

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Estudo de Ligas Especiais para Resistência à Corrosão em  
Ambientes Agressivos**

**Yuri Silva de Paula**

**SÃO CARLOS -SP**  
**2023**

# **Estudo de Ligas Especiais para Resistência à Corrosão em Ambientes Agressivos**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Professor Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso

São Carlos-SP  
2023

## **AGRADECIMENTO**

Inicialmente agradeço a Deus, ao meu pai Claudio Rogério de Paula e a minha irmã Yedda Silva de Paula que ao longo de toda a graduação e no decorrer da minha vida sempre estiveram ao meu lado.

Aos meus padrinhos Silvio e Lucimar, a minha saudosa avó Andreлина Virgilina da Silva que sempre foi um ponto de paz e alegria em minha vida.

A minha namorada Livia Naves Saltareli e toda sua família pelo suporte em todo período de graduação.

Ao Professor Orientador Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso pela disponibilidade e auxílio em todas as etapas necessárias para a elaboração do trabalho de conclusão de curso.

A Instituição Universidade Federal de São Carlos em especial o Departamento de Engenharia de Materiais pelo suporte em toda a graduação.

E por último agradeço a todos os amigos e professores da graduação que ao longo de toda a graduação estiveram ao meu lado.

## RESUMO

O fenômeno de corrosão deteriora materiais metálicos, o ataque corrosivo é eletroquímico e se inicia na superfície metálica. A relação entre corrosão e metais envolve custos elevados da ordem de 3,5% do produto interno bruto de alguns países, estes gastos englobam manutenção ou substituição de produtos deteriorados ou contaminados como resultado de reações de corrosão. O processo corrosivo nem sempre está associado a esforços mecânicos e pode ocorrer por diversos mecanismos, o ambiente ao qual o metal está exposto influencia diretamente nas variáveis de corrosão, como: velocidade, temperatura de movimentação do fluido e a composição do fluido. O aumento na velocidade de um fluido acelera a taxa em que acontece a corrosão devido a efeitos de erosão, em consonância com a maioria das reações químicas, nas reações de corrosão o aumento de temperatura serve como catalisador para a reação e o aumento da concentração de espécie corrosiva produz uma taxa de corrosão mais elevada. Em ambientes industriais as ligas metálicas estão sujeitas à aos níveis mais elevados das variáveis apresentadas, denominados Ambientes Agressivos, nos ambientes agressivos os metais estão expostos a cloretos, brometos, sulfetos, hipocloritos, iodetos, fluoretos e água em movimento fazendo-se necessária a utilização de Ligas Especiais denominadas superligas que mantem suas propriedades mecânicas mesmo em elevadas temperaturas mantendo a integridade superficial, são exemplos de ligas especiais: aços inoxidáveis duplex, aços inoxidáveis austeníticos, aços inoxidáveis martensíticos, aços inoxidáveis supermartensíticos micro ligados, ligas de titânio e superligas de níquel. As Ligas Especiais devem apresentar o fenômeno de passividade perdendo sua reatividade química, este fenômeno surge da capacidade da liga em formar um filme óxido que serve como barreira para a corrosão, a formação da camada de passivação em aços inoxidáveis se dá pelo alto teor de cromo que entra em contato com o oxigênio da atmosfera formando o óxido protetor de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), as ligas de titânio formam óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e a superligas de Níquel que além da camada de passivação formada possuem elevada resistência a corrosão por pites devido a presença de molibdênio. A resistência das ligas fora testada por curvas de polarização potenciodinâmica e através do cálculo do número equivalente de potencial de resistência a corrosão por pites. Como destaque a resistência a corrosão por pite e a corrosão de uma maneira geral se mostram as ligas de níquel e as ligas de titânio.

**Palavras-chave:** Corrosão. Ambientes Agressivos. Ligas Especiais.

## ABSTRACT

The phenomenon of corrosion deteriorates metallic materials, the corrosive attack is electrochemical and starts on the metallic surface. The relationship between corrosion and metals involves high costs of the order of 5% of the gross domestic product of some countries, these expenses include maintenance or replacement of deteriorated or contaminated products because of corrosion reactions. The corrosive process is not always associated with mechanical efforts and can occur through several mechanisms, the environment to which the metal is exposed directly influences the corrosion variables, such as: speed, temperature, and fluid composition. The increase in the velocity of a fluid accelerates the rate at which corrosion occurs due to erosion effects, in line with most chemical reactions, in corrosion reactions the increase in temperature serves as a catalyst for the reaction and the increase in the concentration of corrosive species produces a higher corrosion rate. In industrial environments, metal alloys are subject to the highest levels of the variables presented, called Aggressive Environments, in aggressive environments metals are exposed to chlorides, bromides, sulfides, hypochlorites, iodides, fluorides and water in motion, making it necessary to use of Special Alloys called superalloys that maintain their mechanical properties even at high temperatures while maintaining surface integrity, are examples of special alloys: duplex stainless steels, austenitic stainless steels, martensitic stainless steels, micro alloyed supermartensitic stainless steels, titanium alloys and nickel superalloys . Special Alloys must present the phenomenon of passivity, losing their chemical reactivity, this phenomenon arises from the ability of the alloy to form an oxide film that serves as a barrier to corrosion, the formation of the passivation layer in stainless steels is due to the high chromium content which comes into contact with atmospheric oxygen forming the protective chromium oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), titanium alloys form titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) and nickel superalloys which, in addition to the formed passivation layer, have high resistance to pitting corrosion due to the presence of molybdenum. The resistance of the alloys was tested by potentiodynamic polarization curves and by calculating the equivalent number of potential resistance to pitting. As a highlight, resistance to pitting and corrosion in general are nickel alloys and titanium alloys.

**Keywords:** Corrosion. Aggressive Environments. Special Alloys.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Vazamento de gás ocasionado pela corrosão do metal de tubulação em indústria petrolífera.....	1
Figura 2- Ciclo dos metais.....	6
Figura 3 - Diagrama de oxidação pela variação de pH para ferro a 25 °C em solução aquosa. ....	7
Figura 4 - Uma ilustração de uma pilha eletroquímica que consiste em anodo e o catodo, evidenciando o fluxo de eletrons. ....	10
Figura 5 - Ilustração dos tipos de corrosão apresentadas.....	14
Figura 6 - Diagrama Fe-C .....	17
Figura 7 - Diagrama de fase Fe – Cr, evidenciando a influência do cromo em formação de fases.....	18
Figura 8 - Fases formadas por níquel e diferentes elementos de liga.....	19
Figura 9 - Micrografia AISI 430. ....	21
Figura 10 - Micrografia dos aços estudados solubilizados (1000°C/45min) e temperados em água, em seguida revenidos a 570°C/2h e resfriados ao ar. a) SMSS; b) SMSS+Nb; c) SMSS+Ti.....	25
Figura 11 - Microestrutura típica de aços inoxidáveis duplex.....	27
Figura 12 - INCONEL 718 forjado a quente e solubilizada em alta temperatura (1030°C/2h).....	29
Figura 13 – INCONEL 625 – Forjada e solubilizada em alta temperatura (1200°C/30min).....	29
Figura 14 – Macrografia da amostra d MONEL K-500 bruto de laminação.....	32
Figura 15 – Comparativo entre aço inoxidável ferrítico (A), aço inoxidável austenítico (B) e aço inoxidável duplex (C) em diferentes temperaturas e concentração de cloretos, como a temperatura de sensitização é influenciada pela concentração de cloretos.....	35
Figura 16 - Curvas de polarização cíclica típicas para o super dúplex UNS S32750 (SAF2507) e 316L obtidas em solução neutra com 3% de NaCl e temperatura de 25°C. Taxa de varredura de 10 mV/min.....	35
Figura 17 - Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas dos aços supermartensíticos estudados. ....	39

Figura 18 – Comparativo entre ligas temperatura de sensitização em superligas de níquel variando-se a pressão de sulfeto de hidrogênio e gás carbônico.....	40
Figura 19 – Corrosão por fadiga em ligas de níquel em meio aquoso. ....	41
Figura 20 - Profundidade máxima de ataque de corrosão por fenda após exposição à água do mar quiescente em 29 °C por 180 dias. ....	42
Figura 21 - Curvas de polarização potenciodinâmica de cada conteúdo de Nb e a curva do Inconel 625.....	43
Figura 22 - Comparativo das curvas de polarização do Aço Inox e do Titânio.....	44
Figura 23 - Curva de polarização da liga Ti6Al4V em solução aquosa 1% NaCl.....	45
Figura 24 - Curva de polarização da liga Ti6Al4V em solução aquosa 3,5% NaCl..	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ligas especiais e os óxidos formados responsáveis pela camada protetora.....	2
Tabela 2 - Custos Corrosão. ....	9
Tabela 3 - A série potencial de eletrodos padrão.....	11
Tabela 4 - Composição química aço inoxidável ferrítico AISI 430. ....	21
Tabela 5 - Propriedades mecânicas aço inoxidável ferrítico AISI 430. ....	21
Tabela 6 - Composições químicas aços inoxidáveis martensíticos.....	22
Tabela 7 - Propriedades mecânicas aproximadas de aços inoxidáveis martensíticos .....	22
Tabela 8 – Composição química aços inoxidáveis austeníticos.....	23
Tabela 9 - Propriedades mecânicas aços inoxidáveis austeníticos .....	24
Tabela 10 – Composições químicas aços inoxidáveis supermartensíticos: SMSS, SMSS+Nb e SMSS+Ti. ....	25
Tabela 11 - Composição química dos aços inoxidáveis duplex. ....	26
Tabela 12 - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex. ....	27
Tabela 13 - Composições químicas INCONEL 718 e INCONEL 625. ....	28
Tabela 14 - Propriedades mecânicas INCONEL 718 e INCONEL 625 .....	28
Tabela 15 - Superligas à base Ni e à base de Fe com fração de Nb.....	30
Tabela 16 – Ligas de níquel em porcentagem em pesos, fases presentes e dureza HV. ....	31
Tabela 17 – Composições químicas das ligas MONEL 400 e MONEL k – 500. ....	32
Tabela 18 – Composição química da liga de titânio Ti6Al4V .....	33
Tabela 19 – Propriedades mecânicas da liga de titânio Ti6Al4V .....	33
Tabela 20 – Potenciais extraídos das curvas de polarização das ligas 316 L e S32750.....	36
Tabela 21 - Potencial de proteção, potencial de pite e susceptibilidade ao pite do inoxidável martensítico A487, em duas concentrações de íons Cl <sup>-</sup> , com 20000 ppm e 80000 ppm. ....	37
Tabela 22 - Cálculos dos números equivalentes de resistência a corrosão por pites de ligas de aço inoxidável através da fórmula 1, apresentada no capítulo 4.3 .....	38
Tabela 23 - Resultados dos parâmetros das curvas de corrosão dos aços supermartensíticos.....	39

