn e MB, para efeito de comparação entre as fases estruturais presentes na estrutura cristalina das três amostras. A região angular medida é  $2\theta = 40-130^\circ$ .



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.15- Difratomogramas das amostras 307 L, Fe-Cr-Ni-Mn e MB, para uma comparação mais detalhadas entre as fases estruturais presentes nas três amostras, na região angular de  $2\theta = 40-70^\circ$ .

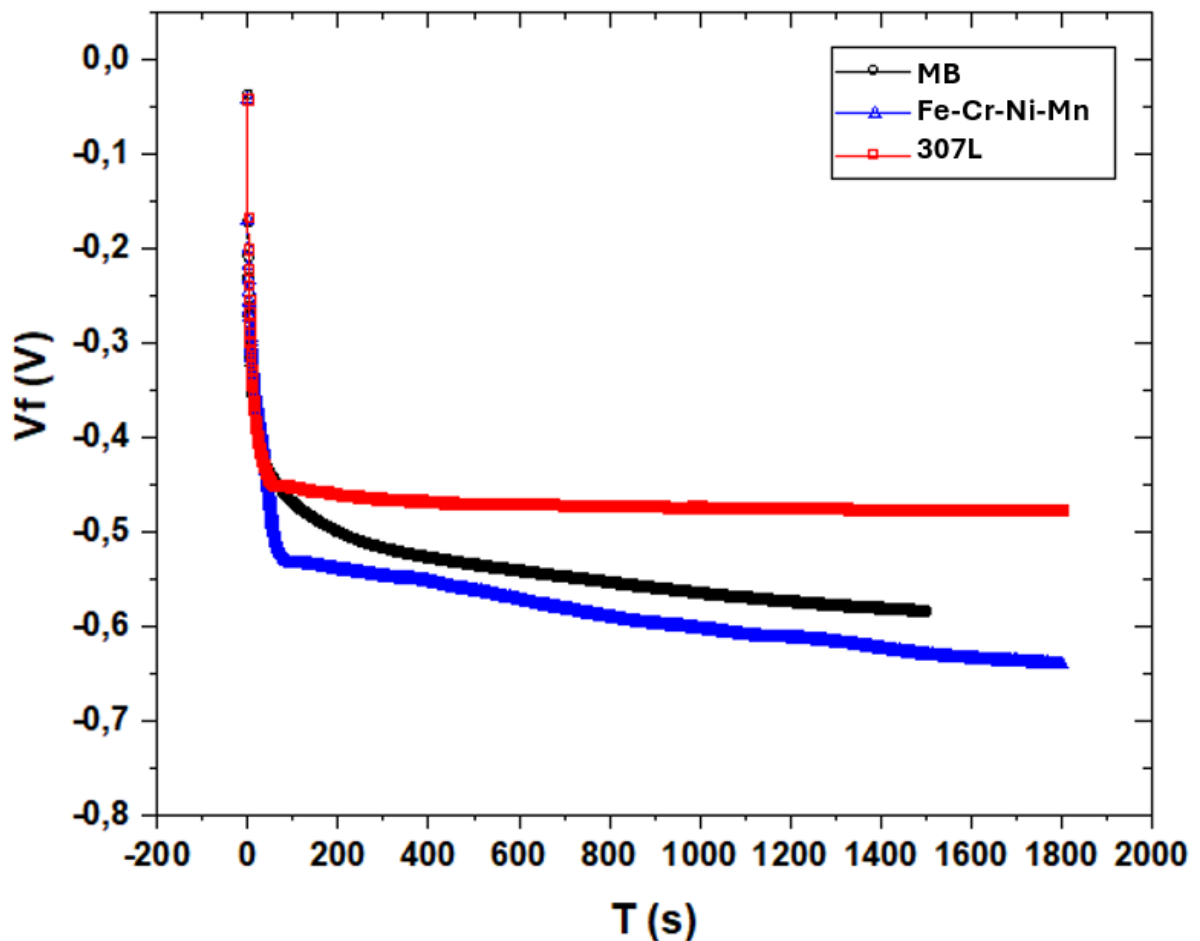


Adicionalmente, a amostra MB apresentou duas fases distintas, onde uma delas é coincidente com a fase  $(\text{Fe/Cr})_7\text{C}_3$ . Porém, a fase predominante é a fase da ferrita, como pode ser visto através dos picos localizados por volta de  $2\theta = 52^\circ, 77^\circ, 99^\circ$  e  $124^\circ$ . Um aspecto interessante é o surgimento do pico intenso próximo de  $2\theta = 52^\circ$  também coincidentemente com a fase do  $(\text{Fe/Cr})_7\text{C}_3$ , embora ela apareça como uma fase minoritária. Assim, deve-se destacar que a amostra MB tem uma composição química (e estrutural) parcialmente distinta em relação as outras amostras devido a predominância da fase da ferrita, embora ela também possua a fase de  $(\text{Fe/Cr})_7\text{C}_3$ , mas apresentando-se com uma fase secundária.

#### 4.4.4 Ensaios Eletroquímicos

Wei et al. (2007) e Kawalec (2015) realizaram investigações sobre a corrosão eletroquímica de partículas de FFB-Cr em solução de NaOH e NaCl, respectivamente, tanto na primeira pesquisa quanto na segunda o estudo está relacionado fortemente à composição química e a relação entre componentes Fe, Cr e C, e o quanto o carbono pode proteger ou precipitar esses elementos fragilizando o material. Os resultados encontrados nessas pesquisas apontam para uma forte corrosão por dissolução anódica e fragilização caustica, relacionadas principalmente ao tipo de matriz: ferrítica (mais resistente) e perlítica (menos resistente). Kundu et al. (2019) estudou a relação entre o Cr e o potencial de corrosão de amostras de ferros fundidos, onde verificou que em meios  $H_2$  e  $NaH_2P_4$  estes apresentam um aumento de potencial de corrosão com o aumento de Cr e em solução NaOH esse padrão não é obedecido, as amostras de ferro fundido com 14% e 12% de cromo apresentam o  $E_{corr}$  menor que a amostra de 9% de Cr.

Figura 4.16 Potencial de Corrosão das amostras MB, 307L e Fe-Cr-Ni-Mn.



Fonte: Próprio autor.

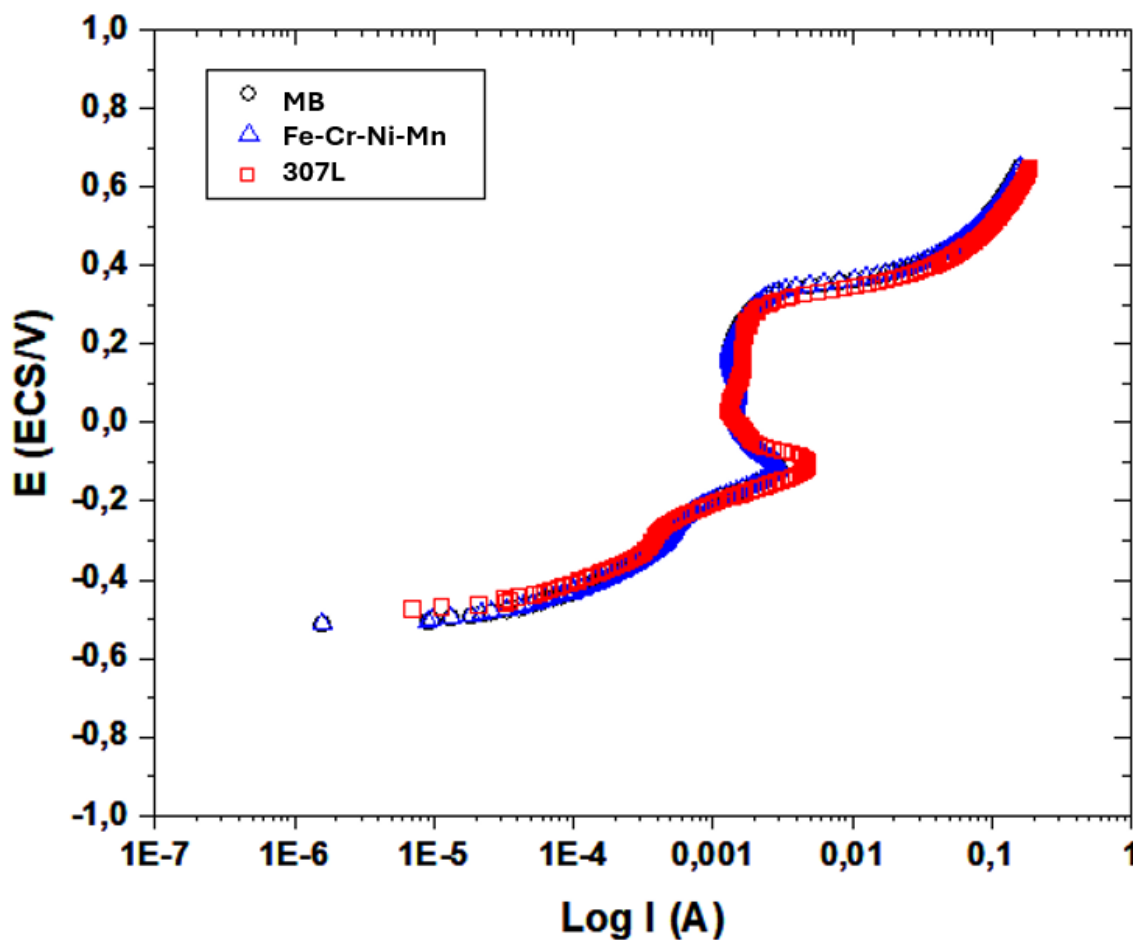
Para as medidas dos potenciais de circuito aberto ( $E_{corr}$ ) os CP's estudados, nas condições estabelecidas para o experimento conforme descrito no capítulo 3. Em um primeiro momento observou-se que as amostras apresentaram tendências de comportamento semelhantes de  $E_{corr}$  até sua estabilização. Verifica-se que a amostra MB apresentou um declínio inicial e logo após uma estabilidade sem grandes variações em torno de  $E_{corr}$ , que estabilizou em aproximadamente  $-0,581$  V. Os corpos de prova 307L e Fe-Cr-Ni-Mn apresentaram, um significativo declínio inicial e posteriormente declínios com amplitude menores até a estabilização de  $E_{corr}$  em  $-0,476$  V e  $-0,653$  V aproximadamente, respectivamente, Figura 4.16. O comportamento do valor de potencial de corrosão de cada amostra relacionado ao teor de Cr, não apresenta um comportamento padrão, ou seja, um aumento diretamente ou inversamente proporcional do valor de  $E_{corr}$  relacionado ao aumento do teor de cromo, ao mesmo tempo é observado a proximidade de potencial de corrosão entre as três amostras,  $E_{corr}$  de  $-0,40$  V a  $-0,66$  V, elencando a seguinte ordem de nobreza dos materiais  $307L < MB < Fe-Cr-Ni-Mn$ .

As curvas de polarização Figura 4.17 foram utilizadas para determinar experimentalmente os potenciais ( $E_{corr}$ ) e correntes de corrosão ( $I_{corr}$ ) eletroquímicas, para cada corpo de prova, através do método de extrapolação de Tafel, de acordo com as literaturas consultadas (ASTM G3-89; ASTM 102-89; WEI ET AL., 2007; MCLEOD, 2013; SABET ET AL, 2013; AZIZ, 2015; SUN ET AL; 2020), bem como a metodologia reportada no capítulo 3. Os resultados obtidos foram correlacionados com os resultados de composição química e estruturas encontrados nas análises macro e microestruturais, assim como os cálculos de equivalência de carbonetos e níquel.

É importante notar que na literatura há poucas referências sobre o efeito da microestrutura na resistência à corrosão de FFB-Cr além disso as pesquisas que existem apresenta, diferentes abordagens.



Figura 4.17- Polarização Eletroquímica das amostras MB, 307L e Fe-Cr-Ni-Mn.



Fonte: Próprio autor.

Neste experimento para todas as amostras verificou-se um comportamento das curvas de polarização semelhantes, onde os comportamentos catódicos e anódicos apresentam parecidas configuração de funções.

As amostras MB e Fe-Cr-Ni-Mn possuem comportamento quase idênticos, apresentando uma região ativa entre os potenciais -0,51 V a -0,11 V, com formação de camada passivadora em seguida, mantendo-se até  $E_{corr}$  igual a 0,32 V onde ocorre a quebra da camada e o retorno a corrosão.

O comportamento de passivação dos três materiais acontece inicialmente de forma constante e continua com ínfimas variações de corrente até o rompimento da camada protetora e o retorno a corrosão. Wei et al. (2007) no estudo da polarização do ferro fundido branco obteve curvas bem parecidas em seus experimentos com ferro fundido 20Cr11 em meio alcalino. Aziz et al. (2015) verificou que em meio básico (NaOH) a passivação do material com formação de  $Fe(OH)_2/Fe(OH)_3$  dificulta o transporte de massa de oxigênio e espécies iônicas da solução.

As curvas de polarização do MB e Fe-Cr-Ni-Mn obtidas neste trabalho indicam uma possível corrosão por dissolução ativa dos materiais e uma passivação temporária, assim como os resultados encontrados por Wei (2007) que mostrou que o efeito de proteção por filme passivo de aço fundido com teor Cr foi temporário e modo de corrosão foi composto por: corrosão em dissolução ativa e rachaduras por fragilização cáustica. A similaridade no comportamento eletroquímico das amostras MB e Fe-Cr-Ni-Mn pode indicar uma menor tendência de dissimilaridade nos processos corrosivos e principalmente a não ocorrência de uma corrosão galvânica da junta soldada composta por esses dois materiais.

O resultado de polarização da amostra 307L apresenta comportamento de passivação levemente distinto quando comparado as outras amostras, mesmo tendo sua camada passivadora no mesmo intervalo que os demais CP's  $E_{corr}$ : -0,11 V a 0,32 V, a camada passivadora desta amostra apresenta um crescimento para valores de corrente constantes (existes pequenas variações de  $I_{corr}$ ) ao longo da variação do potencial. O comportamento corrosivo da amostra 307L acontece de forma semelhantes aos CP's MB e Fe-Cr-Ni-Mn. Observa-se que a adição de Cr permitiu uma maior atividade eletroquímica nessa solução alcalina, isto ocorre em decorrência da dissolução de Cr do tipo Cr-H<sub>2</sub>O, onde são formados os íons  $CrO_3^-$  para regiões de alto PH e quando o potencial era menor que -300mV (vs. Eletrodo de hidrogênio padrão). conforme descreve o diagrama de equilíbrio de PH-Cr-H<sub>2</sub>O (FAILEIROS,2003).

São poucos os estudos na literatura que investigam a corrosão dos ferros fundidos alto cromo, entre estes estão: Wei et al (2007), Nelson (2010), McLeod et al (2013), Bouzek (1999), El\_Aziz et al. (2015). Ainda não temos estudos sobre FFB-Cr soldados, por esse motivo as interpretações e leituras dos resultados desta pesquisa não conseguem ser comparativas individualmente.

A velocidade com que se processa a corrosão é dada pela massa do material desgastada em certa área durante um certo tempo (taxa de corrosão). A corrente I de corrosão ( $I_{corr}$ ) é, portanto, um fator fundamental na maior ou menor intensidade do processo corrosivo e o seu valor pode ser variável ao longo do processo. A determinação de  $I_{corr}$  a partir de curvas de polarização são determinadas pela extrapolação da reta de Tafel catódica até o potencial de corrosão do metal, seguido do método da polarização linear usado para evitar os inconvenientes que ocorrem com a extrapolação das retas de Tafel para pequenas variações do potencial.

A velocidade de corrosão eletroquímica é diretamente proporcional à intensidade da corrente de corrosão que, por sua vez, depende do potencial da célula de corrosão (cujo valor decresce devido à polarização) e da resistividade dos circuitos metálico e eletrolítico.

Tabela 4.8- Polarização das amostras (MB, 307L e HMn) em NaOH 30%.

Liga	Icorr (mA)	Ecorr (mV)	Ba(mV)	Bc(mV)	C	Taxa de Corrosão Média+desvio (mmpy)
MB	35,39	-517,67	195,30	265,60	3,37	0,39 +0,022
307L	38,92	-472,62	154,60	243,40	35,25	0,45 +0,008
Fe-Cr-Ni-Mn	36,76	-513,07	180,00	283,40	2,99	0,44 +0,000

Fonte: Próprio autor.

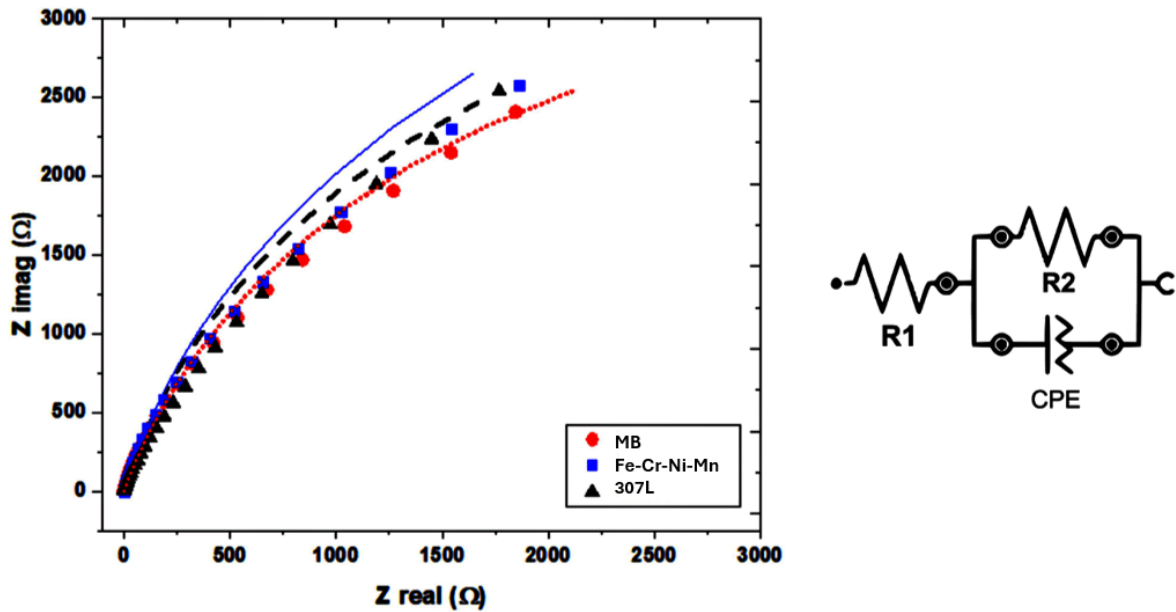
Os valores de Icorr, encontrados na Tabela 4.8, foram obtidos utilizando informações de Ecorr, curvas de polarização encontradas nos experimentos eletroquímicos e o programa LC- Lab V10.40, onde foi calculado de forma aproximada as retas de Tafel para a obtenção da corrente de corrosão e constantes de Tafel. Observa-se que os valores de Icorr são muito próximos para todas as amostras, apresentando variação de primeira ordem e obedecendo a seguinte relação MB<Fe-Cr-Ni-Mn<307L. Ainda utilizando o programa LC- Lab V10.40 foi realizado o cálculo de taxa de corrosão com informações obtidas pelas retas de Tafel e informações de densidade, peso equivalente e área das amostras, Tabela 8. Como as amostras 307L e Fe-Cr-Ni-Mn são misturas de duas ligas (novos os resultados obtidos foram analisados para a verificação de sensitização do material e de uma possível corrosão relacionada as alterações na composição química e estrutura do material. Observando as curvas de potencial de corrosão e polarização, assim como os cálculos na simulação de Tafel, materiais), as informações dos materiais para o cálculo da taxa de corrosão informados foram os do FFB-Cr (MB).

Nos resultados encontrados na simulação de Tafel foi verificado que a corrente de corrosão é correspondente as encontrados nas curvas de polarização como pode ser observado na Figura 4.16. As taxas de corrosão apresentam valores muito próximos para as amostras analisadas, tendo variações centesimais entre esses resultados o que implica a seguinte ordem de magnitude MB<Fe-Cr-Ni-Mn<307L. Esses resultados corroboram com a informação disponibilizada no trabalho de Valle (2017) que afirma que as Icorr são inversamente proporcionais a polarização e diretamente proporcionais as velocidades de corrosão.

A impedância eletroquímica apresenta-se como uma ferramenta útil para o estudo, controle e investigação dos mecanismos e processos de corrosão e complementação dos resultados de polarização. Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados para os três materiais estudados conforme descrito no capítulo 3, onde os diagramas de Nyquist foram

utilizados para expressar os resultados experimentais e simulados obtidos no potencial de circuito aberto em um intervalo de frequência de 0,1 Hz a 1000 Hz, Figura 4.18.

Figura 4.18-Diagramas de impedância eletroquímica: (a) Nyquist e Simulações (b) circuito equivalente.



Fonte: Próprio autor.

Outros valores derivados deste experimento são utilizados para analisar a resistência a corrosão dos materiais e do eletrólito, onde cada material e substância assumem valores em consequência as suas características de oxirredução.

A resistência do eletrólito ( $R_1$ ) é similar para todas as amostras e assume o valor aproximado de  $620 \text{ e}^{-3}$  ohm, a resistência de transferência de carga ( $R_2$ ) assume comportamento e valores muito próximos para os três materiais (Tabela 4.9) assim como o comportamento das curvas de impedância eletroquímica, que apresentam o mesmo formato de um semicírculo que não intercepta o eixo x ( $Z$  real) na extremidade de menor frequência do sistema. Esse comportamento corrobora com os resultados apresentados nesta pesquisa. As amostras analisadas mesmo possuindo características microestruturais e composição química diferentes mostraram-se com uma tendência de corrosão aparentemente semelhantes, com a formação do filme passivo na interface do material/eletrólito (FARIAS et al., 2010).

Tabela 4.9-Resistência do Material (ohm).

MB	307L	Fe-Cr-Ni-Mn
9,258e3	9,078e3	9,108e3

Fonte: Próprio autor.

Os resultados de impedância eletroquímica deste estudo apresentados pelos gráficos de Nyquist (Figura 4.18) mostram através das curvas simuladas (FIT's) que os CP's analisados apresentam semelhantes mecanismos de reação química, onde o comportamento da interface no processo de corrosão é caracterizado pelo mecanismo de transferência de carga na interface metal-solução ocorrendo a reação de oxidação do tipo:  $Me(s) \rightarrow Me_n^+(aq) + n e^-$ . Segundo Orazen e Tribollet (2008), a resposta eletroquímica na forma de um arco capacitivo é característica do sistema dependente apenas do potencial elétrico aplicado e, como cita Brett e Brett (1996), pode-se aproximar a interface metal-solução a um capacitor elétrico no processo de carga-descarga, onde a capacitância da dupla camada elétrica, CPE, faz o papel de um capacitor elétrico C. Conforme apresentado na Figura 4.18.

A corrosão está intensamente relacionada a microestrutura e composição química de um material, o que é refletido nas curvas de polarização e impedância, como pode ser visto nos trabalhos de West (1970) e Bouzek (1999).

Outra importante informação na análise de resistência a corrosão de matérias com as porcentagens de cromo é a relação Cr/C. Entre as pesquisas que investigam o FFB-Cr em meios ácidos, alcalino e salinos, muitos são as análises que relacionam a resistência a corrosão aos valores da relação Cr/C.

Na Tabela 4.10, foi analisada a razão Cr/C em relação a taxa de corrosão das amostras. Neste diagrama é observado um comportamento não padrão, onde não há indicativos de aumento ou diminuição da taxa de corrosão com o aumento dos valores de Cr/C.

Tabela 4.10- Relação entre a razão Cr/C e a taxa de corrosão.

Materiais	Cr/C	Taxa de Corrosão Média+desvio (mmpy)
MB	13,52	0,39 +0,022
307L	15,64	0,45 +0,008
Fe-Cr-Ni-Mn	11,86	0,44 +0,000

Fonte:

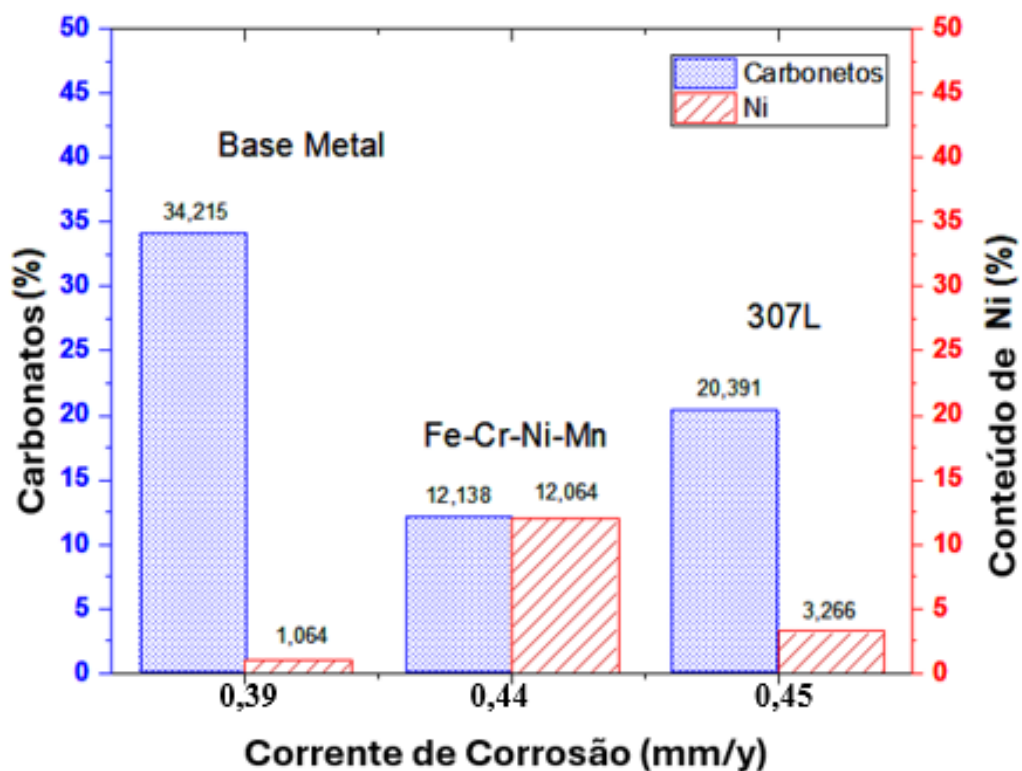
Próprio autor.

Outras análises que contribuem para o indicativo de resistência a corrosão dos materiais analisados são: %Carbonetos e % de Ni na matriz. A Figura 4.19 apresta as relações entre a taxa de corrosão e os percentuais de carbonetos e níquel em cada amostra. Observa-se nestes resultados um equilíbrio entre esses valores das amostras; por exemplo, a amostra Fe-Cr-Ni-Mn apresenta quantidades proporcionais de carbonetos e Ni. Quando comparados as outras amostras: verifica-se que existe um equilíbrio nas proporções de %carbonetos e %Ni, onde o primeiro apresenta-se em menor quantidade e segundo em maior porcentagem na matriz.

A amostra 307L apresenta valores discrepantes entre as duas variáveis, mais complementares quando se pensa em proteção a corrosão. Os valores de % carboneto e %Ni quando comparados as outras amostras apresentam valores intermediários.

Os valores de % carbonetos e %Ni para a amostra MB são extremos quando comparados as demais amostras, mas assim como para a amostra 307L esses valores podem ser considerados complementar, tendo em vista que os carbonetos são regiões do material que dificilmente sofrem corrosão e o Ni é um elemento que protege a matriz da peça.

Figura 4.19- Relação dos carbonetos e %Ni nas amostras MB, 307L e Fe-Cr-Ni-Mn



Fonte: Próprio autor.

A complementação para os teores de carboneto e níquel indicadas nas amostras 307L e MB, com relação a taxa de corrosão podem ser observadas tanto na Figura 4.19, quanto na organização de magnitude para as duas variáveis: %carbonetos  $Fe-Cr-Ni-Mn < 307L < MB$  e %Ni  $MB < 307L < Fe-Cr-Ni-Mn$ .

Segundo Nelson (2010), a corrosão por dissolução ativa ocorre preferencialmente na matriz da amostra. A região dos carbonetos permanece inerte a esse processo. Essa informação poderia explicar os valores de taxa de corrosão eletroquímica próximos para a amostra MB e 307L (Figura 4.19) e (Tabela 4.5).

A estrutura das amostras de uma forma geral contribui para diferenças comportamentais com relação a corrosão, o que não é observado neste caso em que as taxas de corrosão são semelhantes. Uma possível explicação para este resultado está na tabela 8, com o indicativo de uma concentração maior de Ni na amostra Fe-Cr-Ni-Mn. Sabendo que o Ni não é facilmente dissociado da estrutura da matriz e que este elemento tem como uma das principais características a passivação do material, pode-se deduzir que Fe-Cr-Ni-Mn tem sua matriz passivada pelo Ni.

#### 4.4.5 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas com a finalidade de verificar o comportamento de passivação/sensitização sofridos pelas peças estudadas na análise de corrosão eletroquímica, por este motivo as medidas foram realizadas após os ensaios de polarização eletroquímica das três amostras.

Na Figura 4.20, é observado o espectro Raman da amostra MB compreendo a região espectral de 60–1800  $\text{cm}^{-1}$ , na qual os valores dos principais modos de vibração são indicados logo acima das respectivas bandas de vibração (em vermelho). Nesta região, pode-se notar o aparecimento de dois picos em torno de 221 e 288  $\text{cm}^{-1}$ , os quais podem ser devido às vibrações provenientes da ligação Ni-Fe-O na provável formação de um óxido de camada passivadora. Bandas similares também foram observadas para compostos de ferrita envolvendo este mesmo tipo de ligação no trabalho desenvolvido por Lazarevi, 2013, através do desenvolvimento de nanoferritas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  por processo mecanoquímico.

Adicionalmente, para valores de número de onda acima de 300  $\text{cm}^{-1}$  podem ser observadas duas bandas de baixa intensidade por volta de 384 e 501  $\text{cm}^{-1}$ , provavelmente associadas com movimentos a partir da ligação entre o oxigênio e o cromo (O-Cr-O) formando uma camada passivadora com Cr disponível na matriz da amostra, assim como indicam os estudos desenvolvidos por Bhardwaj, 2022, sobre propriedades ópticas e magnéticas personalizadas de nanopartículas  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ .

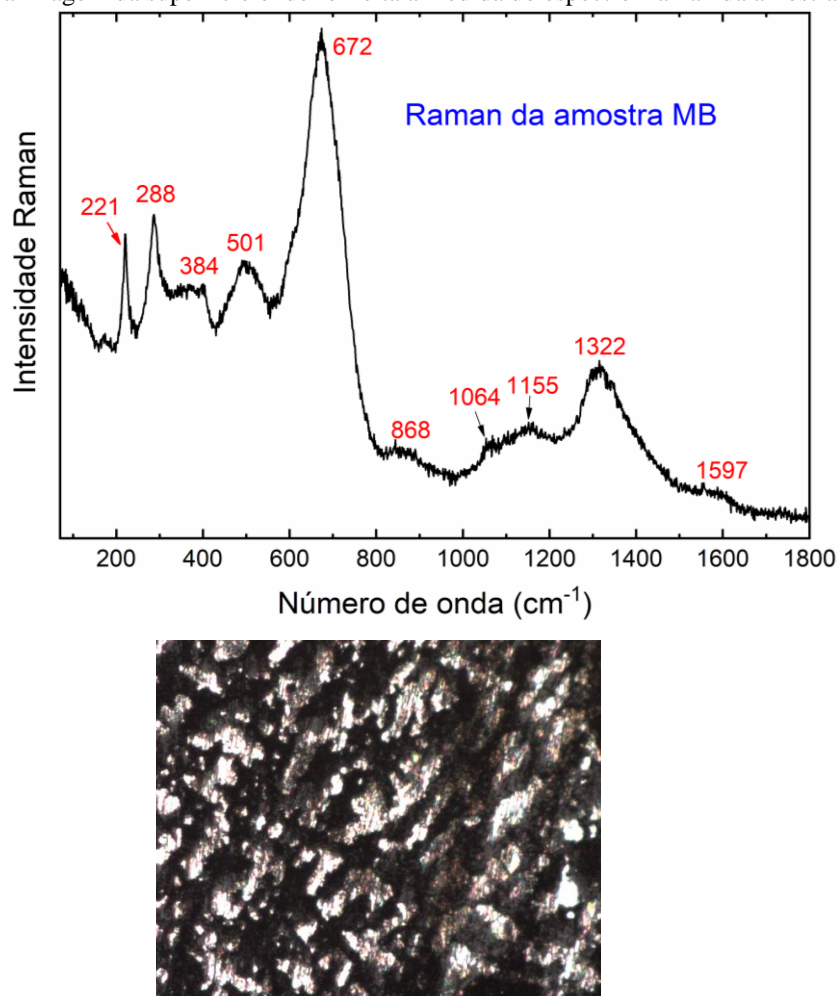
Pode-se notar também o aparecimento de um pico intenso próximo de 672  $\text{cm}^{-1}$ , o qual pode ser relacionado à vibração de uma ligação de Fe-Cr-Ni-Mo como elementos principais, apresentando características muito similares às encontradas no trabalho de Milanti (2014), onde foi estudado o revestimento à base de Fe pulverizados com HVOF como solução de revestimento resistente ao desgaste.

Ainda, na Figura. 4.20, são observadas três bandas de baixa intensidade, acima de  $800\text{ cm}^{-1}$ , no espectro Raman, localizadas em torno de  $868$ ,  $1064$  e  $1155\text{ cm}^{-1}$ , as quais podem estar relacionados à movimentos devido a seguinte ligação O-Fe-O, correspondentes a presença da fase  $\gamma$ -FeO (óxido-hidróxido de Ferro), como camada de produto de corrosão (GÓMES, 2024).

Um aspecto muito importante, que aparece no espectro Raman da amostra MB, são as bandas de vibração registradas próximas de  $1322$  e  $1597\text{ cm}^{-1}$ , pois estas bandas estão provavelmente associadas com a presença de carbono na matriz metálica, devido às vibrações da ligação Fe/Cr-C com contribuição de carboneto na matriz.



Figura 4.20- Espectro Raman da amostra MB na região espectral de 60-1800  $\text{cm}^{-1}$ . Logo abaixo desta figura, é mostrada uma imagem da superfície onde foi feita a medida do espectro Raman da amostra MB.



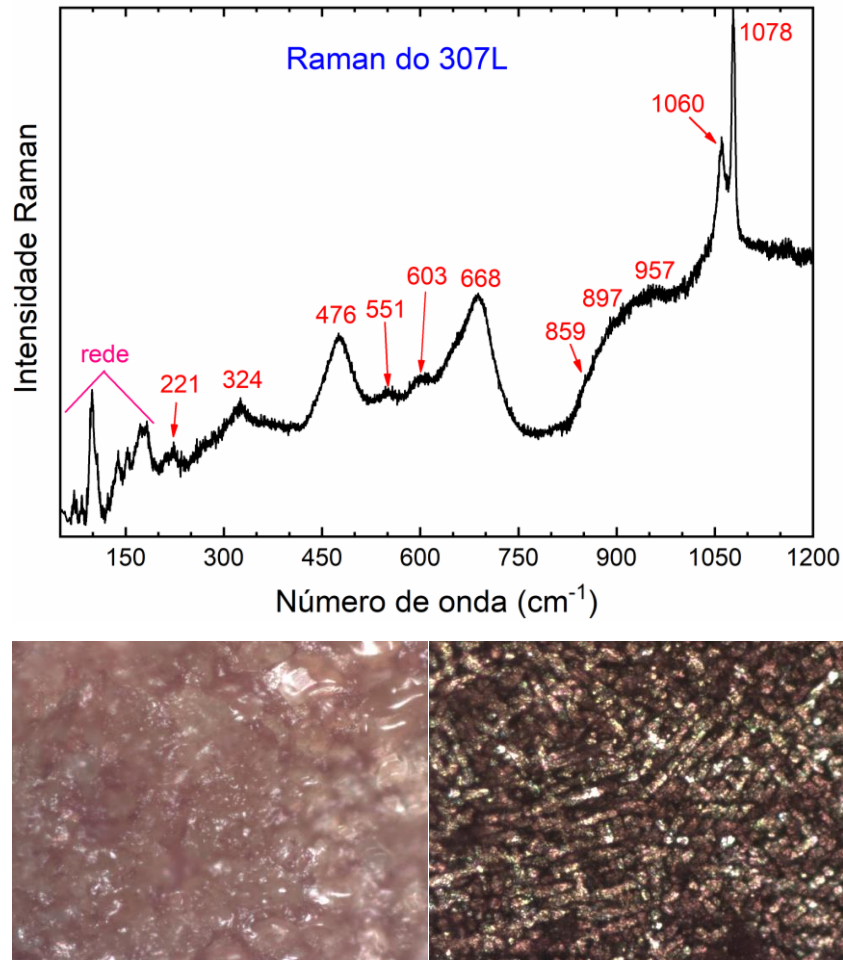
Fonte: Próprio autor.

O espectro na Figura 4.20 corresponde ao Raman da amostra 307L, o qual foi medido na região espectral de 60–1200  $\text{cm}^{-1}$ . É possível observar nesta figura um conjunto de picos Raman logo abaixo de 200  $\text{cm}^{-1}$ . Este conjunto de modos, em geral, é classificado como vibrações de rede cristalina, indicando que amostra possui um certo grau de cristalinidade. Para valores acima de 200  $\text{cm}^{-1}$ , notam-se duas bandas de baixa intensidade próximas de 221 e 324  $\text{cm}^{-1}$ , as quais são provavelmente designadas como deformação devido aos movimentos a partir da ligação de Ni-Fe-O (LAZAREVI, 2013). As duas bandas localizadas em torno de 476 e 551  $\text{cm}^{-1}$  pode ser associada com vibrações a partir da ligação O-Cr-O, (BHARDWAJ, 2022).

Ainda em relação ao espectro Raman da Figura 4.21, notam-se duas bandas em aproximadamente 603 e 668  $\text{cm}^{-1}$  talvez seja devido a vibração a partir de espécie da ligação Fe-Ni-Cr. Além disso, podem-se ser visto um conjunto de modos formando tipo um ombro largo registrados entre 700 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , os quais talvez sejam associados com movimentos da ligação O-Fe-O devido a presença da fase  $\gamma$ -FeO (óxido-hidróxido de Ferro), (GÓMES, 2024).

Os dois picos mais intensos em torno de 1060 e 1078  $\text{cm}^{-1}$  são devido a vibrações do tipo estiramentos da ligação Fe-Ni-Cr-Mn, de elementos presentes na matriz da amostra.

Figura 4.21- Espectro Raman da amostra 307L na região espectral de 60-1200  $\text{cm}^{-1}$ . Logo abaixo desta figura, são mostradas imagens de regiões da amostra 307L onde o espectro Raman medido.

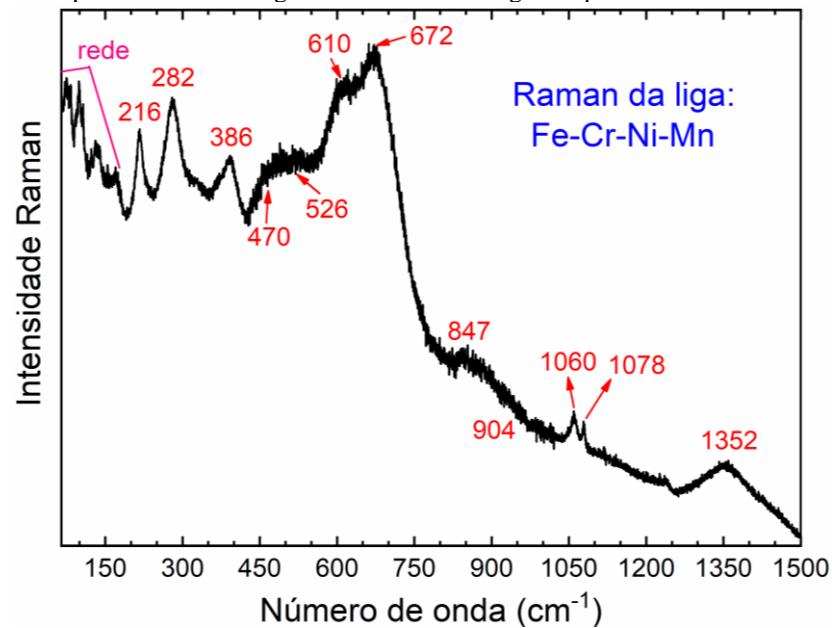


Fonte: Próprio autor.

A Figura 4.22 mostra o espectro Raman da amostra Fe-Cr-Ni-Mn sendo registrado na região de 60–1500  $\text{cm}^{-1}$ . Como pode ser notado, o espectro Raman apresentado nesta figura também apresenta alguns modos de rede cristalina logo abaixo de 200  $\text{cm}^{-1}$ . Para valores de número de onda acima de 200  $\text{cm}^{-1}$ , são observadas três bandas de vibração por volta de 216, 282 e 382  $\text{cm}^{-1}$  que podem ser associadas com vibrações do tipo deformações a partir de Ni-Fe-O, (LAZAREVI, 2013). As bandas localizadas em torno de 470 e 526  $\text{cm}^{-1}$  provavelmente sejam devido aos movimentos a partir da ligação da espécie O-Cr-O, (BHARDWAJ, 2022). As bandas centradas em 610 e 672  $\text{cm}^{-1}$  podem ser devido a movimentos a partir da ligação Fe-Ni-Cr-Mn. As duas bandas de muito baixa intensidade observadas em torno de em 847 e 904  $\text{cm}^{-1}$  talvez sejam devido a fase  $\gamma$ -FeO. Os outros dois picos registrados por volta de 1060 e 1078

$\text{cm}^{-1}$  devem ser devido aos estiramentos da ligação Fe-Ni-Cr-Mn de elementos que se encontram na matriz da amostra. Por fim, banda larga observada em aproximadamente 1352 deve ser uma contribuição de carboneto devido à movimento da ligação Fe-Cr-C. Uma outra hipótese, é que essa banda seja devido a ligação Fe-Cr-Ni-C.

Figura 4.22- Espectro Raman da liga Fe-Cr-Ni-Mn na região espectral de 60-1500  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Próprio autor.

Um ponto importante a ser destacado sobre os espectros Raman medidos para os três materiais estudados é a similaridade entre vários picos das amostras indicando que há presença de fases (composição química) entre os materiais, como os carbonetos e a ferrita.

#### 4.4.6 Perda de Massa

As análises de perda de massa realizada nas juntas soldadas foram fundamentais para indicar a existência de corrosão, assim como sua localização e tipos. As imagens ópticas das amostras (MB+307L) e (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn), são apresentadas abaixo (Figura 4.23 e Figura 4.24) onde observa-se variações visuais que aparecem ao longo da exposição em NaOH (30%) em até 216 horas.

Nas análises e resultados obtidos através dos experimentos eletroquímicos, verificou-se a existência de corrosão ativa seguida da formação de uma camada passivadora para as 3 amostras analisadas (MB, 307L, Fe-Cr-Ni-Mn) de forma semelhante, assim como a quebra dessa camada em um potencial em torno de 0,3 V e reconstrução da camada e torno de 0,4V.

Segundo Assis (2011), a quebra da camada passivadora em testes de potencial de corrosão sugerem a formação de corrosão localizada (pites). A quebra da película passiva é o início do problema e ocorre em regiões nas quais o material apresenta defeitos ou descontinuidades, como contornos de grão, discordâncias, interfaces, inclusões e precipitados, (ROCHA, 2023). Quando ocorre a precipitação de fases ricas em cromo, inevitavelmente ocorrem regiões empobrecidas neste elemento e isso é fator determinante na perda de resistência à formação de pits. Pesquisadores reportaram (ADHE, 1996) que a presença de uma região empobrecida em cromo e molibdênio associada a precipitação de elementos importantes a resistência a corrosão dos materiais, leva a redução da resistência à corrosão por pite.

A corrosão por pite é um tipo de ataque localizado, resultando em pequenos furos que penetram o metal, enquanto as partes de sua superfície permanecem passivas. O aparecimento do pite está relacionado à presença de certos ânions agressivos no meio. (MASSOLA, 2015)

Segundo as pesquisas de Aziz (2015) mesmo o ferro fundido possuindo uma estrutura multifásica consistindo em carbonetos  $M_7C_3$  e matriz de fases de austenita e ferrita, supõe-se que para este material não haja configuração de célula eletrolítica entre as fases portanto as seguintes reações são possíveis: as reações anódicas em ferrita e cementita são respectivamente.



A reação catódica em solução neutra e alcalina, pode ser descrita da seguinte forma:



A resistência à corrosão das ligas de ferro fundido branco depende principalmente da composição química da matriz ferrosa, principalmente da concentração de Cr livre na matriz, o que aumenta a resistência à corrosão das ligas (ALHOZAIMY, 2014 e WILLIAMSON, 2016). O Cr é um elemento crucial para a resistência à corrosão de ferros fundidos brancos. Um maior teor de Cr é necessário em intensidade de corrosão relativamente alta para promover a passivação e superar o efeito de depleção, especialmente nas áreas de interface entre a matriz e os carbonetos.