Tabela 24 – Taxa de corrosão INCONEL 625, MONEL K – 500 E MONEL 400 em meio aquosa em velocidade de 45 m/s. ....	41
Tabela 25 - Resultados do ensaio de polarização potenciodinâmica em meio de ...	43
Tabela 26 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica. ....	44
Tabela 27 - Potencial de corrosão obtido da liga Ti6Al4V em concentrações de 1% e 3,5% em peso de NaCl. ....	46

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVO .....</b>	<b>3</b>
<b>3 METODOLOGIA .....</b>	<b>4</b>
<b>4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>5</b>
4.1 METAIS E A INFLUÊNCIA DO AMBIENTE .....	5
4.2 CORROSÃO .....	8
4.3 INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA .....	15
<b>5 LEVANTAMENTO DE LIGAS ESPECIAIS RESISTENTES A CORROSÃO .....</b>	<b>20</b>
5.1 AÇOS INOXIDÁVEIS .....	20
5.2 LIGAS DE NIQUEL .....	27
5.3 LIGAS DE TITÂNIO .....	32
<b>6 DADOS COMPARATIVOS ENTRE AS LIGAS ESPECIAS ESTUDADAS EM AMBIENTES AGRESSIVOS. ....</b>	<b>34</b>
6.1 DADOS COMPARATIVOS ENTRE AÇOS INOXIDAVEIS .....	34
6.2 DADOS COMPARATIVOS ENTRE SUPERLIGAS DE NIQUEL .....	39
6.3 DADOS COMPARATIVOS ENTRE LIGAS DE TITÂNIO E AÇOS INOXIDAVÉIS .....	44
<b>7 CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>47</b>

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

De acordo com Brasil Mining Site., (2022) cerca de 30% da produção anual de ferro e aço é perdida com a corrosão, estes custos correspondem em cerca de 5 % do PIB dos países. No Brasil é estimado que em 2019 foram gastos em torno de R\$ 290 bilhões com manutenção da corrosão.

Diversos ramos industriais sofrem com o fenômeno da corrosão, o ambiente industrial apresenta ao metal situações que aceleram o processo corrosivo, como: elevações de temperaturas, diferentes viscosidades de fluídos e a velocidade da passagem de fluídos. A figura 1 ilustra um vazamento de gás ocasionado pela corrosão do metal de uma tubulação.

Figura 1 – Vazamento de gás ocasionado pela corrosão do metal de tubulação em indústria petrolífera



**Fonte:** STEEL FORGINGS, **the dangers of external corrosion of oil & gas pipelines.** Disponível em : <https://steelforgings.com/2022/05/17/external-corrosion-of-oil-gas-pipelines/>.

Como tentativa de minimizar prejuízo ocasionados pela corrosão em ambientes aos quais os metais necessitam manter suas propriedades, foram estudadas ligas metálicas que consigam inibir ou retardar o processo corrosivo, neste contexto surgem as ligas especiais, estas ligas sofrem o fenômeno de passividade, os metais formam uma camada de filme óxido em sua superfície que serve como proteção contra a corrosão. No quesito resistência a corrosão as principais ligas especiais encontradas são os aços inoxidáveis, as superligas de níquel e o titânio e suas ligas. Os meios aos quais as superligas podem ser empregadas sofrem uma grande variação na concentração de íons cloretos, sulfetos,

hipocloritos e água. A tabela 1 mostra as ligas especiais e os óxidos que são formados respectivamente.

Tabela 1 – Ligas especiais e os óxidos formados responsáveis pela camada protetora.

Liga Metálica	Óxido protetor formado
Aço Inoxidável	$Cr_2O_3$
Superligas de Níquel	$Cr_2O_3$
Ligas de Titânio	$TiO_2$

Fonte: (CALLISTER, 2021).

Como todas as superligas formam uma camada protetiva, um destaque neste contexto seria a velocidade de formação desta camada protetiva, neste ponto de vista as ligas de titânio e superligas de níquel acabam se destacando e um tipo principal de corrosão a ser analisada é a formação de pites onde novamente ligas de titânio e superligas de níquel apresentam elevada resistência a formação deste tipo severo de corrosão, mesmo em ambientes onde outras superligas acabariam tendo a corrosão acelerada.

## **2 OBJETIVO**

O presente trabalho visa o estudo de ligas especiais resistentes á corrosão em ambientes agressivos. As ligas estudadas são expostas em ambientes com alta concentração de cloretos, hipocloritos e água em movimento. Através de curvas de polarização potenciodinâmica se busca qualificar ligas quanto a resistência a corrosão por pites e determinar o potencial de formação da camada de passivação.

### **3 METODOLOGIA**

As etapas da metodologia da pesquisa para o preparo da monografia são descritas a seguir:

#### **Revisão Bibliográfica**

A monografia escrita segue o modelo de revisão bibliográfica, utilizando livros e sites de pesquisa, foi realizado um levantamento de alguns ambientes industriais onde seria necessária a utilização de ligas especiais para melhorar a vida útil de equipamentos. A pesquisa foi realizada entre novembro de 2022 e março de 2023, com o auxílio de palavras chaves, como: Corrosão, Ambientes Agressivos e Ligas Especiais.

#### **Ambientes Agressivos**

No período de pesquisa foram encontrados alguns ambientes cuja vida útil de ligas convencionais de aços carbono era reduzida, comparada a outros ambientes de utilização, seriam estes ambientes com presença de cloretos e hipocloritos como em águas salinas.

#### **Levantamento de Ligas Especiais**

Ligas metálicas resistentes à corrosão apresenta o fenômeno de passivação, ou seja, formação de um filme óxido na superfície do metal tornando-o resistente a corrosão, além do fenômeno de passivação deve ser considerada a composição da liga tendo em vista que alguns elementos podem resistir a tipos específicos de corrosão apresentada em algum ambiente.

#### **Análise da preservação de propriedades e formação de camada de passivação nos ambientes estudados**

Através das curvas de polarização potenciodinâmicas e cálculos de número equivalente de resistência a corrosão por pites, pode-se comparar a resistência a corrosão das ligas estudadas. Por meio das curvas de polarização também se observa a formação da camada de passivação.

## 4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esta divisão busca apresentar como o ambiente influencia diretamente na corrosão, os mais diversos mecanismos ao qual a corrosão pode ocorrer em materiais metálicos, e uma visão inicial de como a ciência conseguiu começar a atacar o problema de corrosão sofrida por metais com a incorporação de elementos de liga.

### 4.1 METAIS E A INFLUÊNCIA DO AMBIENTE

Metais são encontrados na natureza na forma de minérios podendo ser óxidos, sulfetos, carbonatos e cloretos, apenas alguns metais nobres como o ouro e a prata podem ser algumas vezes encontrados na forma de metal puro, este fator pode ser explicado pela reatividade dos metais, quanto mais eletropositivo mais reativo será o metal, metais são classificados a partir do eletrodo padrão de hidrogênio ( $V^0$ ) pela seguinte ordem de reatividade do mais reativo para o menos reativo: Li, K, Rb, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Pb, H, Cu, Ag, Pd, Pt, Au.

Entende-se que a corrosão é o processo inverso do processo de metalurgia extrativa, onde o metal busca retornar ao seu estado natural, ou seja, a corrosão faz parte de um ciclo dos metais como ilustrado na figura 1 onde o metal tende a retornar a sua condição de maior estabilidade.

Figura 2- Ciclo dos metais.



Fonte: (CALLISTER, 2010, adaptado).

Após processos metalúrgicos os metais continuam exibindo a tendência de retornar ao seu estado natural passando pelo processo de corrosão, a velocidade em que ocorre o processo de corrosão é dependente do ambiente ao qual o metal é submetido. A reação de corrosão assim como outras reações químicas é acelerada com o aumento da temperatura.

O ar atmosférico é visto como vilão para a corrosão em metais, porém soluções aquosas, ambientes com umidade, expostos a chuva, água doce ou salina, bem como soluções não naturais, são os principais causadores de corrosão. Isso se explica pela condutividade iônica do ambiente, a corrosão está associada a reações heterogêneas ou reações eletroquímicas e é fortemente afetado por fatores como o potencial do eletrodo e a acidez da solução em que o metal se encontra.

Em virtude dos efeitos de erosão o aumento na velocidade do fluido aumenta

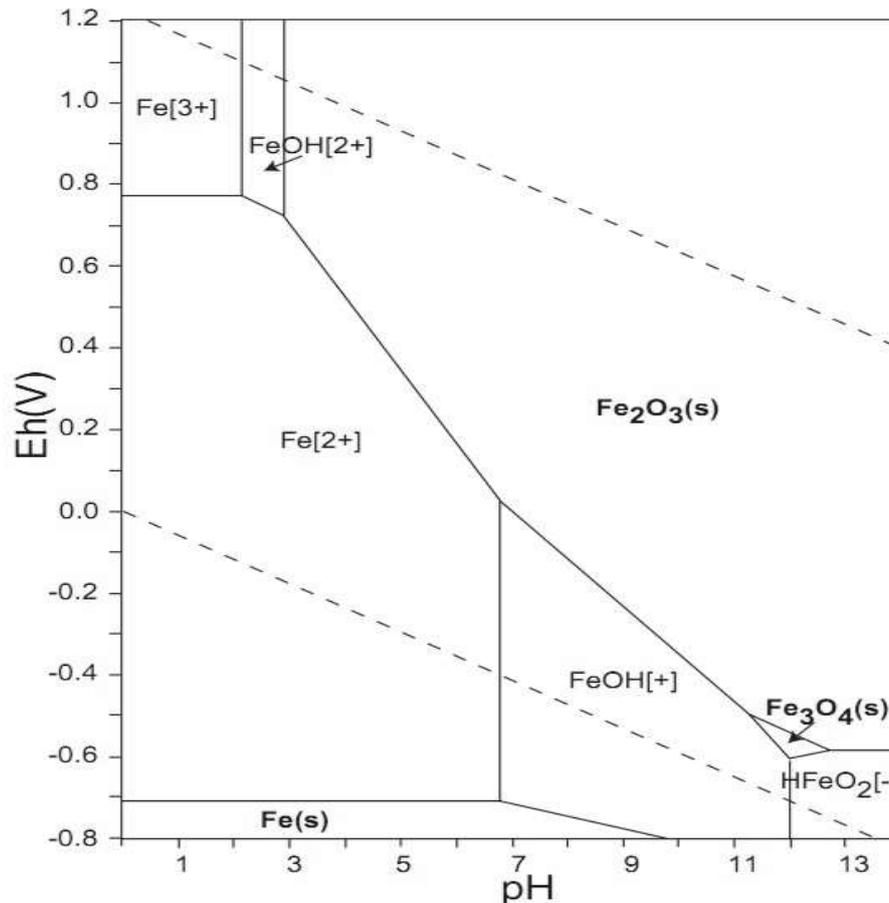
a taxa de corrosão.