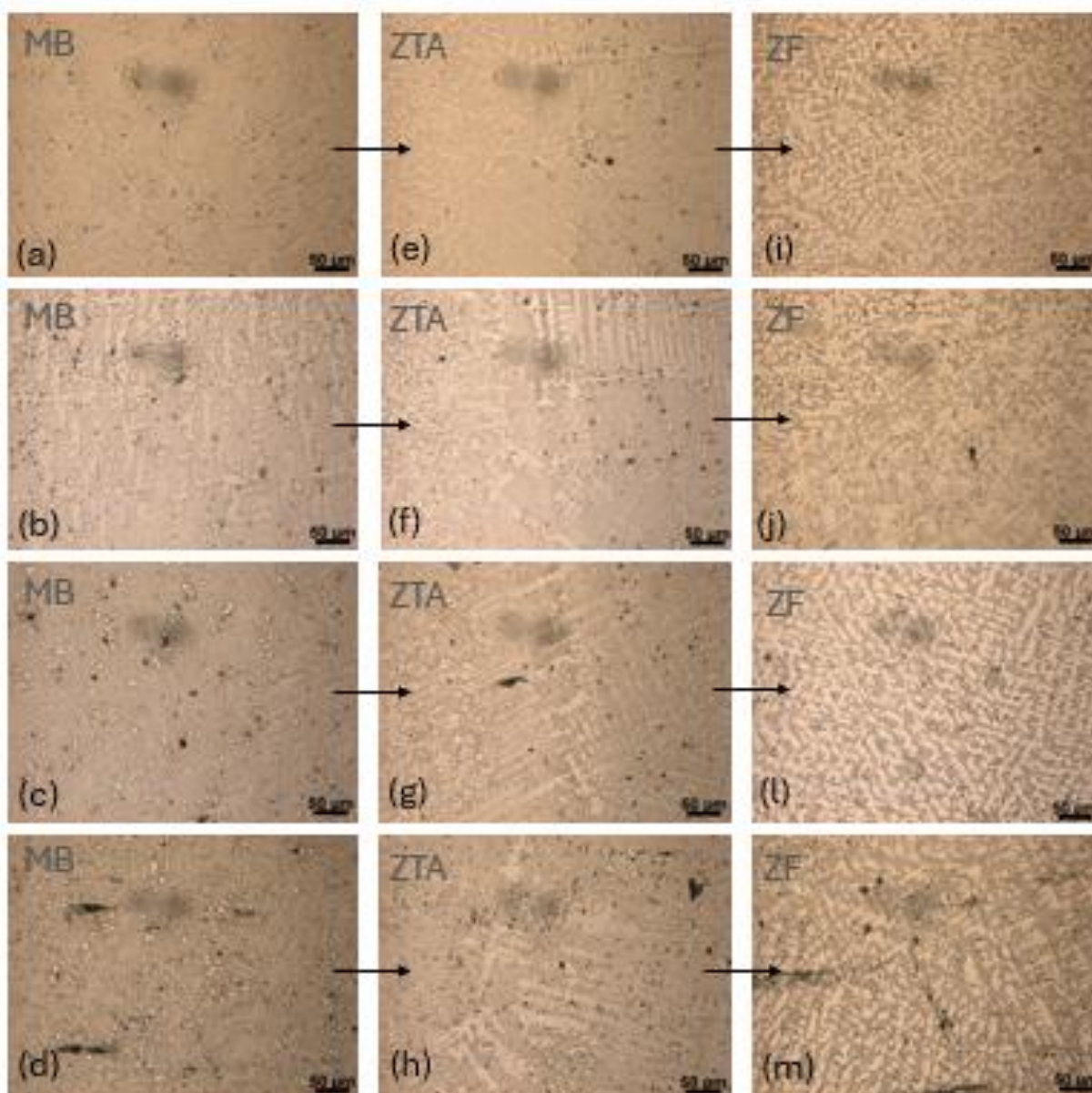
Nas Figura 4.23 consegue-se observar o surgimento de pits, tipo de corrosão aparentemente predominante, ao longo do tempo de exposição das amostras no meio, além dos

precipitados em torno dos carbonetos primários e faixas superficiais de corrosão na matriz. Verifica-se que para os tempos de 144 e 216 horas a corrosão localizada se torna mais evidente, principalmente para as regiões de MB e ZTA.

Aziz (2015) e Assis (2011) estudaram o surgimento de corrosão com a relação Cr/C onde indicaram que um maior valor dessa relação indica uma maior resistência do material a corrosão. A tabela 4.2, traz as informações de Cr/C sobre os materiais estudados nesta pesquisa, onde verifica-se que existe uma relação crescente de MB < Fe-Ni-Cr-Mn < 307L, indicando que a região da zona fundida da amostra 307L será mais resistente a corrosão quando comparada a área MB, o que visivelmente pode ser observado na Figura 4.23.

A Zona fundida apresenta inicialmente um comportamento similar a região MB com o surgimento de pontos de pites na estrutura do material, mas revelando um processo de resistência a corrosão mais acentuada nas etapas posteriores do experimento.

Figura 4.23- Metalografias do ensaio de perda de massa, amostra (MB+307L) 200X- MB: (a) 0h, (b) 72h, (c) 144h e (d) 216h; ZTA: (e) 0h, (f) 72h, (g) 144h e (h) 216h; ZF: (i) 0h, (j) 72h, (l) 144h e (m) 216h.



Fonte: Próprio autor.

Uma das dificuldades na soldagem de ferros fundidos é sua tendência para formar microestruturas duras e frágeis na ZTA (PARIS, 2003). Outro problema envolvendo a soldagem de ferro fundido está na formação de porosidades na solda. Diante desses vários problemas é uma necessidade contínua a busca por métodos que proporcionem uma melhor qualidade da solda em ferro fundido, reduzindo os efeitos negativos descendentes da criação da ZTA, bem como os efeitos diversos que fragilizam a qualidade da solda, (MOL, 2016).

A região de ZTA na amostra (MB+ 307L) apresenta ao longo do tempo uma intensificação moderadamente progressiva de pites (Figura 4.23). Nesta região ainda é possível perceber que em 216 horas há uma distribuição mais ampliada de pontos de corrosão.

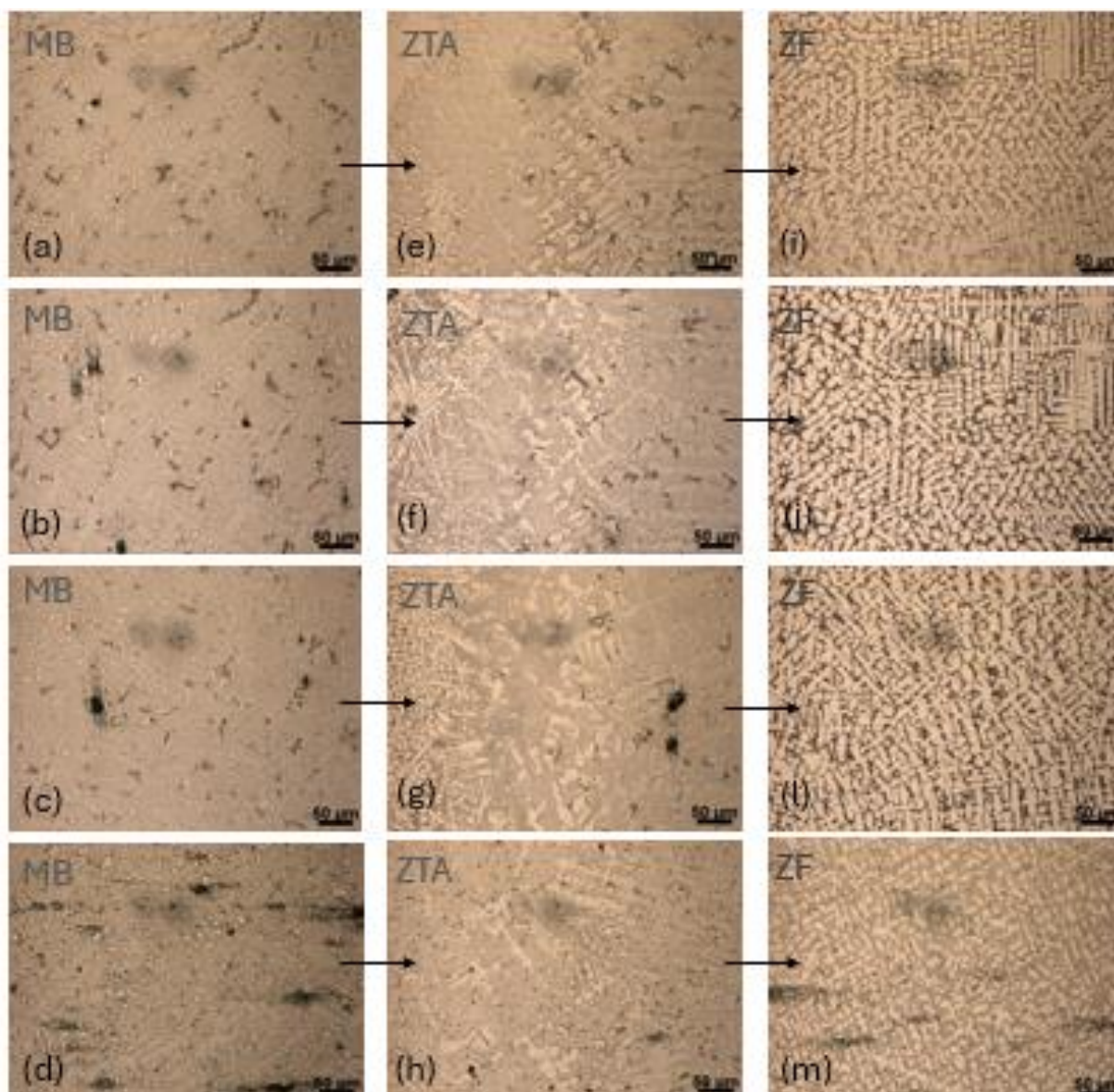
Ainda na Figura 4.23 observa-se que já no tempo 72 horas mudanças significativas nas áreas MB e ZTA surgem possivelmente derivadas de pites, corrosão intergranular e dissolução ativa, sendo mais evidenciadas nos tempos 144h e 216h.

Mesmo com todas as informações sobre corrosão na solda 1, não é descartada a possibilidade da formação de camada passivadora, já que este fenômeno foi observado separadamente para as amostras MB, 307L e Fe-Cr-Ni-Mn nos ensaios de potencial de corrosão.

Na junta soldada 2 (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn), assim como na solda 1 observa-se prioritariamente o surgimento de pites, além de corrosão ao redor dos carbonetos primários (intergranular) principalmente na ZTA, que ocorre geralmente pelo empobrecimento de Cr nessa região.

Utilizando a mesma relação investigado por Aziz (2015) percebemos que para essa amostra a razão Cr/C apresenta a seguinte ordem crescente MB<Fe-Cr-Ni-Mn, onde a região Fe-Cr-Ni-Mn seria mais resistente a corrosão que a região MB, o que pode ser observado nas imagens abaixo.

Figura 4.24 Metalografias do ensaio de perda de massa, amostra (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn) 200X- MB: (a) 0h, (b) 72h, (c) 144h e (d) 216h; ZTA: (e) 0h, (f) 72h, (g) 144h e (h) 216h; ZF: (i) 0h, (j) 72h, (l) 144h e (m) 216h



Fonte: Próprio autor.

Para a região MB observa-se modificações da peça padrão (0 horas) para as amostras ensaiadas após o tempo de exposição com o aparecimento de pites e surgimento de corrosão mais extensas, além de corrosão intergranular.

Na região da ZTA observa-se muitos pontos de pites distribuídos ao longo da matriz, assim como pontos mais extensos de corrosão que surgem ao longo do tempo do experimento.

Na ZF pode-se observar poucas variações do material ao longo das 216 horas de exposição. Essa sutil variação pode ser decorrente da formação de uma camada passivadora nesta região.



Também para essa amostra não podemos descartar a possibilidade do surgimento de um filme passivado em toda a peça.

A Tabela 4.11 apresenta os dados quantitativos de perda de massa para as amostras analisadas nesta etapa do trabalho. Esses resultados são muito importantes para a observação do comportamento ativo e passivo das duas juntas soldadas estudadas.

Neste resultado verifica-se que existe para a solda 1(MB+ 307L) uma progressão negativa e positiva na variação da taxa de massa da amostra, onde inicia com perda de massa medidas para os tempos de 72 e 144 horas e em um início de recuperação de massa (camada passivadora) em 216 horas. A taxa de perda de massa para a amostra vai diminuindo com o tempo que indica possivelmente a passivação da peça em todas as regiões que não estão corroídas.

Para a solda 2 (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn) observa-se que a variação de massa apresenta um comportamento bem similar a solda 1, sendo que para esta amostra de 72 para 144 h já existe uma diminuição acentuada dessa taxa. A perda de massa também apresenta um comportamento similar a primeira amostra conservando a mesma magnitude dos valores para os diferentes tempos, pressupondo desta a formação de uma camada passivadora desta amostra também.

Tabela 4.11- Resultados obtidos através do ensaio por imersão.

Soldas	Tempo de Exposição (h)	$\Delta_{\text{Massa}}$ (g)	Perda de massa (g/cm <sup>2</sup> .h)
Solda 1: (MB+307L)	72	-0,53573	-0,00265
	144	-0,01333	-3,23016E-05
	216	0,00010	1,64164E-07
Solda 2: (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn)	72	-0,53713	-0,00268
	144	-0,00063	-1,55151E-06
	216	0,00057	9,27836E-07

Fonte: Próprio autor.

Wei (2007) relacionou a perda de massa de dois ferros fundidos com teores de Cr diferentes e observou que a perda de massa aumenta com o aumento do teor de Cr nas amostras durante o tempo de duração do experimento.

Partindo da informação que a quantidade de Cr da região MB é o mesmo para as duas amostras e apesar da análise está sendo realizada em uma junta soldada podemos comparar as amostras do ponto de vista das regiões dissimilares (307L e Fe-Cr-Ni-Mn).

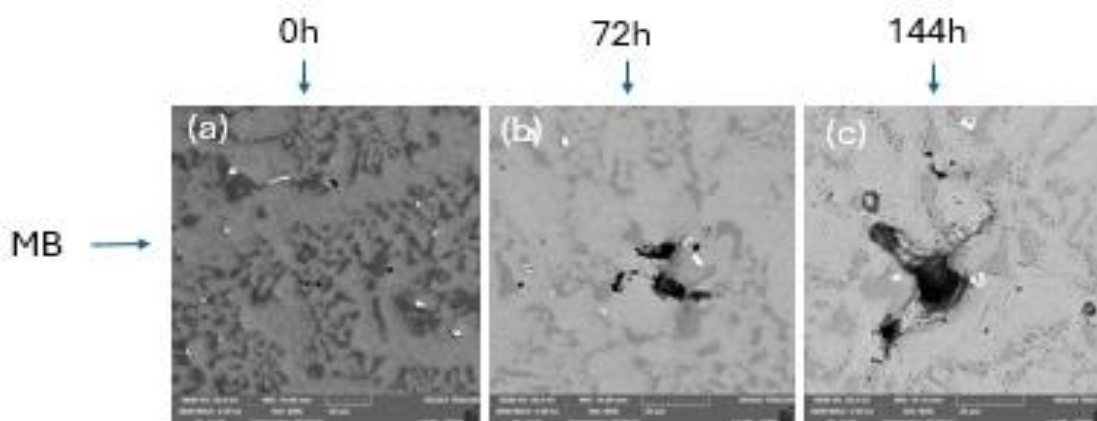
Na Tabela 4.2 verifica-se que a concentração de Cr para as amostras 307L e Fe-Cr-Ni-Mn são respectivamente 26,6 e 17,2 ou seja  $307L < Fe-Cr-Ni-Mn$ , onde observa-se que para os dados dessa pesquisa essa relação não se adequa, tendo em vista que existe uma uniformidade na taxa de perda de massa para as duas amostras, além de não apresentar um padrão ao longo dos tempos de medidas.

Para obter intuitivamente o comportamento passivo da superfície das soldas 1 e 2 em solução NaOH (30%), as Figuras e Tabelas derivadas das análises MEV/EDS mostram a morfologia e composição da superfície das amostras (MB+ 307L) e (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn) antes e depois da imersão por 216 horas de imersão em pH de 14.

Vários pesquisadores como: Zhang (2003), Neville (2006), McLeod (2013) e Sun (2017) utilizam as análises MEV/EDS para entender o comportamento e mecanismos químicos estabelecidos nos testes de perda de massa em cada peça.

A Figura 4.25 e Tabela 4.12 abaixo trazem informações da amostra MB nas análises de MEV/EDS, onde percebe-se um comportamento semelhantes aos resultados ópticos. Existe uma progressão corrosiva ao longo do tempo de experimento de 0 a 144 horas, nas imagens MEV, onde pontos de pites dão origem a corrosões mais extensas principalmente na matriz deste material.

Figura 4.25- Imagens 3KX obtidas via MEV da amostra (MB+307L) - MB: (a) 0h, (b) 72h, (c) 144h.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.12- Resultados das análises por EDS das regiões da amostra (MB+307L) apresentada na figura 4.25.

Regiões analisadas	Elementos (%)							
	Fe	Cr	O	Si	C	Mn	Ni	Nb
MB <b>0H</b> - Ponto 7	16,7	10,0	34,4	-	-	2,0	-	-
MB <b>72H</b> - Ponto 3	37,1	14,4	-	0,8	-	-	-	47,2
MB <b>144H</b> - Ponto 1	2,3	3,1	-	-	14,8	-	-	66,2

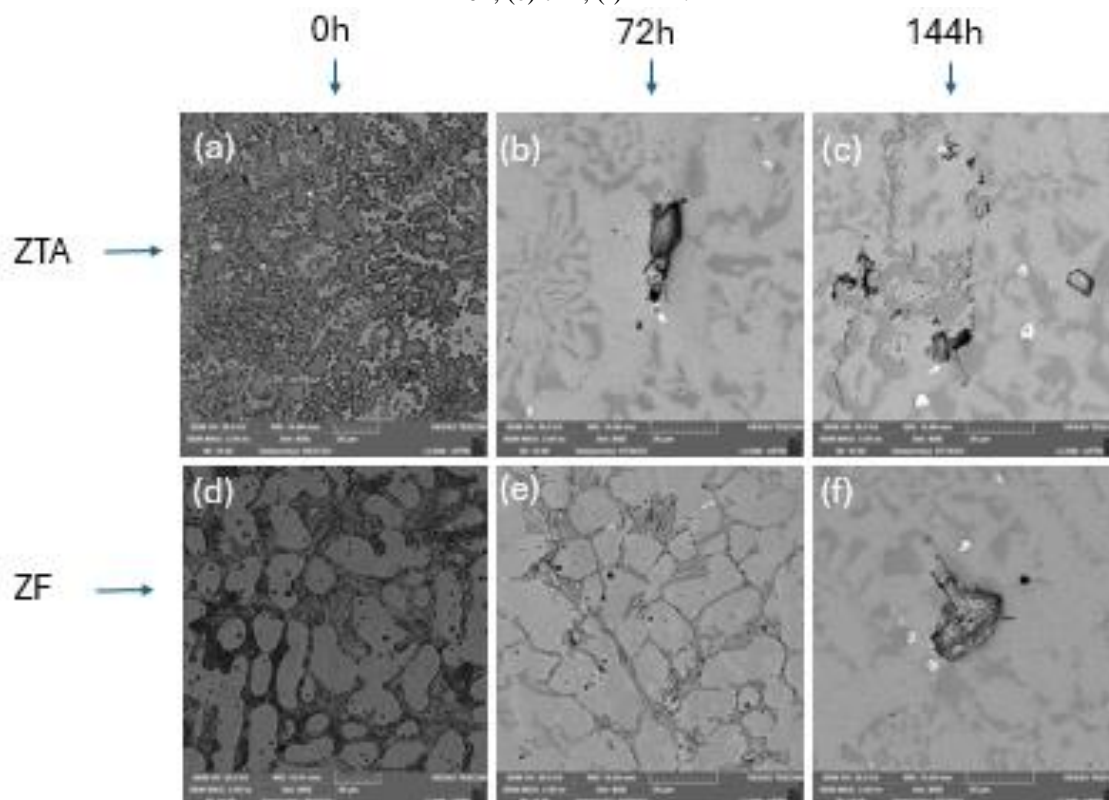
Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 4.12, verifica-se, pela análise EDS, a presença de apenas um ponto contendo oxigênio em 0 hora, indicando que para os tempos posteriores provavelmente não há à formação de óxidos e por consequência a formação de camada passivadora.

Nas análises MEV realizadas para as regiões de zona de transição e fundida observa-se um comportamento um pouco diferente da amostra MB, onde é verificado provavelmente uma corrosão mais lenta.

Na ZTA verifica-se, em 72 horas, apenas um ponto mais extenso de corrosão, além de poucos e pequenos pontos de pites na matriz desta área da peça. Para o tempo de 144 horas mais áreas de corrosão são observadas juntamente com áreas mais rugosas (ásperas) na superfície desta região. Já para a zona fundida (ZF) verifica-se a distribuição de muitos pontos de pites distribuídos ao longo da área analisada entre os tempos de 0 a 72 horas, além de um ponto extenso de corrosão (aspereza) em 144 horas.

Figura 4.26- Imagens 3KX obtidas via MEV da amostra (MB+307L) - ZTA: (a) 0h, (b) 72h, (c) 144h; ZF: (d) 0h, (e) 72h, (f) 144h.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.13- Resultados das análises por EDS das regiões da amostra (MB+307L) apresentada na figura 4.26.

Regiões analisadas	Elementos (%)							
	Fe	Cr	O	Si	C	Mn	Ni	Nb
ZTA <b>0H</b> - Ponto 14	61,6	17,7	8,1	2,3	4,2	0,9	-	-
ZTA <b>0H</b> - Ponto 15	57,6	23,3	6,8	1,7	4,9	1,0	-	-
ZTA <b>72H</b> - Ponto 7	28,9	44,1	-	0,7	19,1	0,9	-	6,3
ZTA <b>144H</b> - Ponto 11	61,5	23,4	5,0	1,3	5,8	1,4	-	-
*ZTA 0H os pontos 13 e 16 também possuem oxigênio								
ZF <b>0H</b> - Ponto 9	41,5	37,3	10,1	4,7	-	2,6	1,3	-
ZF <b>0H</b> - Ponto 10	27,8	42,2	11,6	6,1	7,8	2,2	-	-
ZF <b>72H</b> - Ponto 7	71,7	20,4	-	1,2	-	2,9	3,9	-
ZF <b>144H</b> - Ponto 10	10,4	12,2	37,1	-	-	0,4	-	-
*ZTA 0H os pontos 1, 6, 7 e 8 também possuem oxigênio								

Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 4.13, observa-se a presença proeminente de oxigênio tanto para ZTA e ZF no tempo de 0 horas, esse elemento químico que pode indicar a presença de óxidos e a formação de uma camada passivadora na superfície das regiões, vai diminuindo ao longo do tempo de exposição da peça (em 72 e 144 horas), indicando que neste momento há possibilidade de uma corrosão ativa nas áreas.

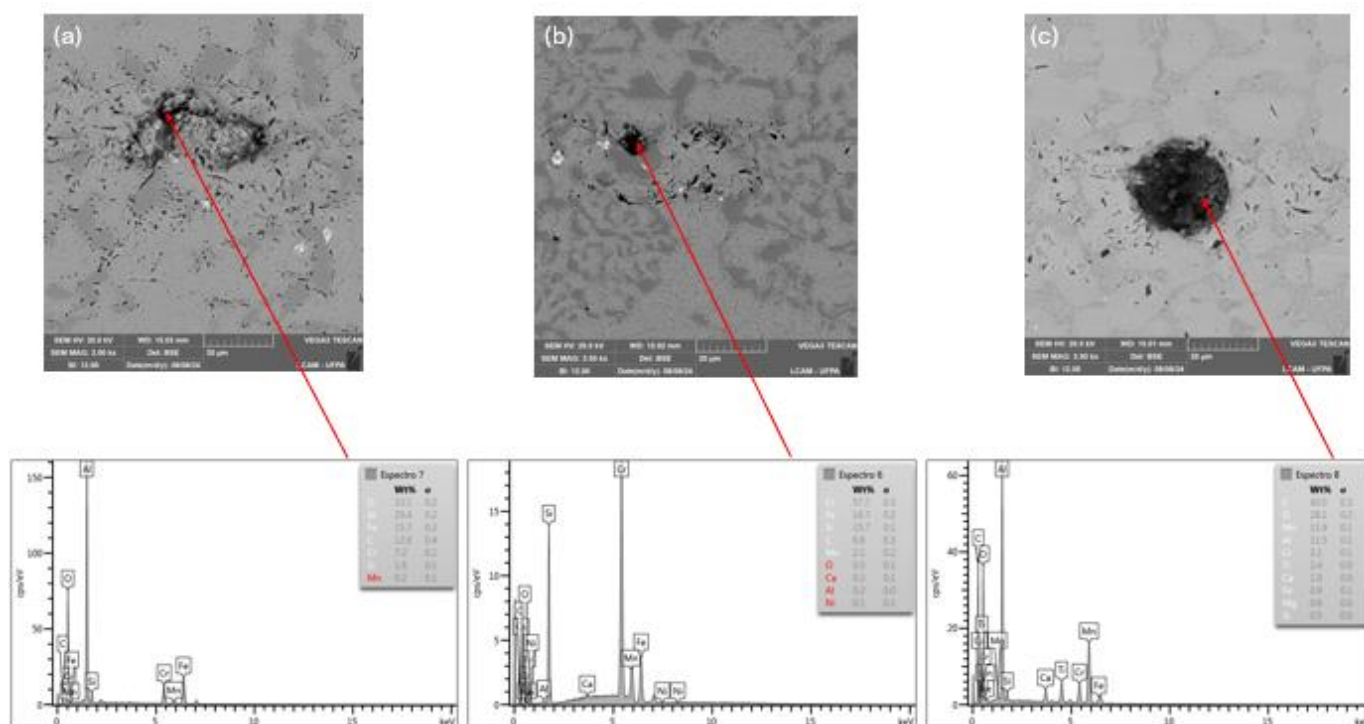
Pode ser visto na Figura 4.26 e Tabela 4.13 que, antes da imersão a amostra (ZTA e ZF) tem uma superfície relativamente plana com alguns pequenos pontos de pites (VELEVA, 2012). Utilizando a mesma análise que Xing utilizou em seu artigo de 2017, verifica-se que Fe, Cr, O, Si C e Mn são sua principal composição química, onde o conteúdo de Fe em média 60% na ZTA e 40% na ZF. Para a ZTA após imersão por 72 horas, muitos pedaços de filmes finos são observados na superfície da amostra e uma quantidade de 0% em massa de oxigênio nos pontos analisados, assim como a diminuição de Fe em alguns pontos, pressupondo a ocorrência de corrosão ativa nesses locais. Para a ZF esse processo acontece de forma mais lenta e diferente, onde ao mesmo tempo que se observa a diminuição de Fe da região a massa de oxigênio aumenta, indicando desta forma uma reação entre os elementos e a formação de filme passivo.

Na Figura 4.27 foi realizada a análise da junta soldada 1 no tempo máximo de imersão 216 horas. Nessas imagens são observados corrosão ativa ao longo do experimento e que essas corrosões ocorrem de formas diferentes para as regiões da amostra.

A amostra MB indica uma corrosão mais distribuída e sem furos nas zonas aparentemente mais críticas do material. Tendo um indicativo inicial de uma oxidação (depreação) que foi passivada posteriormente neste ponto, tendo em vista que o elemento oxigênio se destaca com massa de 33,1%

Para a região de ZTA verifica-se menores dimensões de oxidação da peça e um ponto de corrosão exatamente na área indicada em vermelho, onde aparecem baixos índices de oxigênio e valores mais representativos de cromo e ferro. Na ZF além de pequenos possíveis pontos de oxidação na região, observa-se um ponto muito específico que apesar de apresentar uma oxidação mais acentuada, é possivelmente uma região que foi atravessada pela corrosão.

Figura 4.27- Imagens 3KX obtidas via MEV e EDS da amostra (MB+307L) – 216 h: (a) MB, (b) ZTA, (c) ZF.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.14- Resultados das análises por EDS das regiões da amostra (MB+307L) apresentada na figura 4.27.

Regiões analisadas	Elementos (%)							
	Fe	Cr	O	Si	C	Mn	Ni	Nb
216h								
MB - Ponto 7	15,7	7,2	33,1	1,6	12,8	0,2	-	-
MB - Ponto 8	6,5	8,7	37,5	8,2	16,2	0,2	0,1	-
MB - Ponto 10	62,0	12,5	1,7	8,9	13,2	-	0,5	-
MB - Ponto 11	48,0	12,4	1,6	24,5	11,7	0,7	0,3	-
ZTA - Ponto 6	16,7	57,7	0,5	15,7	6,8	2,1	0,1	-
ZTA - Ponto 7	47,8	11,3	0,9	25,9	12,9	0,7	0,4	-
ZTA - Ponto 8	64,5	20,2	2,0	5,3	4,7	1,2	0,4	-
ZTA - Ponto 9	14,8	5,1	3,5	-	13,8	0,3	0,2	60,2
ZF - Ponto 4	32,0	10,8	0,8	35,0	19,8	1,3	-	-
ZF - Ponto 5	12,5	9,1	36,0	-	3,8	0,8	-	-
ZF - Ponto 6	35,5	17,2	2,6	21,7	18,4	2,1	1,4	-
ZF - Ponto 7	1,8	6,1	16,4	1,0	24,3	22,8	-	-
ZF - Ponto 8	0,9	3,1	28,1	0,5	40,0	11,9	-	-
ZF - Ponto 9	4,5	2,5	30,1	0,4	22,5	2,6	-	-

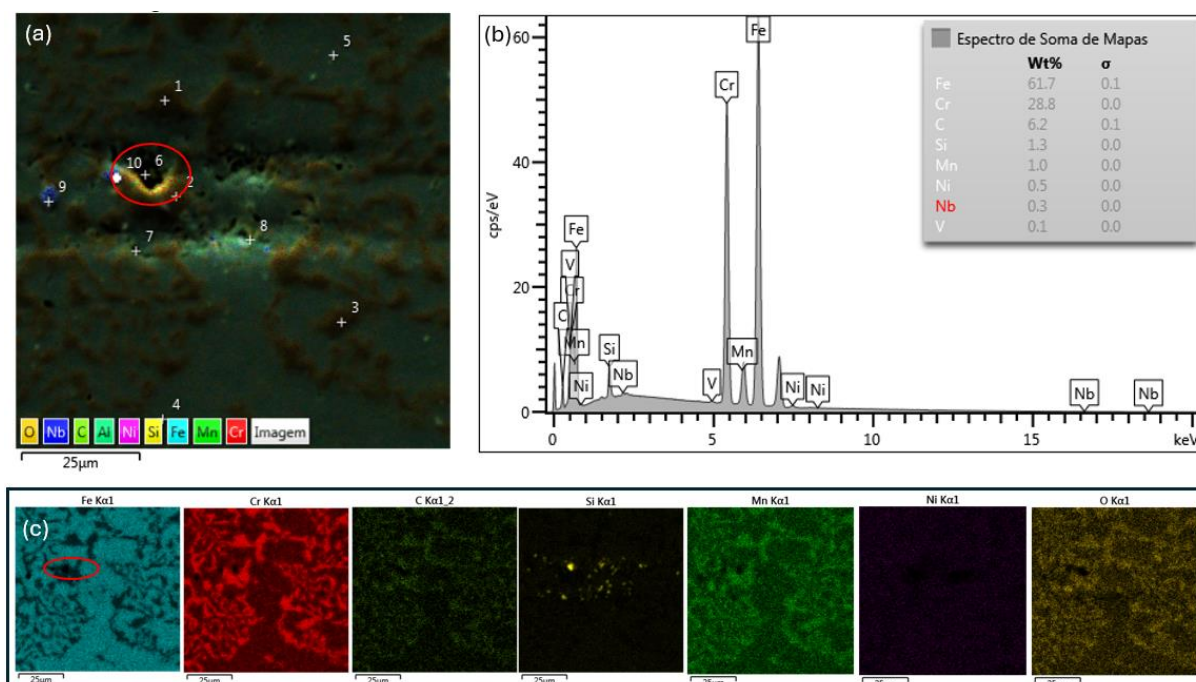
Fonte: Próprio autor.