Metais trabalhados a frio possuem um aumento na resistência mecânica, porém são menos efetivos contra a corrosão que metais tratados termicamente por recozimento. Com uma concentração maior da espécie corrosiva gera na maioria dos casos, uma elevação na taxa de corrosão, porém, aos metais que exibem o fenômeno de passivação, o aumento no teor do material corrosivo pode resultar em uma transição ativo-passivo reduzindo a corrosão.

A umidade atua diretamente na corrosão promovida pela atmosfera, o ferro por exemplo, tem sua velocidade de corrosão alterada com a variação da umidade relativa do ar, abaixo de umidade de 60% o metal não sofre corrosão pela atmosfera, entre 60% e 70% o processo de corrosão ocorre de maneira lenta, até que a umidade atinja 70% acelerando o processo de corrosão. Como sabemos o ar atmosférico também pode possuir substâncias poluentes, estas substâncias aceleram ainda mais o processo corrosivo.

Metais quando em ambiente aquoso tendem a sofrer corrosão, o processo de corrosão depende de várias substâncias que podem estar presentes que contaminam a água que são os gases dissolvidos, os sais dissolvidos, alguma quantidade de matéria orgânica que pode ser de origem animal ou vegetal, as bactérias e algas. O pH da água também é levado em consideração, sendo em meio ácido a corrosão de ligas de ferro é acelerada. Dentre os agentes corrosivos naturais, a água do mar é um dos meios mais efetivos, devido a elevadas concentrações relativamente elevadas de sais. Quando dissolvidos em água, os sais aumentam sua condutividade e, assim, são capazes de transportar correntes de corrosão mais altas. Portanto, os efeitos galvânicos são mais pronunciados em soluções salinas do que em água pura.

Figura 3 - Diagrama de oxidação pela variação de pH para ferro a 25 °C em solução aquosa.



Fonte: (ASM METALS HANDBOOK, VOLUME 13).

A figura 3 ilustra o comportamento em corrosão do ferro com a variação do pH em água, um pH mais ácido o estado mais estável do ferro é o  $Fe^{2+}$  sendo possivelmente ocorrer uma dissolução, agora analisando um pH de em torno 12 e o potencial ( $V^0$ ) -0,7 V, o estado mais estável é a magnetita  $Fe_3O_4$  diminuindo-se a corrosão.

## 4.2 CORROSÃO

A corrosão é um fenômeno de grande complexidade, a maneira que aparece e em quais condições ocorre pode variar imensamente, fazendo com que o estudo do fenômeno ser de grande importância na indústria como um todo. Muitas das combinações materiais e ambiente de utilização são estudadas, mas cobrir este vasto campo ainda segue sendo um desafio.

Por definição temos a corrosão como a deterioração do material causada por

ação química ou eletroquímica podendo estar ou não associada a esforços mecânicos, a maneira com que o metal interage com o ambiente de uso pode causar alterações indevidas muitas vezes tornando o metal impróprio para uso. A corrosão é um problema de grandes proporções fazendo com que setores industriais como petroquímicas, indústria de construção civil, indústria naval, entre outros, chegam a gastar grandes fatias de seu faturamento buscando solucionar problemas relacionados com a corrosão. Além de impactos financeiros a corrosão gera diversos transtornos diretos na indústria como contaminação de produtos, questões de segurança e danos ao patrimônio histórico. Entre os fatores citados anteriormente o ponto de vista financeiro sempre causa uma maior preocupação sendo alvo de levantamentos estimados de custos com corrosão com dados registrados desde 1993 por um grupo de trabalho para levantamento sobre dados para estimar os custos da corrosão e economia que se poderia obter com medidas adotadas para seu combate, dados extraídos do estudo do Reino Unido determinado pelo ministro da tecnologia, dados extraídos são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Custos Corrosão.

País	Produto Nacional Bruto (US\$ bilhões)	Corrosão (US\$ bilhões)
EUA	6300	220,5
Japão	4200	147
Alemanha	1750	61,25
França	1280	44,8
Inglaterra	1000	35
Itália	1000	35
Brasil	507,4	17,76
China	420	14,7
Índia	230	8,05
Suécia	220	7,7

Fonte: (GENTIL, 1982).

Os dados apresentados na tabela 2 estimam que cerca de 3,5% do produto nacional bruto dos países sejam gastos com corrosão, seja para reparar danos

causados pela corrosão ou buscando retardar a reação.

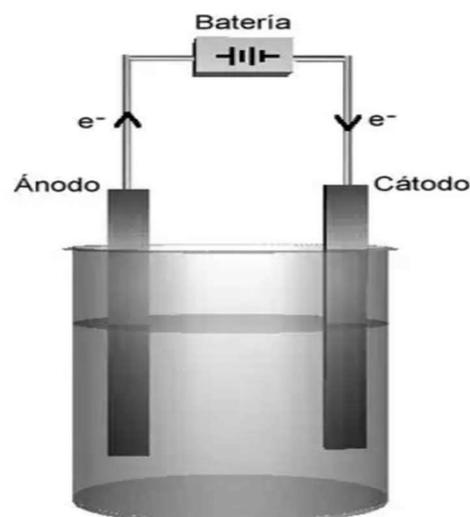
### **Potencial de um eletrodo**

Um metal imenso na forma de bastão, placa ou lâmina em uma solução eletrolítica estabelece uma diferença de potencial entre a fase líquida e a fase sólida esta diferença está associada a natureza elétrica e química de cada fase e por este motivo é denominada diferença de potencial eletroquímico. Os processos corrosivos podem ser explicados pela preferência de um metal em oxidar, portanto existe uma maneira de se qualificar metais pela preferência em ceder elétrons podendo avaliar a tendência de processos corrosivos por tabelas de potencial de eletrodo.

A corrosão de metais é um processo eletroquímico ocorrendo a transferência de elétrons de uma espécie química para outra. Os átomos de metais possuem a característica de ceder elétrons na reação de oxidação. O ponto onde ocorre a oxidação é denominado anodo. Os elétrons gerados na oxidação são transferidos para outra espécie química tendo uma reação de redução. O ponto de ocorrência de uma reação de redução é denominado catodo.

Os metais possuem um grau de facilidade na formação de íons, um par galvânico pode ser formado a partir da junção de dois metais eletricamente em um eletrólito líquido, onde um metal pode tornar-se um anodo e sofrer corrosão e o outro atuar como catodo, a figura 4, mostra o par galvânico ilustrativo.

Figura 4 - Uma ilustração de uma pilha eletroquímica que consiste em anodo e o catodo, evidenciando o fluxo de eletrons.



Fonte: (FERNANDES, R. **Eletrólise**, Educa+Brasil, 2019.)

. A série potencial padrão apresentada na tabela 3 é gerada sendo acopladas semipilhas padrões para vários metais ao eletrodo padrão de hidrogênio, na parte superior da tabela estão os metais mais nobres sendo estes inertes e ao decorrer da tabela os metais vão ficando mais reativos, ou seja, sujeitos a sofrer reações de oxidação.

Tabela 3 - A série potencial de eletrodos padrão.

	Reação do eletrodo	Potencial do eletrodo padrão V <sup>o</sup>
↑ Catódico	$Au^{3+} + 3 e^{-} \rightarrow Au$	+1,420
	$Pt^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Pt$	+1,2
	$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$	+0,800
	$Fe^{3+} + 3 e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$	+0,771
	$Cu^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Cu$	+0,340
	$2H^{+} + 2 e^{-} \rightarrow H_2$	0,000
	Anódico ↓	$Ni^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Ni$
$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe$		-0,440
$Cr^{3+} + 3 e^{-} \rightarrow Cr$		-0,744
$Zn^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Zn$		-0,763
$Al^{3+} + 3 e^{-} \rightarrow Al$		-1,662
$Mg^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Mg$		-2,363
$Na^{+} + e^{-} \rightarrow Na$		-2,714

Fonte: (CALLISTER, 2021)

As reações apresentadas na tabela acima são reações de redução, os elétrons aparecem do lado esquerdo da reação, as reações de oxidação são de maneira inversa e o sinal dos potenciais é trocado.

### **Polarização**

No equilíbrio, o sistema permanece com uma diferença de potencial entre o eletrodo e o meio, regendo a reação que acontece interface. Nesse ponto, a velocidade da reação anódica e catódica são as mesmas. Essa velocidade é denominada de densidade de corrente de troca sendo o parâmetro que identifica a

reação. Porém, é possível que fatores externos possam levar a mudança da diferença de potencial que ocorre na interface, este fenômeno é denominado polarização do eletrodo, sendo a variação do potencial de corrosão com a corrente que passa pelo eletrodo. O potencial de eletrodo medido é diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico e é chamado de potencial misto ou de corrosão ( $E_{corr}$ ), devido a diferente origem das reações de oxidação e redução.

### **Passivação**

Ao se tornar passivo um metal fica menos reativo em determinado meio, ou seja, se torna menos propenso a sofrer corrosão. Assim, podemos definir a passivação como resistência a corrosão, pelo mecanismo de formação de filmes protetores, a resistência de ligas especiais apresentadas no presente estudo se deve majoritariamente a formação de filmes óxidos protetores em suas superfícies metálicas, sendo o óxido de cromo o mais comum protetor em ligas de aço inoxidável. Ligas metálicas formadoras de camadas de passivação tem comportamento singular quando submetidas a sobretensão anódica. No início, em potenciais baixos, ocorre polarização por ativação e a taxa de corrosão aumenta à medida que se aumenta a sobretensão. A diferença de potenciais que acontece é denominada de região ou estado ativo. Quando se chega no potencial de passivação ( $E_p$ ), um filme passivo de espessura ordem nanométrica estável é formado e a velocidade de corrosão desacelera a níveis extremos, que podem ser até  $10^6$  vezes menores que o máximo alcançado no estado ativo.

Substância redutoras causam a quebra da camada de passivação, por meio de polarização catódica ou íons eletronegativos, com destaque para cloretos, hidretos e brometos, podendo penetrar na camada de óxido. A presença de cloreto pode levar à corrosão localizada destruindo localmente a camada protetora em ligas com cromo, alumínio e titânio levando a formação de uma pilha entre a região passiva, mais nobre, e a região atacada do metal, mais ativa.

### **Tipos de corrosão**

A corrosão metálica em diferentes meios ocorre por diversos mecanismos com resultados diversificados. Alguns destes mecanismos serão apresentados

resumidamente neste tópico.