Após imersão por 216 horas, esses pedaços de filmes finos se conectaram ainda mais a um filme completo na superfície do material (CHEN 2012), no qual o conteúdo de oxigênio atingiu 37,5; 3,5 e 36,0 % em massa, nas regiões MB, ZTA e ZF respectivamente. Isso indica que o conteúdo de oxigênio na superfície da junta soldada (MB+ 307L) apresentou uma uniformidade na peça além de um aumento significativo para as regiões MB e ZF.

Baseado nos resultados eletroquímicos e as análises MEV/EDS pode-se indicar que há a formação de um filme passivo formado e basicamente estável na superfície da amostra (MB+ 307L) após as 216 horas de imersão em solução NaOH com pH de 14, formando possivelmente compostos ferrosos e férricos como FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e FeOOH, do filme passivo na superfície do aço e ferro no ambiente alcalino (JIANG 2016), além de Ni-Fe-O e O-Cr-O detectados na análise de espectrometria Raman. Na pesquisa de Ling (2020) através de difração de raio X das superfícies dos materiais estudados (inox 304 e 316) foi mostrado que o óxido e espectros de referências semelhantes aos encontrados nesta pesquisa, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Esses resultados podem ser corroborados com as imagens de mapeamento feitas através do EDS onde é possível ver em cores a distribuição e o comportamento de cada elemento da amostra.

Figura 4.28- Imagens da amostra ZTA da solda 1 (MB+ 307L). (a) imagem com mapeamento por EDS, (b) resultado médio dos elementos da solda e (c) mapas dos elementos obtidos por EDS mostrando comportamento dos elementos químicos após 216h de imersão.



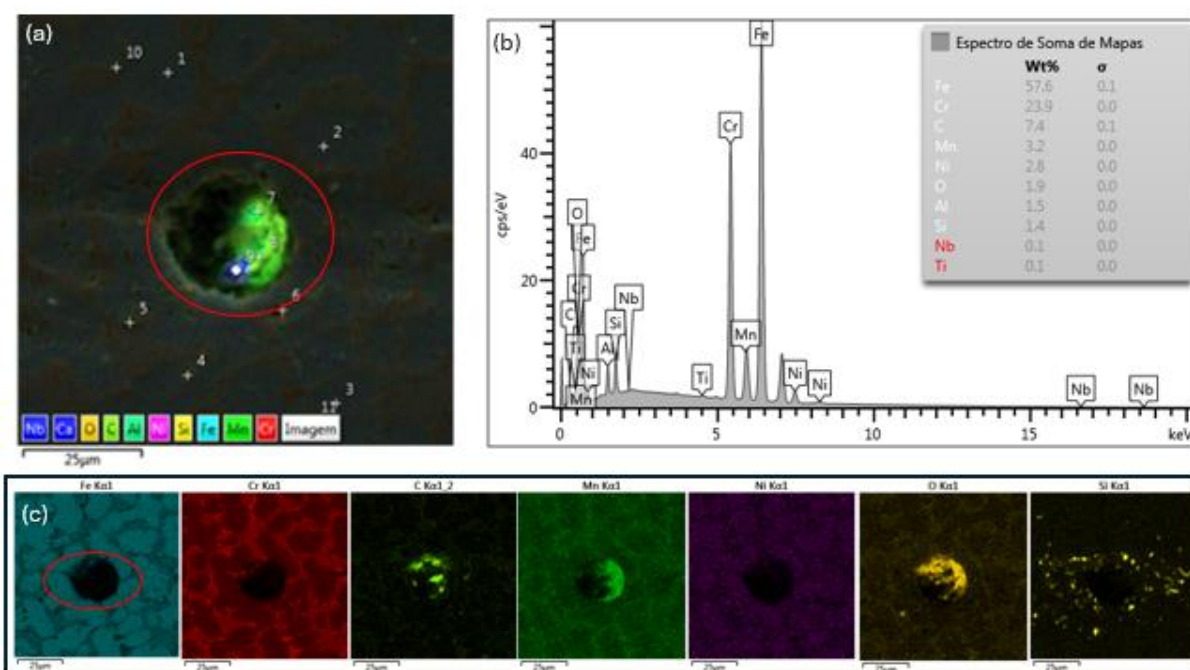
Fonte: Próprio autor.

Através da Figura 4.28(a), verifica-se pequenos pontos de oxidação e corrosão na imagem que é também indicado na Figura 4.28(c) onde nitidamente é percebido, na região destacada, uma perfuração do material. Notoriamente nesta etapa final do processo a região

encontra-se com uma camada de óxidos (passivação) como pode ser visto no diagrama do oxigênio.

O mapeamento de EDS da ZF não apresenta um comportamento tão diferente da ZTA, com relação a zonas de corrosão e passivação. Esta apresenta uma região de corrosão efetivamente mais proeminente quando comparada a ZTA. Na análise feita ao longo do mapeamento desta região, este ponto foi o que apresentou uma descontinuidade mais significativa na peça.

Figura 4.29- Imagens da amostra ZF da solda 1 (MB+ 307L). (a) imagem com mapeamento por EDS, (b) resultado médio dos elementos da solda e (c) mapas dos elementos obtidos por EDS mostrando comportamento dos elementos químicos após 216h de imersão.



Fonte: Próprio autor.

Seguindo o mapa de elementos químicos, Figura 4.29, é observado claramente a ausência de material no ponto corroído, assim como a presença de oxigênio ao longo da peça indicando possivelmente a passivação das outras áreas desta região (ZF).

Assim como para a solda 1 nas análises MEV (Figura 4.29) realizadas para as regiões de zona de transição e fundida da solda 2 (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn) observa-se um comportamento bem diferente quando comparado a região MB, onde observamos além da corrosão por pites e dissolução ativa, a corrosão por fissuras/fraturas induzidas por fragilização cáustica (WEI 2007).

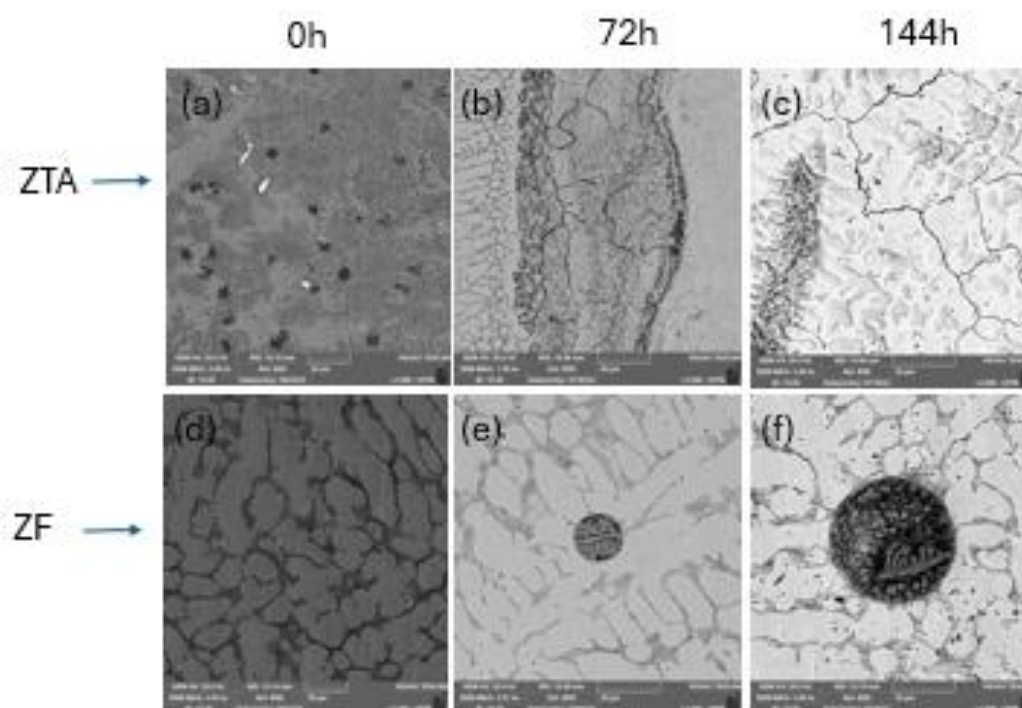
A ZTA desta junta soldada apresenta a princípio em 0 horas pontos mais escuros possivelmente derivados de uma oxidação inicial. Em 72 horas do experimento é possível



verificar uma morfologia aparentemente diferente desta região quando comparada com a peça em 0 horas. A corrosão se estende ao longo da região, com a presença de fissuras surgidas possivelmente pela fragilização deste material em meio alcalino, que continua sua expansão durante as 144 horas de imersão onde a peça parece ainda mais diferente quando comparada a peça inicial.

Na Zona fundida observa-se em 72 horas um ponto de corrosão em formato de pite, bem explicito. Na análise de mapeamento EDS essa foi a região mais crítica encontrada para esta área da junta soldada. Ao longo do experimento, em 144 horas, outros pontos de oxidação são verificados ao redor da área de corrosão. Diferente da ZTA não se observou grandes variações estruturais nesta região.

Figura 4.30- Imagens 3KX obtidas via MEV da amostra (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn) - ZTA: (a) 0h, (b) 72h, (c) 144h; ZF: (d) 0h, (e) 72h, (f) 144h.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.15- Resultados das análises por EDS das regiões da amostra (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn) apresentada na figura 4.30.

Regiões analisadas	Elementos (%)								
	Fe	Cr	O	Si	C	Mn	Ni	Nb	Cu
ZTA 0H- Ponto 2	49,7	16,2	4,4	1,6	-	0,9	-	27,1	-
ZTA 0H- Ponto 12	52,5	39,1	4,1	2,6	-	1,2	0,5	-	-
ZTA 72H- Ponto 2	62,1	4,8	6,2	0,4	19,4	5,5	1,5	-	-
ZTA 72H- Ponto 9	67,0	5,9	4,3	0,5	14,9	5,8	1,6	-	-
ZTA 144H- Ponto 7	68,7	6,9	8,4	0,9	11,6	3,6	-	-	-
ZTA 144H- Ponto 9	66,1	5,7	10,6	1,0	13,4	3,3	-	-	-
ZF 0H- Ponto 6	45,6	40,2	4,4	2,2	-	4,8	-	-	2,7
ZF 0H- Ponto 8	46,9	17,1	5,6	0,9	-	4,8	-	22,9	1,9
ZF 72H- Ponto 2	-	1,8	38,3	-	-	9,7	-	-	-
ZF 72H- Ponto 3	0,9	1,7	41,0	-	-	9,3	-	-	-
ZF 144H- Ponto 3	-	2,0	46,5	-	2,6	10,0	-	-	-
ZF 144H- Ponto 4	3,5	2,4	51,2	1,3	3,9	8,9	-	-	-

\*ZTA 0H os pontos 3,8,9,10,11 e 13 também possuem oxigênio.

\*ZTA 72H os pontos 1, 3 e 8 também possuem oxigênio.

\*ZTA 144H o ponto 8 também possui oxigênio.

\*ZF 0H os pontos 4 e 7 também possuem oxigênio.

\*ZF 72H o ponto 1 também possuem oxigênio.

\*ZF 144H os pontos 1,5,6,7 e 14 também possui oxigênio.

Fonte: Próprio autor.

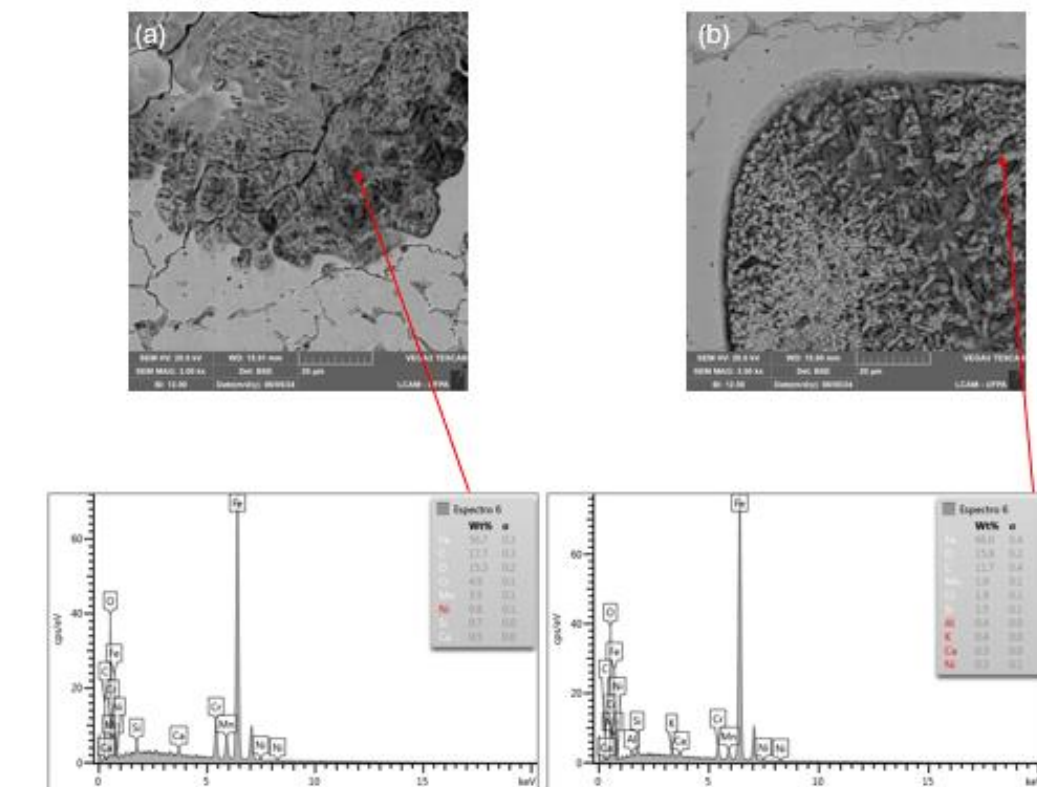
Na Tabela 4.15, é observado a presença de oxigênio, em todos os pontos analisados, tanto para ZTA e ZF. Este componente fundamental para o entendimento da oxidação e passivação apresenta um crescimento em massa ao longo dos tempos de exposição da solda 2 (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn), ou seja, de 0 a 144 a porcentagem de oxigênio varia de 4,4 a 10,6 para ZTA e de 4,4 para 51,2 para a ZF, indicando que apesar de pontos com corrosão a formação da camada passivadora está em atividade, sendo fortalecida e enfraquecida ao longo do processo de imersão da amostra.