Corrosão por placas, é um tipo de corrosão localizada, formando placas com escavações, devido aos descolamentos das placas que vão se soltando progressivamente. Em metais passivados que formam uma camada protetora a efeitos corrosivos, as placas se desprendem por efeito da gravidade por já estarem muito espessas.

Corrosão uniforme, neste tipo de corrosão toda a superfície do material vai sofrer a mesma forma de corrosão eletroquímica ocorrendo perca na espessura, sendo provavelmente a forma mais comum de corrosão. Porém, microscopicamente reações de oxidação e redução ocorrem de maneira aleatória por toda a superfície, este tipo de corrosão é a mais fácil de ser prevista e já está programada na maioria de projetos.

Corrosão combinada ao desgaste mecânico denominada tribocorrosão, avalia a capacidade interação entre dois sólidos de rolar e deslizar com o impacto de partículas e fluídos.

Corrosão alveolar é uma forma de corrosão localizada e ocorre em superfícies metálicas, produzindo sulcos ou escavações, que são semelhantes a alvéolos, apresentando como característica um fundo arredondado e uma profundidade geralmente menor que o seu diâmetro. (GENTIL, 2007). Este tipo de corrosão pode ser facilmente confundido com a corrosão por pites, mas deve-se observar que os pites são mais distribuídos pela superfície do metal e seu diâmetro é menor comparado aos alvéolos.

De acordo com Callister., (2021) a corrosão Galvânica ocorre quando dois metais com composições diferentes são acoplados eletricamente enquanto são expostos a um eletrólito. O metal menos nobre tem perda de massa cedendo elétrons para o metal mais nobre. Como exemplos parafusos de aço corroem quando em contato com latão em ambiente marinho, e se tubulações de cobre e de aço são unidas em um aquecedor de água doméstico, o aço corrói na vizinhança da junção.

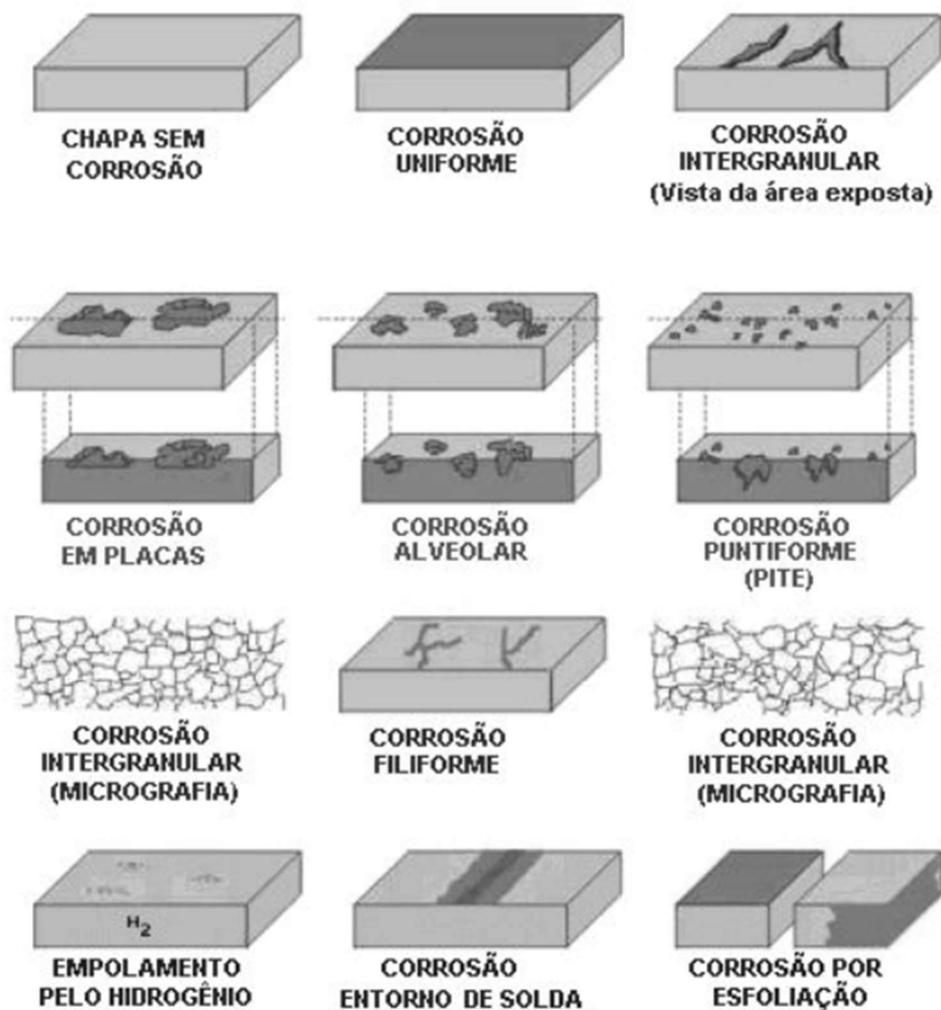
Segundo Callister., (2021) a corrosão por pites é uma forma localizada de ataque corrosivo, na qual pequenos pites se formam. Ordinariamente, eles penetram a partir do topo de uma superfície horizontal para o interior do material em uma direção quase vertical. Esse é um tipo de corrosão extremamente traiçoeiro, que com frequência permanece sem ser detectado e com uma perda de material

muito pequena pode falhar. A profundidade em que ocorre torna este tipo de corrosão uma das mais perigosas, o diâmetro em que o pite se forma é menor que sua profundidade.

Corrosão Intergranular, como o nome já deixa claro, é o ataque sofrido por um metal em seus contornos de grão por um agente corrosivo médio. Várias condições podem levar a que um material seja suscetível à corrosão intergranular. Em alguns ambientes, o contorno de grão de um metal exhibe um comportamento mais reativo. Por causa de algumas variações térmicas de processamento e de composição, compostos metálicos podem tender a precipitar e migrar para os contornos de grão. Transformações de fases podem causar áreas adjacentes ao limite de grão a ser empobrecido de algum elemento, tornando esta zona menos resistente ao ataque. Um comumente forma encontrada de corrosão intergranular é ataque de aços inoxidáveis austeníticos não estabilizados devido a formação de óxido de cromo insolúveis na superfície do metal que são susceptíveis a sensitização, dependendo do tempo e da temperatura a região do contorno de grão fica empobrecida de cromo.

Erosão, a erosão corrosão surge da ação combinada de um ataque químico e da abrasão ou desgaste mecânico causado pelo movimento de um fluido. (CALLISTER, 2021). A erosão é facilmente encontrada em metais cuja utilização seja para a passagem de fluidos como tubulações, válvulas e até mesmo palhetas de turbinas.

Figura 5 - Ilustração dos tipos de corrosão apresentadas.



Fonte: (GENTIL, 1982, adaptado).

### 4.3 INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA

Os metais puros possuem baixa resistência mecânica e não possuem muitas aplicações de engenharia, uma das aplicações mais comuns é o alumínio puro para fins elétricos e o titânio comercialmente puro devido à biocompatibilidade. Materiais metálicos mais resistentes são combinações de vários metais elementares conhecidos como ligas. As ligas comumente usadas têm uma boa combinação de qualidades mecânicas, físicas, de fabricação e corrosão. As aplicações específicas determinam qual dessas propriedades é considerada mais importante para a seleção da liga.

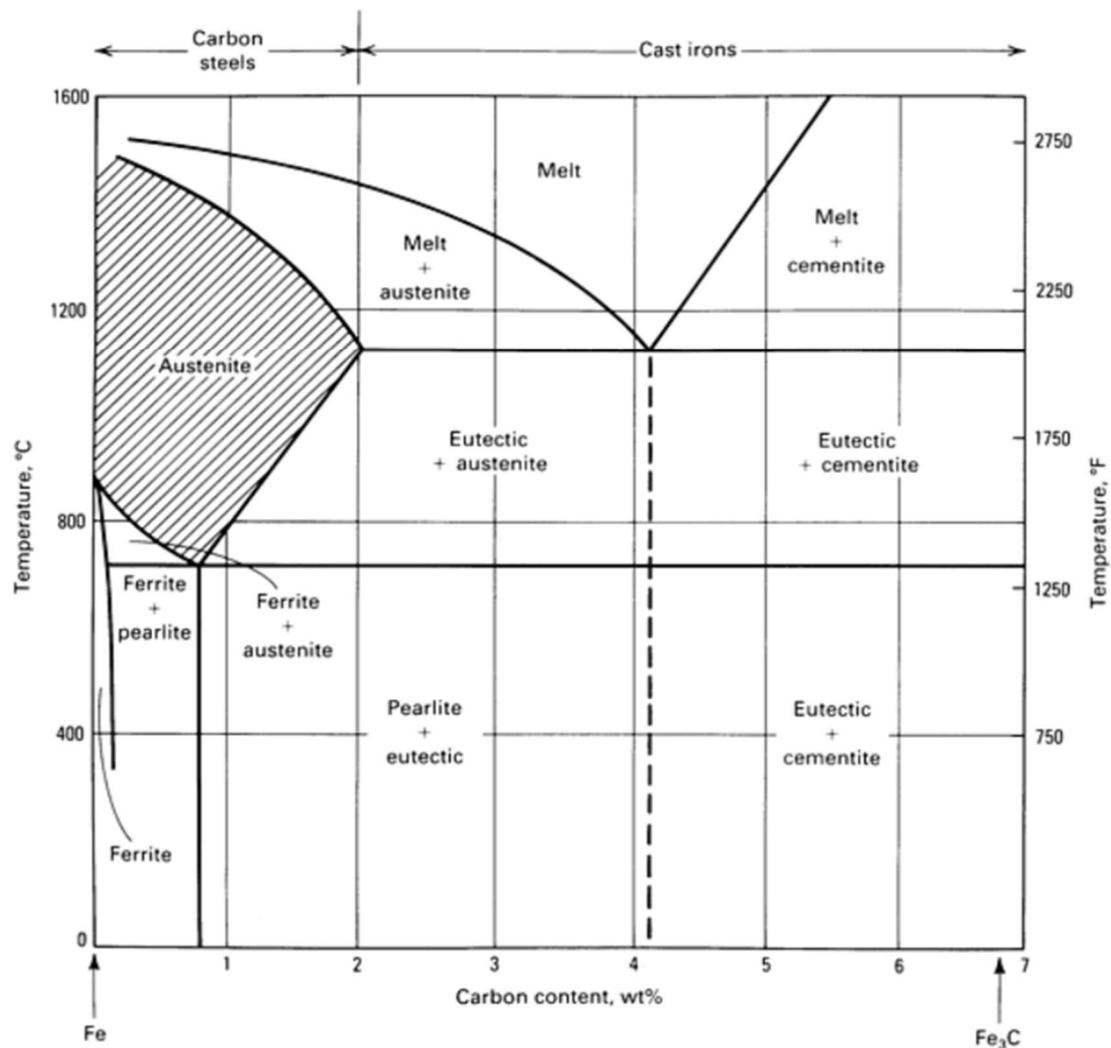
As ligas podem ser monofásicas ou polifásicas, dependendo dos elementos presentes e suas solubilidades. Por exemplo, a adição de níquel ao cobre não altera

a estrutura do CFC. O níquel ocupa uma posição de rede dentro do cobre na matriz ou fase primária, e diz que os dois metais formam uma solução sólida substitucional. Em contraponto, o elemento de liga pode ocupar um sítio intersticial na matriz forma uma solução sólida intersticial. Um exemplo dessa liga seria o aço carbono, no qual o pequeno átomo de carbono é acomodado intersticialmente na matriz de ferro. A fase menor, é conhecida como fase secundária, ou precipitado. Os precipitados geralmente contêm os elementos não metálicos presentes na liga. Se eles são insolúveis na matriz, eles se concentram, como impurezas, como deslocamentos. Isso significa que eles são frequentemente encontrados em contornos de grão.