Na Figura.4.30 foi realizada a análise da junta soldada 2 em 216 horas. Nessas imagens é observado corrosão ativa ao longo do experimento e que essas corrosões ocorram de forma diferente para as regiões da amostra.

Para a região de ZTA verifica-se mais uma vez uma região de corrosão (mais escura) com fissuras em uma área significativa da região, onde apesar de se observar o desgaste corrosivo da região verifica-se também um valor razoável de oxigênio 15,3%, indicando que esse material consumido reage com o oxigênio do eletrólito para a formação de camada passivadora.

Para a ZF é verificado uma região irregular com a presença de 15,8% de oxigênio nesta região, indicando que está área está passivada.

Figura 4.31- Imagens 3KX obtidas via MEV/EDS da amostra (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn) 216 h: (a) ZTA e (b)ZF.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.16- Resultados das análises por EDS das regiões da amostra (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn) apresentada na figura 4.31.

Regiões analisadas	Elementos (%)							
	Fe	Cr	O	Si	C	Mn	Ni	Nb
216h								
MB - Ponto 10	34,2	41,9	3,3	5,5	10,1	2,8	-	-
MB - Ponto 11	60,5	24,2	1,9	2,9	6,7	2,3	-	-
MB - Ponto 12	4,5	2,2	13,7	50,1	25,4	-	-	-
MB - Ponto 13	6,3	2,5	27,0	3,4	56,2	-	-	-
ZTA - Ponto 5	64,9	8,0	7,8	0,5	13,5	4,7	0,5	-
ZTA - Ponto 6	56,7	4,9	15,3	0,7	17,7	3,5	0,8	-
ZTA - Ponto 7	55,9	5,7	14,2	0,7	15,6	4,0	0,6	-
ZTA - Ponto 8	64,0	7,3	8,9	0,6	12,2	4,4	1,0	0,6
ZTA - Ponto 9	42,5	6,6	18,3	0,3	1,8	11,9	0,3	0,4
ZTA - Ponto 10	51,4	6,3	13,3	1,1	17,6	3,9	0,6	3,0
ZTA - Ponto 11	60,7	12,9	1,5	0,6	4,4	4,1	0,6	11,9
ZF - Ponto 5	40,1	42,0	1,7	0,3	11,6	4,0	0,3	-
ZF - Ponto 6	66,0	1,9	15,8	1,5	11,7	1,9	0,3	-
ZF - Ponto 7	66,6	1,8	15,6	1,0	12,1	1,9	0,4	-
ZF - Ponto 8	81,6	1,3	7,2	0,4	5,8	2,0	0,4	-
ZF - Ponto 9	90,7	1,0	3,1	0,2	2,8	1,8	0,3	-
ZF - Ponto 10	65,5	2,4	16,9	0,5	11,4	1,8	0,4	-
ZF - Ponto 11	69,1	3,8	10,5	0,5	11,7	2,3	0,7	-

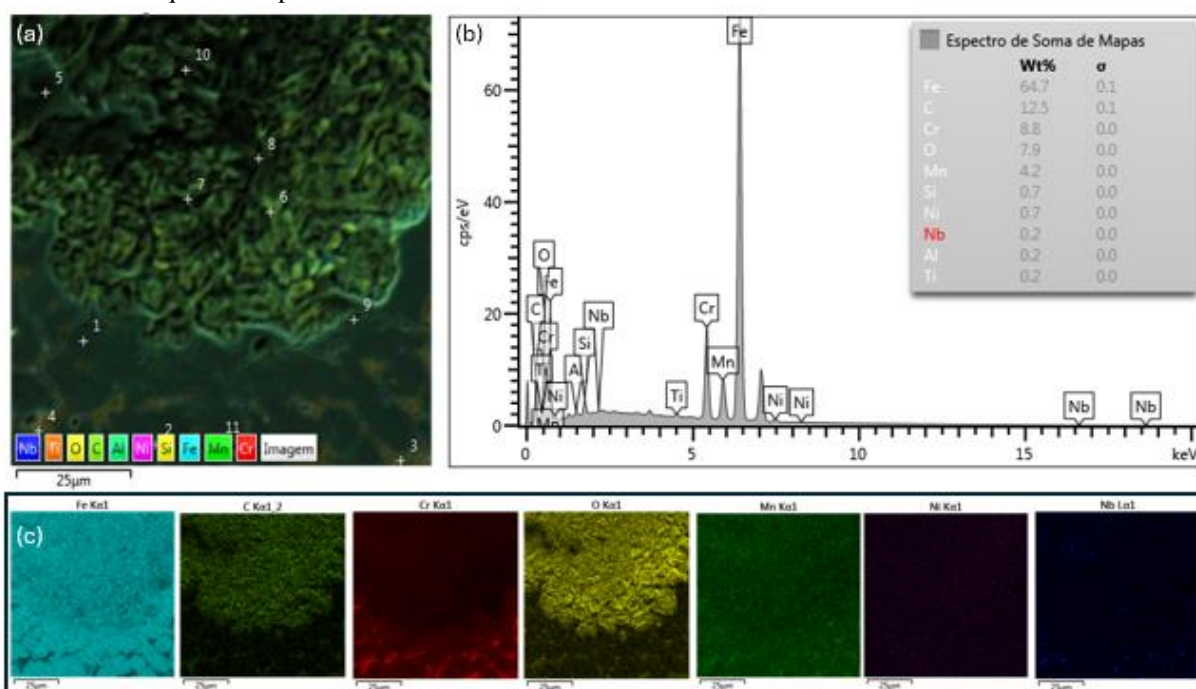
Fonte: Próprio autor.

Pela Tabela 4.16, verifica-se que no estágio final do experimento de perda de massa todos os pontos analisados possuem oxigênio, indicando a possível passivação desta junta soldada, com valores equilibrados de massa deste elemento nas três diferentes regiões.

Baseado nos resultados eletroquímicos, verificados no capítulo 4.4.4, e as análises MEV/EDS pode-se indicar que há a formação de um filme passivo estável na superfície da solda 2 (MB+ Fe-CrNi-Mn) no final do experimento, formando possivelmente compostos ferrosos e férricos como FeO, Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> e FeOOH, do filme passivo na superfície do aço e ferro no ambiente alcalino (Jiang, 2016), além de Ni-Fe-O e O-Cr-O detectados na análise de espectrometria Raman. Segundo McCloud (2013) óxidos ricos em cromo serão menos solúveis do que óxidos ricos em ferro.

Corroborando com as informações discutidas acima mapeamento EDS mostra através do mapa de cores a distribuição dos elementos químicos ao longo das regiões analisadas.

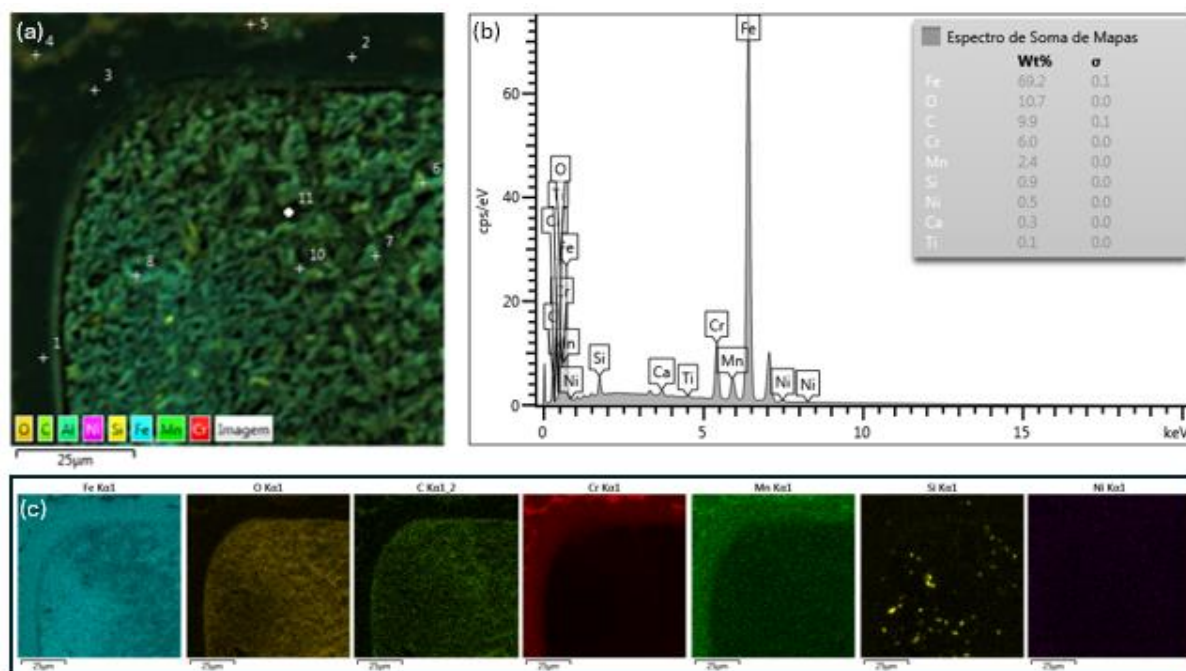
Figura 4.32- Imagens da amostra ZTA da solda 1 (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn). (a) imagem com mapeamento por EDS, (b) resultado médio dos elementos da solda e (c) mapas dos elementos obtidos por EDS mostrando comportamento dos elementos químicos após 216h de imersão.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 4.32 é observado uma distribuição de ferro em toda a peça assim como a predominância de oxigênio em uma região expressiva da ZTA e não é observado regiões descontinuas indicando que possivelmente não houve perfuração por corrosão nessa região da peça.

Figura 4.33- Imagens da amostra ZF da solda 1 (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn). (a) imagem com mapeamento por EDS, (b) resultado médio dos elementos da solda e (c) mapas dos elementos obtidos por EDS mostrando comportamento dos elementos químicos após 216h de imersão.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 4.33 verifica-se existência de ferro em toda a peça estudada e cromo nas regiões onde não há oxigênio, indicando que para essa peça há uma região expressiva com passivação, mas que nem toda região está passivada.

## 5 CONCLUSÃO

Nosso estudo de corrosão concentra-se na integração obtida entre os resultados de caracterização química/microestrutural, observação por MEV/EDS, DRX, medições eletroquímicas, cálculo da taxa de corrosão e perda de massa. A análise dos resultados levou às seguintes conclusões:

Através das análises químicas verificou-se diferenças significantes em relação à Cr e outros elementos importantes antes e depois do processo de soldagem. Depois da soldagem os percentuais de Cr variam de 17 a 33 % entre as amostras da seguinte forma Fe-Cr-Ni-Mn <307L<MB, enquanto Ni apresenta-se de forma mais expressiva em Fe-Cr-Ni-Mn (10,6 %), comparado com MB e 307L (0,7 e 2,6% respectivamente).

As amostras que apresentam matriz eutética e estruturas dendríticas formadas principalmente de carbonetos do tipo  $M_7C_3$ , indicadas na microscopia optico e MEV onde mostram um percentual de carbonetos presentes nas peças capaz de influenciar fortemente a passivação do material, tendo em vista seu caráter inerte no meio estudado. Além disso foi observado nas análises de MEV percentuais elevados de Cr nos carbonetos para as três amostras.

O cálculo de % de carbonetos e % de matriz mostrou que o metal de solda das amostras Fe-Cr-Ni-Mn possui uma menor área de carbonetos, quando comparadas as outras amostras, indicando uma menor proteção ao processo corrosivo no meio estudado, NaOH (7M). Esses resultados foram corroborados com a análise de DRX, onde foi indicado que para o 307L e o Fe-Cr-Ni-Mn as fases são do tipo: Cr-Fe-Ni (predominantemente),  $(Fe/Cr)_7C_3$  e ferrita, já a amostra MB apesar de apresentar a fase  $(Fe/Cr)_7C_3$ , apresenta como fase predominante a ferrita.

Os resultados eletroquímicos mostram um comportamento muito semelhante entre os materiais estudados. Os resultados de potencial apresentam valores de estabilidade entre faixa de -500 a -450, enquanto as curvas de polarização eletroquímicas mostram comportamentos similares para todas as amostras e uma sobreposição entre os materiais MB e Fe-Cr-Ni-Mn, já os valores de impedância eletroquímica são da ordem de  $10^3$  para todas as amostras. Esses resultados são muito importantes, pois mostram que apesar das diferenças químicas e microestruturais o comportamento corrosivo de todas as amostras segue etapas semelhantes de oxiredução, passivação e transpassivação.

A taxa de corrosão calculada para os diferentes materiais apresenta valores muito próximos, variação na segunda casa decimal, obedecendo a seguinte ordem MB<Fe-Cr-Ni-Mn<307L. Estes valores são corroborados pelos valores de resistência das amostras que apresentam valores de mesma magnitude. Tais resultados indicam que há corrosão ativa por

dissolução e mostram que apesar das amostras possuírem características de composição e microestruturas diferentes, os comportamentos de resistência a corrosão se assemelham, mostrando que o processo corrosivo da junta soldada não aconteceria de forma preferencial ou por corrosão galvânica.

As análises Raman revelam a formação de óxidos do tipo: Ni-Fe-O, O-Cr-O, O-Fe-O, na superfície das três amostras: MB, 307L e Fe-Cr-Ni-Mn, indicando a possibilidade de formação de camada passivadora.

Os resultados de perda de massa mostram que as juntas soldadas (MB+ 307L) e (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn) apresentam processo de corrosão ativa, com a formação predominante de pites para solda 1 e formação de pites e corrosão intergranular para a solda 2, preferencialmente nas regiões MB e ZTA. Apesar disso há indicação de uma tendência à formação de camada passivadora, como pode ser visto nos cálculos de perda de massa ao longo dos tempos de 72, 144 e 216 horas.

Nos resultados MEV/EDS para este experimento verifica-se claramente os pontos e formas de corrosão das amostras para os diferentes tempos de medida (72, 144 e 216 horas). As análises de EDS, juntamente com o mapeamento dos elementos químicos que mostram a variação em massa do elemento oxigênio nas diferentes regiões das duas amostras estudadas. Ao final do tempo de imersão das amostras todas as regiões apresentam a formação de óxidos, sendo que para a amostra (MB+ 307L) esses valores são mais expressivos principalmente nas regiões MB e ZF e nas amostras (MB+ Fe-Cr-Ni-Mn) esses valores são mais uniformes para as três regiões da peça, corroborando com as informações encontradas na polarização eletroquímica. Além disso verifica-se que para a solda 2 existe também fissuração por fragilização cáustica.