Como apresentado a corrosão causou inúmeros problemas em diversas áreas industriais, medicinais, odontológicas e problemas financeiros em geral, fazendo necessária a busca de combinações de elementos que buscavam reduzir ou até mesmo inibem os mais variados processos corrosivos. Em alguns pontos do presente trabalho foram ilustradas propriedades de metais puros e sua tendencia a perda de elétrons, porém um estudo avançado dentro do universo corrosão em um meio agressivo, cada elemento pode ter sua particularidade dentro da composição química de uma liga metálica e a interação de elementos deve ser fortemente estudada a fim de se buscar ligas metálicas que sejam resistentes aos mais diversos mecanismos de corrosão que um meio possa oferecer.

Gráficos como digramas de fase nos auxiliam a entenderem a estabilidade de cada fase em função da temperatura e composição. A figura 6 mostra o diagrama de fase binário Fe-C, a extrema complexibilidade do diagrama traz uma noção da grande variação de propriedades presente nos aços.

Figura 6 - Diagrama Fe-C

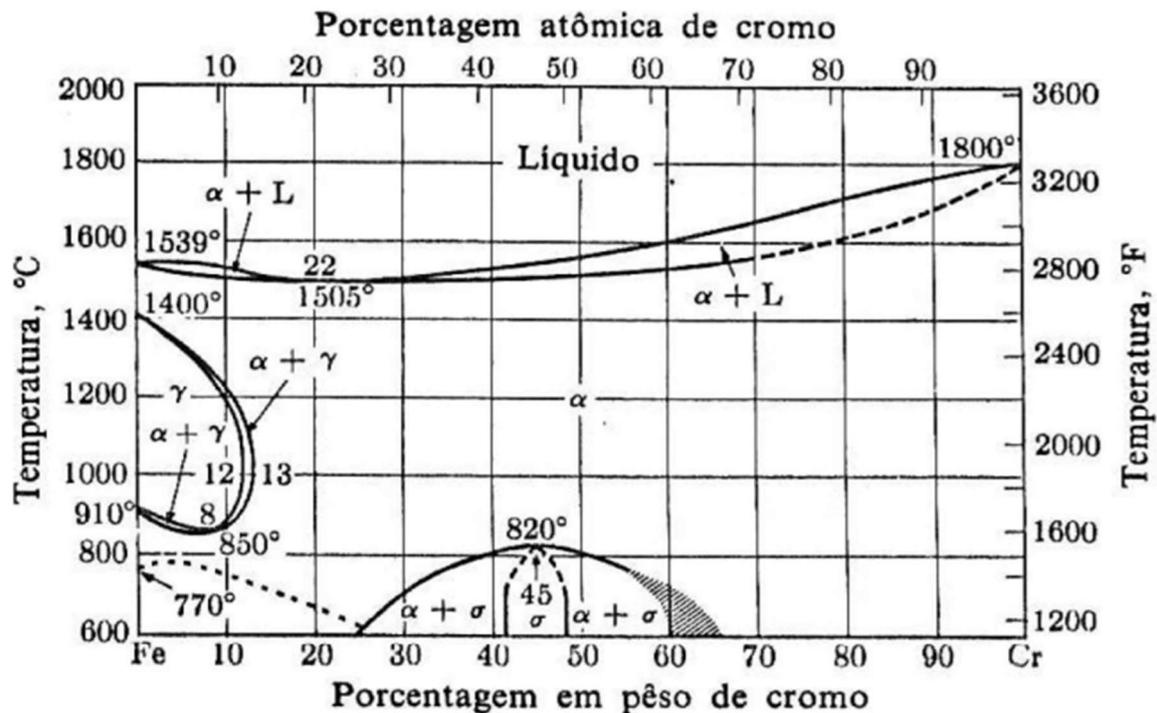


Fonte: (ASM METALS HANDBOOK VOLUME 13)

A figura ilustra porcentagens menores que 2% são utilizadas em aços inoxidáveis, esta faixa de composição é a mais utilizada em aços quando se busca a resistência a corrosão. As três principais fases dos aços carbono convencionais ferrita, austenita e martensita, também são formadas em aços inoxidáveis, os aços inoxidáveis possuem características singulares devidos a grande utilização de elementos de liga. A estabilidade e as propriedades mecânicas e físicas das várias fases dependem da combinação de ligas elementos presentes. Os elementos de liga podem ser divididos em duas categorias: estabilizadores de austenita ou gama gênicos, como: carbono, nitrogênio, níquel e manganês; Estabilizadores de ferrita ou alfa gênicos, como: silício, cromo, molibdênio, nióbio e titânio. Dentre os elementos de liga os destaques são o cromo e o níquel. Sendo cromo o principal elemento

formador de camada de passivação em ligas de aço inoxidáveis, é importante uma análise do diagrama de fases da Figura 7.

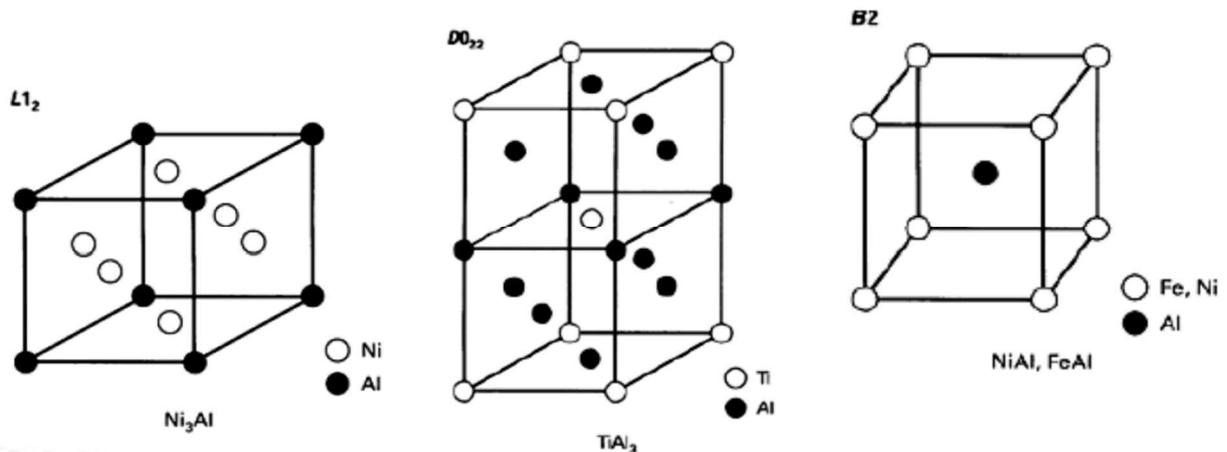
Figura 7 - Diagrama de fase Fe – Cr, evidenciando a influência do cromo em formação de fases.



Fonte: (L.H. Guilherme; M.F. de Oliveira, **O Estado da Arte da Precipitação de Fase Sigma em Aços Inoxidáveis Austeníticos**: Foco na Liga AISI 316L)

O cromo e o níquel definem a matriz que será formada em aços inoxidáveis, podendo ser aço inoxidável austenítico, ferrítico e uma combinação das duas fases sendo aço inoxidável duplex. O níquel foi se tornando cada vez mais importante, sua metalurgia e compatibilidade em uma faixa de composição considerável com uma série de outros metais como elementos de liga tem tornou-se a base para muitos sistemas binários, ternários e outros complexos sistemas de ligas à base de níquel, possuindo resistente à corrosão em alta temperatura, propriedades resistentes para lidar com a corrosão moderna ambientes ativos de processos químicos, petroquímicos, naval, papel e celulose, agroquímicos, óleo e gás, conversão de energia e muitas outras indústrias. A figura 8 ilustra algumas das diferentes fases que o níquel pode formar tornando-o um elemento de grande importância para superligas.

Figura 8 - Fases formadas por níquel e diferentes elementos de liga



Fonte: FARINA, A. M. **metalografia das ligas e superligas de níquel**. Villares Metals.

Na figura 8 a fase formada a esquerda entre  $Ni_3Al$  é uma fase cúbica de fase centrada denominada fase  $\gamma'$ , a fase formada por  $TiAl_3, Ni_3Nb$  são fases ortorrômbicas denominadas  $\gamma''$  e a fase formada por NiAl e FeAl são fases cúbicas de corpo centradas denominadas fases  $\beta$ .

Outro elemento de importância singular em propriedades de metais e formação de superligas é o titânio que é excelente em resistência à corrosão em uma ampla gama de condições de muitos ambientes altamente corrosivos que levaram a uma grande área de aplicações industriais. O mercado atual de titânio está em constante expansão. Novas aplicações continuam a surgir à medida que a indústria avança. O custo inicial relativamente alto do titânio é compensado pelo custo do ciclo de vida, reduções na manutenção e custo de operação.

Um fator final analisado que é relevante para elementos de liga e a resistência a corrosão, foi o número equivalente de resistência a corrosão por pites (PREN), através do cálculo do PREN é possível se compara a resistência a corrosão por pites localizada pela presença de cloretos de diversas ligas. O cálculo se baseia na porcentagem de cromo, molibdênio, nitrogênio e tungstênio para ligas que tenham tungstênio em sua composição. O PREN é obtido através das equações abaixo:

$$PREN = \% Cr + (3,3 \times \% Mo) + (16 \times \% N) \quad (1)$$

$$PREN = \% Cr + (\% Mo + 0,5 \% W) + (16 \times \% N) \quad (2)$$

## 5 LEVANTAMENTO DE LIGAS ESPECIAIS RESISTENTES A CORROSÃO

São caracterizadas como superligas metálicas a classe de ligas metálicas que possuem uma enorme complexidade metalúrgica, estas ligas combinam composições a base de Fe, Ni, Cr e Ti com tratamentos térmicos que visam buscar características singulares, como endurecimento por solução sólida e endurecimento por precipitação, superligas combinam propriedades como resistência a fluência, fadiga térmica e mecânica, estabilidade estrutural e a principal propriedade buscada no presente trabalho oferecida por superligas é a corrosão.