Comparando as duas juntas soldadas, observa-se vantagens e desvantagens em ambas. A amostra MB+307L possui como principal tipo de corrosão os pites e uma camada passivadora uniforme, mas não homogeneia em todas as regiões, tendo em visto que na região da ZTA essa camada apresenta menos óxidos que nas outras regiões (MB e ZF). A amostra MB+ Fe-Cr-Ni-Mn apresenta corrosão do tipo pite e fissuração caustica, mas possui camada passivadora uniforme e mais homogeneia, apresentando quantidades expressivas de óxidos em todas as regiões da peça (MB, ZTA e ZF).

## REFERÊNCIAS

ABD EL-AZIZ, Kh et al. Wear and corrosion behavior of high-Cr white cast iron alloys in different corrosive media. **Journal of Bio-and Tribo-Corrosion**, v. 1, p. 1-12, 2015.

ASTM International, *ASTM G5-94 (Reapproved 2004) Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*. 2004.

AZEVEDO, L. A. X. P. (2010). *Development of a white cast iron strongly linked to Vanadium and Manganese resistant to wear and Shock. (Masters dissertation).*

BALAKRISHNAN, M.; BALASUBRAMANIANO, V.; REDDY, G. M. Effect of hardfacing consumables on ballistic performance of Q&T steel joints. **Tecnologia de Defesa**, v. 9, edição 4, p. 249-258, 2013.

BALAKRISHNAN, M.; BALASUBRAMANIAN, V. ; REDDY, G. M. Effect of PTA Hardfaced Interlayer Thickness on Ballistic Performance of Shielded Metal Arc Welded Armor Steel Welds . **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22(3) p. 06-814, 2013.

BOUZEK, K; BERGMANN, H. Comparison of pure and white cast iron dissolution kinetics in high alkaline electrolyte. **Corrosion Science**, v. 41, p. 2113-2128, 1999.

BUCHANAN, V. E.; MCCARTNEY, D. G.; SHIPWAY, P. H. A comparison of the abrasive wear behaviour of iron-chromium based hardfaced coatings deposited by SMAW and electric arc spraying. **Wear**, v. 264, n. 7-8, p. 542-549, 2008.

CALLISTER Jr, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*. Rio de Janeiro-RJ, Editora LTC, 2014, 9ª edição.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 6ª Edição. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, p. 447-472. 2008.

COSTA, S. M.; REGINALDO, E. I; Costa, I. Resistência à Corrosão de ligas de ferros fundidos perlítico e bainítico me uma solução sintética de condensado a partir dos gases de combustão. **Tecnol. Mater. Miner.** São Paulo, v. 12, n. 1, p. 20-28, 2015.

COSTA, S. M. C. (2014). *Investigação da resitência à corrosão de ferros fundidos com microestrutura bainítica e perlítica em meio de condensado sintético. (Dissertação de mestrado)*

DAMETEW, A. W. Experimental investigation on weld ability of cast iron. **Science Discovery**, v. 3, n. 6, p. 2331-0642, 2015.

EL-AZIZ, K. A.; ZOHDY, K.; SABER, D.; SALLAM, H. E. M. Wear and Corrosion Behavior of High-Cr White Cast Iron Alloys in Different Corrosive Media. **J Bio Tribo Corros**, p. 1-12, 2015.

FAILEIROS N. A.; MAGRI, M.; FALLEIROS, I. G. S. Intergranular corrosion in a martensitic stainless steel detected by electrochemical tests. **ResearchGate**, v. 55, n. 7, p. 769-778, 1999.



**FARAH, A. F. (1997).** *Development of a heat-treated high chrome niobium white cast iron alloy for resistance to abrasive wear (Masters dissertation).*

FARIAS, C. A. (2010). *Comparative study of the corrosion resistance of steel with application in evaporators. (Masters dissertation).*

FEDELE, R. Intergranular corrosion in welded joints – part III. **Bohler Thyssen Welding**, v. 6, n. 5, p. 1-6, 2001

FERREIRA, P. O. et al. Acid corrosion of gray cast iron and steel for the hydrogen production. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 4, 2022.

FERREIRA, P. O; LIMA, A. F; DANTAS, S.C. Study of acid corrosion of cast iron gray and steel for the production of hydrogen. **Brazilian chemical engineering congress in scientific initiation**. São Paulo, 2015.

FORLUTAM, C. A. Ferros fundidos; Tipos e propriedades; Ferros fundidos ligados. São Carlos-SP, 2015.

FURTADO, P. *Introdução à Corrosão e Proteção das Superfícies Metálicas*. Belo Horizonte, Editora: Imprensa Universitária da UFMG, 1981, 1ª.edição.

GARCIA, R. R. A. (2012). *Estudo da corrosão do aço superduplex uns S32750 com diferentes proporções ferritas/austenita em solução ácida contendo cloreto (Dissetação de mestrado)*

GENTIL, V. *Corrosão*. 6 ed. Rio de Janeiro. Editora Livros Técnicos e Científicos, 2011. ISBN 97-885-216-1804-1, 2011.

HALEEM, A. H.; JABAR, F.; MOHAMMED, N. **Corrosion Behavior of Cast Iron in Different Aqueous Salt Solutions**. 2013.

KAWALEC, M; KRAWIEC, H. Corrosion resistance of high-alloyed white cast iron. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 60, 2015.

KUMAN, V. Wear prevention e control as a preventive maintenance strategy. *Materials Today: Proceedings*, 2022.

LAIRD, G.; GUNDLACH, R. ROHRIG, K. **Abrasion**: resistant cast iron handbook. American Foundry Society, 2000.

MAGNABOCO, R. E ABEL, J. I. Influência da taxa de resfriamento na microestrutura de ferros fundidos. *ResearchGate*, 2019.

MAN, C. et al. A comparative study of primary and secondary passive films formed on AM355 stainless steel in 0.1 M NaOH. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 763-773, 2018.

MARATRAY, F.; USSEGLIO-NANOT, R. Factors affecting the structure of chromiummolybdenum white irons. **In Climax Molybdenum**, France, 1970.

MARQUES, E. S. V. (2018). *Estudo da Soldabilidade do ferro fundido Sibodur450*. (Dissertação de Mestrado)

MARIMUTHU, V.; KANNOORPATTI, K. Corrosion behaviour of high chromium white iron hardfacing alloys in acidic and neutral solutions. **Journal of bio-and tribo-corrosion**, v. 2, p. 1-12, 2016.

MARIMUTHU, V. et al. Analysis of film formation in high chromium white iron hardfacing alloys in alkaline solution using EIS and SIMS. **Journal of Bio-and Tribo-Corrosion**, v. 4, p. 1-8, 2018.

MCLEOD, A.; CLEGG, R.; COLEMAN, C. Corrosion resistance of white cast irons in caustic solutions. 2012.

MCLEOD, A.; CLEGG, R.; COLEMAN, C. Effect of exposure time on the morphology of corrosion on high chromium white cast iron in high temperature caustic solutions. **Materials and corrosion**, v. 62, 2011.

MCLEOD, A. J.; CLEGG, R. E. Effect of exposure time on the morphology of corrosion on high chromium white cast iron in high temperature caustic solutions. **Materials and Corrosion**, v. 64, n. 5, p. 381-387, 2013.

MELO, I. N. R. (2018). *Caracterização e avaliação da resistência ao desgaste de uma liga de ferro fundido alto cromo com adição de nióbio*. (Dissertação de mestrado)

MELLO, L. M. F. (2000). *Análise da resistência à corrosão de materiais para implantes com revestimento cerâmico de hidróxiapatita*. (Dissertação de mestrado)

MENDEZ, Patricio F. et al. Welding processes for wear resistant overlays. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 16, n. 1, p. 4-25, 2014.

METLITSKII, V. A. Flux-cored wires for arc welding and surfacing of cast iron. **Welding International**, v. 22, n. 11, p. 796-800, 2008.

MINATTO, R. M.; COSTA, A. F.; D. A. Study of resistance to low tension abrasive wear of three metallic alloys Applied in hard coating on hadfield manganese steel. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 11, p. 84267-84278, 2020.

MODENESI, P. J. **Soldabilidade dos aços inoxidáveis**. 1. ed. ABS Associação Brasileira de Soldagem. Sao Paulo –SP, 2001.

MUCKLICH, F. A comparative study on the influence of chromium on the phase fraction and elemental distribution in as-cast high chromium cast irons: Simulation vs. Experimentation. **Metals**, v. 10, p. 2075-4701, 2020.

NEVILLE, A. et al. Characterization and corrosion behavior of high-chromium white cast irons. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37A, p. 2339-2347, 2006.

NETO, P. V. (2017). *Analysis of tempering on the mechanical and microstructural properties of nodular cast iron austempered with ferritic matrix* (**Masters dissertation**).

NETO, O. S. (2021). *Avaliação da influência da adição de nióbio em um ferro fundido branco alto cromo hipoeutético na resistência ao desgaste*. (Dissertação de Mestrado)

NEVILLE, F. Characterization and corrosion behavior of high-chromium white cast irons. **Metallurgical and materials transactions A**, v. 10, p. 2006-2339, 2005.

NOVELLI, L. A. (2004). *Contribuição aos estudos dos mecanismos de interação das partículas abrasivas com as microestruturas de ferros fundidos em processo de desgaste*. (Dissertação de Mestrado)

NELSON, G. D. (2010). *The influence of microstructure on the corrosion and wear mechanisms of high chromium white irons in highly caustic solutions* (Doctoral dissertation).

OCHOA, N. et al. Pseudo-passive films on cast irons: A strategy to mitigate corrosion by acting directly on microstructure. **Corrosion Science**, v. 206, 2022.

OLIVEIRA, R. O.L.; et al. Avaliação da corrosão nas soldas de aço inoxidável. Técnicos – GETSOLDA, 2007. Acesso em: 10 de Abril de 2011.

OLIVEIRA, C. G. (2015). *Desenvolvimento e caracterização de liga de ferro fundido branco alto cromo com adição de nióbio para uso em mineração*. (Dissertação de mestrado).

PEARCE, J. T. H. Structure and wear performance of abrasion resistant chromium white irons. **Transactions of the American Foundrymen's Society**, 92:599–622, 1984.

PEARCE, J. T. H. High chromium cast irons to resist abrasive wear. **Foundryman**, 95(4): 156–166, 2002.

POWELL, G. L. F. Morphology of eutectic  $M_3C$  and  $M_7C_3$  in white iron castings. **Metals Forum**, 3(1):37–46, 1980.

POURANVARI, M. On the weldability of grey cast iron using nickel based filler metal. **Materials & Design**, v. 31, n. 7, p. 3253-3258, 2010.

POONAYOM, P.; KIMAPONG, K. SMAW electrodes selection for producing hard-faced layer on FC25 cast iron surface. **Key Engineering Materials**, v. 777, p. 339-343, 2018.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. Hemus: Rio de Janeiro, 2006.

RAZZAK, M. A. Heat treatment and effects of Cr and Ni in low alloy steel. **Indian of Sciences**, v. 34, n. 7, p. 1439-1445, 2011.

REGÔ, G. C. (2021). *Produção e caracterização microestrutural, mecânica e tribológica de ferros fundidos brancos hipoeutéticos, com teores variados de cromo e ligas com nióbio*. (Dissertação de mestrado).

REGATTIERI, C. N. B. (2006). *Estudo da resistência ao desgaste abrasivo de ferros fundidos brancos alto cromo e molibdênio*. (Dissertação de mestrado).

RIHAN, R. K. Determination of crack growth rate and threshold for caustic cracking (K<sub>Isc</sub>) of a cast iron using small circumferential notched tensile (CNT) specimens. *Materials Science e Engineering A*. v. 425, p. 272-277, 2006.

RIVAROLI, A. (2014). Influence of alloy elements on special cast iron casting process parameters. **(Dissertação de mestrado)**.

ROSARIO, A. M. (2012). *Estudo dos efeitos de elementos de liga na solidificação de um ferro fundido cinzento via análise térmica*. (Dissertação Mestrado)

SADEGHI, A. et al. An investigation of abrasive wear and corrosion behavior of surface repair of gray cast iron by SMAW. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 6, n. 1, p. 90-95, 2017.

SANTOS, C. H. R. S. (2019). *Estruturação de um procedimento para reparo em tubulações de ferro fundido e aço, utilizando soldagem com eletrodo especial*. (Dissertação de mestrado)

SANTOS, F. C.; SANTOS, M. C.; REGULY, A. Avaliação da influência do teor de cromo e do tratamento térmico de desestabilização da austenita na resistência ao desgaste abrasivo de ferros fundidos brancos alto cromo. 17º Congresso ABIFA de fundição, Rio de Janeiro, 2017.

SENA, L. F. et al. Analysis of the microstructure of the cast iron fc 250 under effect corrosion in acid solution. **Magazine Anápolis Digital.**, v. 8, n. 1, 2019

SCHEID, A. Curso Básico de Aços. 2010. Eng. Metalúrgico, Doutor em Materiais. Disponível em: <<http://servidor.demec.ufpr.br/disciplinas/TM343/A%C7OS.pdf>>. Acesso em: 03 nov. 2022.

SMITH, W. F. e HASHEMI, J. Fundamentos de Engenharia e Ciências dos Materiais. AMGH Editora Ltda, 2012. 5a Edição.

SILVA, C. G; GEMELLI, E. Influence of corrosion and alternating cyclic stresses on fatigue life of FE 50010 and FE 50007 nodular cast irons. **SciELO**. 2020.

SILVEIRA, D. M. (2013). Avaliação da resistência à corrosão de juntas soldadas de aço inoxidável Lean Duplex UNS S32304 usando a espectroscopia de impedância eletroquímica. (Tese de doutorado)

SOUSA, J. A. G; SALES, W. F e MACHADO, A. R. A review on the machining of cast irons. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**. V. 94, p.4073-4092, 2017.

SUN, S. et al. Microstructure, abrasive wear and corrosion characterisation of laser metal deposited Fe-30Cr-6Mo-10Ni-2.2C alloy. **Wear**, p. 438-439, 2019.

TABRETT, C. P.; SARE, I. R.; GHOMASHCHI, M. R. Microstructure-property relationships in high chromium white iron alloys. **International Materials Reviews**. v. 41, n. 2, p. 59-81, 1996.

VALLE, L. V. (2017). *Support for the selection of corrosion-resistant materials using electrochemical techniques* (**Masters dissertation**).

WEST, J. M. Electrodeposition and Corrosion Processes, Van Nostrand Reinhold, 2nd edition, London, p. 100-103, 1970.

WOLYNEC, S., Técnicas eletroquímicas em corrosão, editora da universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2003.

WEI, L.; JUN-QUAN, L.; XIAO\_HUI, T. Corrosion of two kinds of cast steels containing chromium in hot concentrated alkaline. **Research & Development**, v. 4, n. 1, 2007.

ZEEMANN, A. A soldagem por fusão para reconstrução de componentes de ferro fundido, 2003.

ZEEMANN, A. Corrosão em juntas soldadas. Infosolda. 2013. Acesso em: 10 de Abril de 2022. Disponível em: <http://www.infosolda.com.br/artigos/metsol08.pdf>.

ZHANG, A. F.; XING, J. D.; FANG, L.; SU, J. Y. Inter-phase corrosion of chromium white cast irons in dynamic state. **Wear**, v. 257, p. 198-204, 2004.