### 5.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são caracterizados pelo menor teor de carbono comparado aços comuns menores que 2%, além do teor de carbono os variados elementos de ligas que são utilizados, como: cromo, molibdênio, nióbio, titânio, níquel e manganês. Os aços inoxidáveis possuem diversos tipos podendo ser caracterizados pela fase matriz como ferrítico e austenítico, ou pela combinação de ambas as fases duplex, além de outras denominações por mecanismos de endurecimento e composição singular. Sendo a base dos aços inoxidáveis o sistema Fe-Cr.

#### **Aço inoxidável ferrítico**

Os aços ferríticos contém geralmente teores de até cromo 30% sendo superiores aos teores contidos em outros tipos de aços inoxidáveis. O teor de carbono também é mais elevada em relação aos demais aços. Este aumento na quantidade de cromo melhora a resistência à corrosão em diversos meios, porém acaba reduzindo a propriedade de resistência ao impacto. A estrutura da fase alfa ferrita é cúbica de corpo centrado, podendo ter diversas aplicações, como: corrosão sob tensão, resistência a corrosão atmosférica e custo baixo. A soldagem em aços inox ferríticos é dificultada por ocorre crescimento de grão na zona termicamente afetada e precipitação nos contornos de grão.

O aço inoxidável ferrítico utilizado como exemplo no presente trabalho é o

aço da norma AISI (American Iron and Steel Institute) 430. A composição química do aço é ilustrada tabela 4, suas propriedades mecânicas são ilustradas na tabela 5 e a figura 9 mostra sua micrografia.

Tabela 4 - Composição química aço inoxidável ferrítico AISI 430.

	C%	Si%	Mn%	P%	Cr%	Ni%	Fe
AISI 430	0,12	1	1	0,04	18	-	Bal.

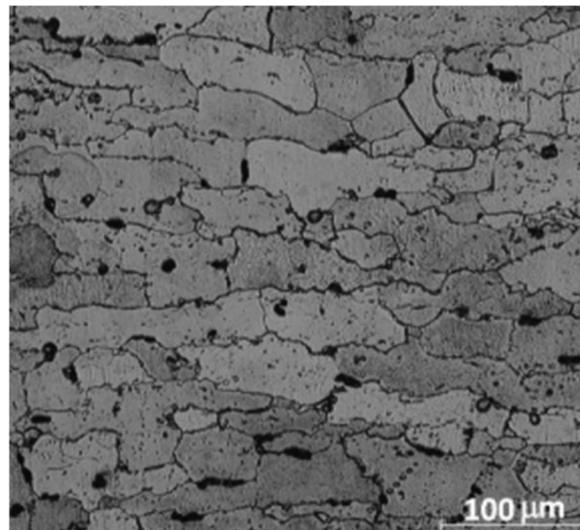
Fonte: (Portal tenax,2023).

Tabela 5 - Propriedades mecânicas aço inoxidável ferrítico AISI 430.

Limite de resistência (Mpa)	Limite de escoamento (Mpa)	Dureza (HRB)
600	400	87

Fonte: (Portal tenax, 2023)

Figura 9 - Micrografia AISI 430.



Fonte: (Sernda H. T. S e Ç. Gürel, 2021).

### **Aço inoxidável martensítico**

Nos aços inoxidáveis martensíticos, o carbono se encontra em uma concentração, geralmente acima de 0,1% em peso, permitindo a formação de martensita durante o resfriamento brusco, a partir da austenita em elevadas

temperaturas. A martensita é uma fase rica em carbono, porém é frágil e dura. Os aços inoxidáveis martensíticos têm característica comum de serem magnéticos e endurecíveis por tratamento térmico, apresentando, quando temperados uma estrutura acicular. Possuem uma elevada resistência mecânica e resistência ao amolecimento. O teor de cromo está entre 11% em peso e 18% em peso. Os aços inoxidáveis martensíticos podem ser temperados e revenidos, é fornecido aços são normalmente em estado recozido, com ductibilidade razoavelmente boa, somente depois de temperados é que se tornarão muito duros e pouco dúcteis, mas resistente à corrosão.

Como exemplo para aços inoxidáveis martensíticos foram listadas as ligas da norma ASTM (American Society for Testing and Materials) A743 e A487, suas respectivas composições químicas são listadas na tabela 6, e propriedades mecânicas aproximadas são trazidas na tabela 7.

Tabela 6 - Composições químicas aços inoxidáveis martensíticos.

Liga	C%	Si%	Mn	P	Cr	Mo	Ni	Fe
ASTM A743	0,06	1	1	0,04	11,5- 14	0,04-1	3,5-4,5	Bal.
ASTM A487	0,027	0,95	0,77	0,028	12,5	0,85	4,14	Bal.

Fonte: (R. Esc. Minas, Ouro Preto, 2006)

Tabela 7 - Propriedades mecânicas aproximadas de aços inoxidáveis martensíticos

Limite de resistência à tração (Mpa)	Limite de escoamento 2% (Mpa)	Alongamento na ruptura %	Dureza Brinell (HB)
830	690	24	268

Fonte: (Nascimento A. G.; AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À FADIGA DE AÇOS CA6NM SUBMETIDOS A TRATAMENTO CRIOGÊNICO E NITRETAÇÃO IÔNICA, 2011)

O baixo teor de carbono em aços inoxidáveis martensíticos gera um estreitamento do campo austenítico, fazendo com que a ferrita delta, que prejudica às propriedades mecânicas se estabilize em temperaturas menores. Esta

estabilidade facilita com que uma maior fração de ferrita fique presa na matriz martensítica após têmpera. A porcentagem de níquel mais levada que em aços inoxidáveis ferríticos auxilia este comportamento, fazendo o campo austenítico expandir novamente, melhorando substancialmente as propriedades mecânicas e a resistência ao impacto.

### **Aço inoxidável austenítico**

Os aços inoxidáveis austeníticos são aços com a matriz 100% austenítica, endurecíveis apenas por encruamento, são não magnéticos, dúcteis e considerados de maior valor comparados aos ferríticos e martensíticos. Estes combinam baixo limite de escoamento com alta resistência à tração e um bom alongamento, oferecendo assim as melhores propriedades para trabalho a frio. Embora não seja possível mudar suas propriedades mecânicas pelo tratamento térmico, sua resistência à tração e dureza pode ser aumentada pelo encruamento. O principal tratamento térmico possível é a solubilização buscando a dissolução de carbonetos, aumentando então a corrosão intragranular, o cromo retorna para a matriz evitando a sensitização.

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentados são os mais comuns a serem utilizados comercialmente os aços AISI 304, 316, 304L e 316L possuem uma grande gama de utilizações, sendo uma das principais características a resistência a corrosão. A tabela 8 traz a composição química dos aços inoxidáveis austeníticos a serem estudados, a tabela 9 mostra algumas propriedades mecânicas exibidas pelos aços e abaixo as figuras 10 mostra uma microestrutura típica do aço inoxidável 316 L.

Tabela 8 – Composição química aços inoxidáveis austeníticos.

AISI	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%Mo
304 L	0,03	0,5	1,3	18,5	10	-
316 L	0,03	0,4	1,7	17,5	13	2,6

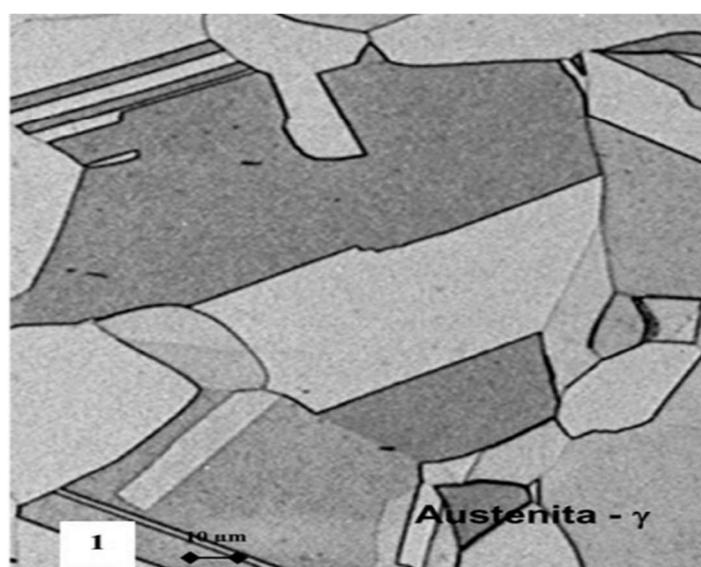
Fonte:(Senatore M; Finzetto L.; Perea E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. 2007.)

Tabela 9 - Propriedades mecânicas aços inoxidáveis austeníticos

	Limite de resistência (Mpa)	Limite de escoamento (Mpa)	Alongamento na ruptura %	Dureza Vickers
304 L	665	315	40	165
316 L	588	295	40	150

Fonte: (Senatore M; Finzetto L.; Perea E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. 2007.)

Figura 10 - Micrografia aço inoxidável austenítico 316 L.



Fonte: (Senatore M; Finzetto L.; Perea E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. 2007.)

### **Aço inoxidável supermartensítico micro ligado a Nb e Ti**

Aços inoxidáveis supermartensíticos possuem propriedades similares aos aços inoxidáveis martensíticos convencionais e são economicamente mais viáveis que os aços inoxidáveis duplex. Os aços inoxidáveis supermartensíticos possuem uma melhor resistência a corrosão generalizada, localizada e uma maior resistência a corrosão sob tensão que aços martensíticos convencionais.

Aços micro ligados não são considerados ligas devido ao baixo teor de elementos utilizados, além de serem projetados para atingirem propriedades mecânicas específicas, a trabalhabilidade a frio de aços micro ligas para se atingir

elevada resistência é menor comparada a aços carbono convencionais.

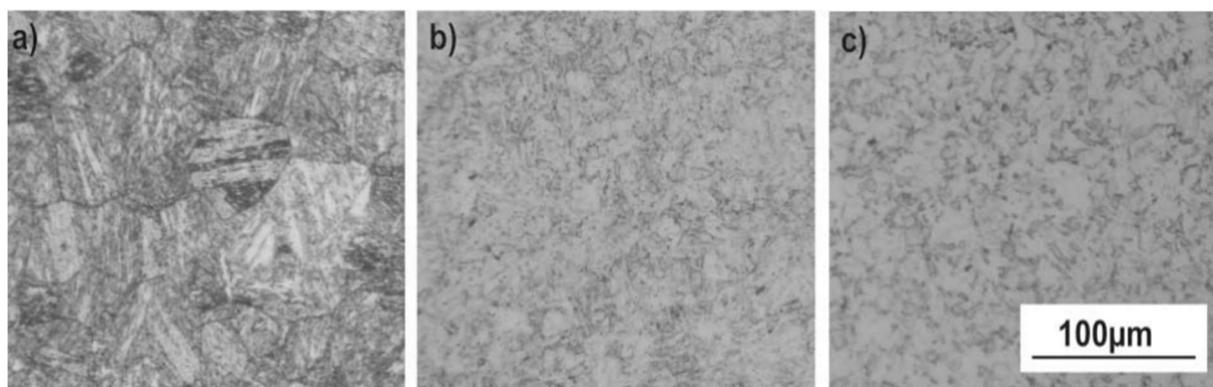
As três ligas a serem estudadas perante a evolução por corrosão por pites são: aço inoxidável supermartensítico não micro ligado (SMSS), aço inoxidável supermartensítico micro ligado ao Nb (SMSS+Nb) e aço inoxidável supermartensítico micro ligado ao Ti (SMSS+Ti). A tabela 10 mostra a composição de cada uma das ligas estudadas e a figura 11 ilustra a microscopia das ligas estudadas solubilizadas, temperadas em água e revenidas.

Tabela 10 – Composições químicas aços inoxidáveis supermartensíticos: SMSS, SMSS+Nb e SMSS+Ti.

Liga	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	S	P	Nb	Ti
SMSS	0,013	12,5	5,05	2,12	0,30	0,18	0,0014	0,005	-	-
SMSS+Nb	0,019	12,5	5,36	2,10	0,31	0,21	0,0010	0,005	0,20	-
SMSS + Ti	0,017	12,5	5,39	2,09	0,30	0,30	0,0010	0,005	-	0,13

Fonte: : PICON, C. A.; **Estudo do mecanismo de corrosão por pites em água do mar de aços inoxidáveis supermartensíticos microligados com Nb e Ti.** Ouro Preto, 2020.

Figura 10 - Micrografia dos aços estudados solubilizados (1000°C/45min) e temperados em água, em seguida revenidos a 570°C/2h e resfriados ao ar. a) SMSS; b) SMSS+Nb; c) SMSS+Ti.



Fonte: PICON, C. A.; **Estudo do mecanismo de corrosão por pites em água do mar de aços inoxidáveis supermartensíticos microligados com Nb e Ti.** Ouro Preto, 2020.

### Aço inoxidável duplex

Os aços inoxidáveis duplex (AID) e super duplex (AISD) são ligas metálicas que possuem além de uma alta resistência mecânica com elevada resistência à corrosão por pites. As propriedades são adquiridas pela fina microestrutura composta por duas fases com valores aproximados de austenita ( $\gamma$ ) e ferrita ( $\delta$ ) e aos elementos de liga Cr, Mo e Ni. A microestrutura dúplex além da combinação dos elementos de liga, também é diretamente influenciada pelos tratamentos térmicos que o aço possa sofrer. O equilíbrio entres os componentes de liga nos aços inoxidáveis dúplex controlam a proporção de estabilizantes de austenita, como níquel, carbono, nitrogênio e de elementos estabilizantes da ferrita, cromo, molibdênio e silício. Os elementos tanto gama gênicos quanto alfa gênicos a compõem os aços inoxidáveis dúplex. O tratamento térmico ocorre em patamares de 1000 a 1250°C. O comportamento apresentado nesta faixa de esta aproximado da condição de equilíbrio estável e metaestável, formando uma estrutura lamelar com grãos longos na direção ao qual foi laminado e composta por uma matriz ferrítica com inclusões de austenita, sendo de valores próximos de 35-55% de ferrita e 45- 65% de austenita.

Na tabela 11 são apresentadas 3 composições de aços inoxidáveis duplex segundo a norma UNS, a tabela 12 evidencia propriedades típicas desta família de aços e a figura 12 ilustra a microestrutura típica da combinação das fases ferrita e austenita.

Tabela 11 - Composição química dos aços inoxidáveis duplex.

UNS	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%Mo	%N
S32304	0,03	0,5	1	23	4,5	-	0,1
S31803	0,03	1	2	22	5,5	3,2	0,18
S32750	0,03	0,8	1,2	25	7	4	0,4

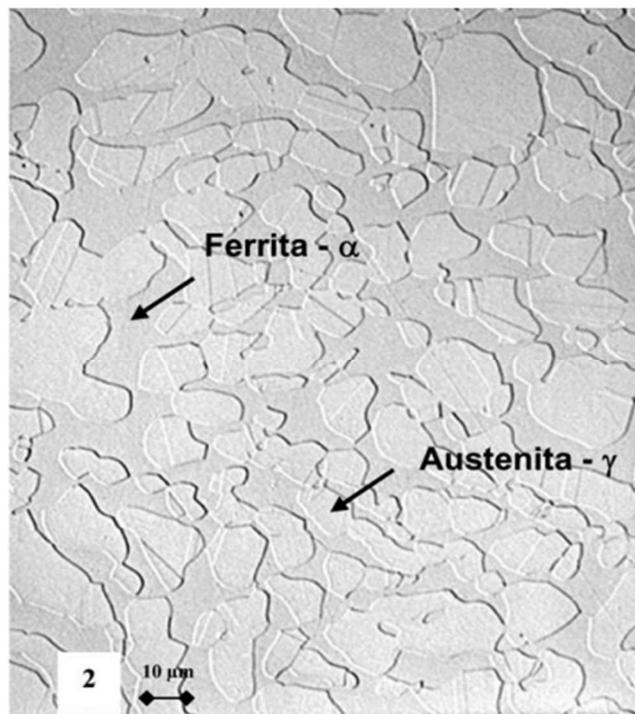
Fonte: (Senatore M; Finzetto L.; Perea E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. 2007.).

Tabela 12 - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex.

UNS	Limite de resistência (Mpa)	Limite de escoamento (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)	Dureza Vickers
S32304	400	820	25	230
S31803	450	880	25	260
S32750	550	1000	25	290

Fonte: (Senatore M; Finzetto L.; Perea E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. 2007.)

Figura 11 - Microestrutura típica de aços inoxidáveis duplex.



Fonte: (Senatore M; Finzetto L.; Perea E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. 2007.)

## 5.2 LIGAS DE NIQUEL

De acordo com Costa e Mei., (2006) o níquel é um dos metais mais importantes usados em engenharia. Além de uma imensa aplicação em aços como elemento de liga, o níquel puro também possui características específicas

juntamente com suas ligas. O Níquel puro possui excelentes propriedades como a elevada resistência a corrosão em diversos meios, boa resistência mecânica e elevada ductilidade. O níquel pode ser utilizado juntamente com Fe-Cr, em ligas com cobre e teor elevado formando monel e desempenho excelente de precipitação em superligas.

### **Inconel**

As ligas de níquel do tipo INCONEL são compostas por elevados teores de cromo e níquel principalmente, estas ligas são conhecidas por propriedades singulares em resistência a corrosão e abrasão. São ligas de matrizes austeníticas, conhecidas pela formação de precipitados. Dois tipos de ligas do tipo INCONEL amplamente estudadas são o INCONEL 718 e INCONEL 625, a tabela 13 mostra suas respectivas composições químicas e a tabela 14 traz dados relativos a propriedades mecânicas dos INCONEL estudados.

Tabela 13 - Composições químicas INCONEL 718 e INCONEL 625.

Liga	Ni	Cr	Fe	Co	Mo	Nb	Ti	Al	C	Mn	Si
718	55	21	Bal.	1	3,3	5,5	1,15	0,8	0,08	0,35	0,35
625	58	23	5	1	10	4,15	0,4	0,4	0,10	0,5	0,5

Fonte: MULTIALLOY.

Tabela 14 - Propriedades mecânicas INCONEL 718 e INCONEL 625

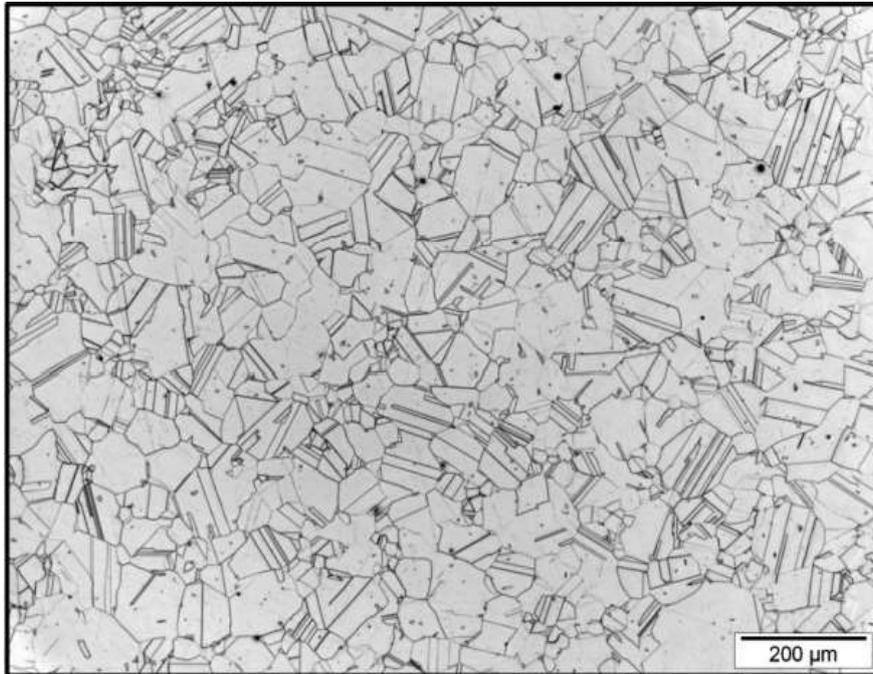
INCONEL	Limite de resistência (Mpa)	Limite de escoamento (Mpa)	Alongamento na ruptura %	Dureza Rockwell
718	1400	1100	25	90
625	900	450	50	92

Fonte: MULTIALLOY

As duas ligas de INCONEL possuem composições similares, sendo destacados os teores de Mo e Ti que diferem de ambas as ligas. A figuras 12

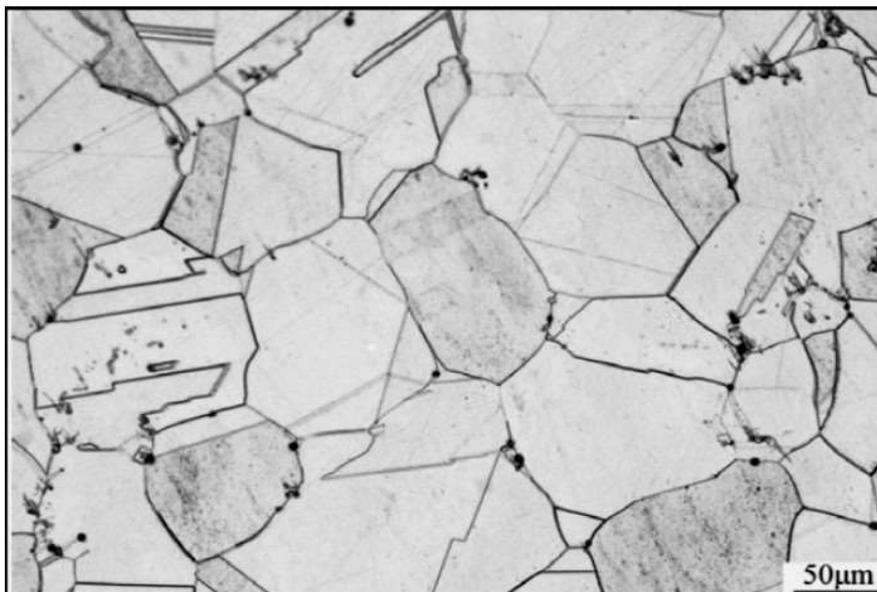
evidencia uma microestrutura típica do INCONEL 718 na condição de forjado e solubilizado e a figura 13 evidencia a microestrutura típica do INCONEL 625 na condição de forjado e solubilizado.

Figura 12 - INCONEL 718 forjado a quente e solubilizada em alta temperatura (1030°C/2h).



Fonte: FARINA, A. M. **metalografia das ligas e superligas de níquel**. Villares Metals

Figura 13 – INCONEL 625 – Forjada e solubilizada em alta temperatura (1200°C/30min).



Fonte: FARINA, A. M. **metalografia das ligas e superligas de níquel**. Villares Metal.

Além das ligas de INCONEL 625 e 718, as superligas a base de níquel possuem uma vasta gama de composição e continuam o ocupando o patamar de excelentes propriedades mecânicas, elevada resistência a corrosão e integridade estrutural, as ligas são listadas na tabela 15 abaixo.

Tabela 15 - Superligas à base Ni e à base de Fe com fração de Nb.

<b>Liga</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Mo</b>	<b>W</b>	<b>Nb</b>	<b>Ti</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>C</b>
Haynes HR-120	25,0	37,0	3,0	2,5	2,5	0,7	-	0,2	2,5	0,05
<b>Custom Age 625 PLUS</b>	21,0	61,0	-	8,0	-	3,4	1,3	0,2	5,0	0,01
Inconel 102	15,0	67,0	-	2,9	3,0	2,9	0,5	0,5	7,0	0,06
MERL-76	12,4	54,4	18,6	3,3	-	1,4	4,3	5,1	-	0,02
Pyromet 31	22,7	55,5	-	2,0	-	1,1	2,5	1,5	14,5	0,04
Rene 88	16,0	56,4	13,0	4,0	4,0	0,7	3,7	2,1	-	0,03
Udimet 630	17,0	50,0	-	3,0	3,0	6,5	1,0	0,7	18,0	0,04
Alloy N-155 (Multimet)	21	20,0	20,0	3,0	2,5	1,0	-	-	32,3	0,15
Haynes 556	22,0	21,0	20,0	3,0	2,5	0,1	-	0,3	29,0	0,10
Incoloy 909	-	38,0	13,0	-	-	4,7	1,7	-	42,0	0,01

Fonte: Fonte: K. MARTINEZ, **Estudo da microestrutura e Resistência à Corrosão de Ligas Binárias Ni-Nb Solidificadas Rapidamente**. Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

### **Ligas Nb-Ni**

O níquel e o nióbio, possuem estruturas cristalinas CFC e CCC, nióbio juntamente com outros elementos são denominados refratários. O Nb dentre os

elementos refratários é o que possui menor densidade. O sistema binário Ni-Nb é grande relevância, devido a formação de fases e compostos intermetálicos nas superligas à base de níquel, como a fase  $\gamma'$ , com alta porcentagem de Nb. Em materiais cristalinos, sendo metais puros ou ligados, a camada de passivação pode ser formada naturalmente protegendo o material da corrosão. Uma microestrutura homogênea é necessária para a formação da camada passiva. Essa microestrutura homogênea é típica de materiais amorfos. Assim, as ligas amorfas possuem elementos resistentes à corrosão, como exemplo as ligas Ni-Nb, que possuem resistência à corrosão maior que ligas de estrutura cristalina. Possuindo uma fase amorfa homogênea, as ligas vão garantir a formação da camada passiva protetora uniforme e livre de defeitos.

Abaixo segue a listagem na tabela 16 de ligas Ni-Nb com diferentes porcentagens em peso, dureza e fases formadas, estas ligas listadas vão ter suas propriedades de corrosão analisadas posteriormente.

Tabela 16 – Ligas de níquel em porcentagem em pesos, fases presentes e dureza HV.

<b>Liga (%peso)</b>	<b>Fases</b>	<b>Dureza (Hv)</b>
<b>Ni-10Nb</b>	$Ni - CFC$	179
<b>Ni-15Nb</b>	$Ni_3Nb + Ni - CFC$	193
<b>Ni-20Nb</b>	$Ni_3Nb + Ni - CFC +$	306
<b>Ni-30Nb</b>	$Ni_3Nb + Ni - CFC + Ni_8Nb$	413
<b>Ni-40Nb</b>	$Ni_3Nb + Ni_6Nb_7$	572
<b>Ni-45Nb</b>	$Ni_3Nb + Ni_6Nb_7$	682
<b>Ni-52Nb</b>	$Ni_3Nb + Ni_6Nb_7$	863
<b>Ni-57Nb</b>	$Ni_3Nb + Ni_6Nb_7$	758

Fonte: Fonte: K. MARTINEZ, **Estudo da microestrutura e Resistência à Corrosão de Ligas Binárias Ni-Nb Solidificadas Rapidamente**. Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

### **Monel**

As ligas comercialmente conhecidas como MONEL são ligas de Ni-Cu com baixos teores de ferro, também possuem microestrutura austeníticas e possuem formação de precipitados. A tabela 17 evidencia a composição químicas das ligas do tipo MONEL estudadas MONEL 400 e MONEL k – 500 e a figura 14 evidencia a

microestrutura típica da liga bruta de laminação.

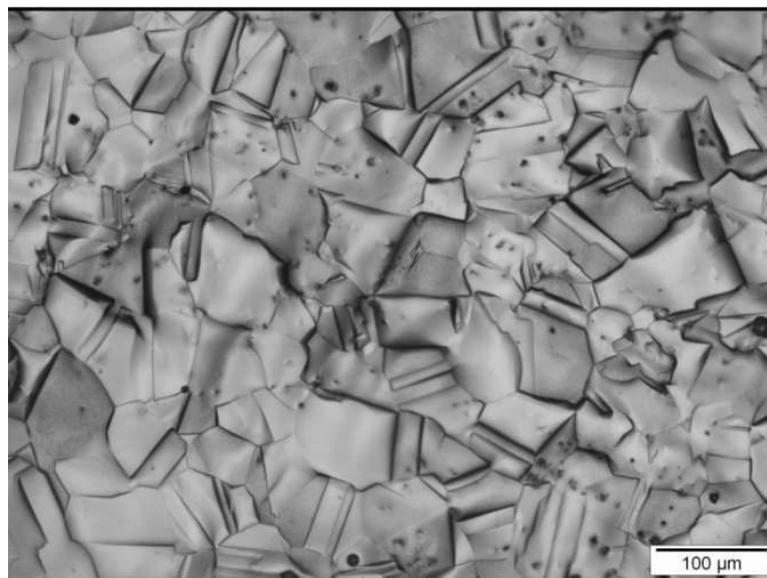
Tabela 17 – Composições químicas das ligas MONEL 400 e MONEL k – 500.

Nomenclatura	Ni	Fe	Cu	Outros
MONEL 400	65,1	1,6	32	Mn 1,1
MONEL K-500	64,7	1,0	30,2	Al 2,1. Ti 0,6

Fonte: FARINA, A. M. **metalografia das ligas e superligas de níquel**. Villares Metal.

Ambas as ligas possuem composições químicas parecidas evidenciando a diferença no teor de Al, Ti e Mn.

Figura 14 – Macrografia da amostra d MONEL K-500 bruto de laminação.



Fonte: FARINA, A. M. **metalografia das ligas e superligas de níquel**. Villares Metal.

### 5.3 LIGAS DE TITÂNIO

O titânio vem sendo amplamente utilizado na indústria devido a inúmeras propriedades satisfatórias para diversos setores, na medicina e odontologia a biocompatibilidade vem sendo amplamente estudada. O titânio em temperatura ambiente possui estrutura hexagonal compacta denominada fase alfa ( $\alpha$ ) fase com transformação alotrópica em cerca de 880 °C para a fase cúbica de corpo centrado fase  $\beta$ . As composições das ligas de titânio influenciam diretamente na transformação de fase, alguns elementos podem ser facilitadores de formação da fase, elemento como alumínio é considerado alfa gênico e elementos como vanádio,

molibdênio e nióbio são considerados beta gênicos, estes elementos facilitam a formação da fase beta em menores temperaturas. A liga Ti6Al4V pertence às ligas de titânio ( $\alpha + \beta$ ) mais utilizadas. Este tipo de liga de Ti é usada como implante devido à sua boa resistência e ductilidade, sendo mais forte e resistente do que as ligas que possuem apenas as fases  $\alpha$  ou  $\beta$  apenas, e possui uma excelente resistência à corrosão em biofluidos. A tabela 18 evidencia a composição química da liga Ti6Al4V e do titânio comercialmente puro F67. A tabela 19 traz propriedades mecânicas das ligas.

Tabela 18 – Composição química da liga de titânio Ti6Al4V

Liga	N	C	H	Fe	O	Al	V	Ti
Ti6Al4V	0,05	0,08	0,15	0,4	0,2	6,75	4,5	Bal.
F67	0,002	0,021	0,023	0,027	0,044	-	-	Bal.

Fonte: FERREIRA, D. F. **Estudo da Corrosão de Ligas de Aço Inoxidável e Titânio em Solução de Ringer.** (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

Tabela 19 – Propriedades mecânicas da liga de titânio Ti6Al4V

Liga	Limite de resistência a tração (Mpa)	Limite de escoamento (Mpa)	Dureza (HV)
Ti6Al4V	965	865	340
F67	319	205	-

Fonte: FERREIRA, D. F. **Estudo da Corrosão de Ligas de Aço Inoxidável e Titânio em Solução de Ringer.** (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

## **6 DADOS COMPARATIVOS ENTRE AS LIGAS ESPECIAS ESTUDADAS EM AMBIENTES AGRESSIVOS.**

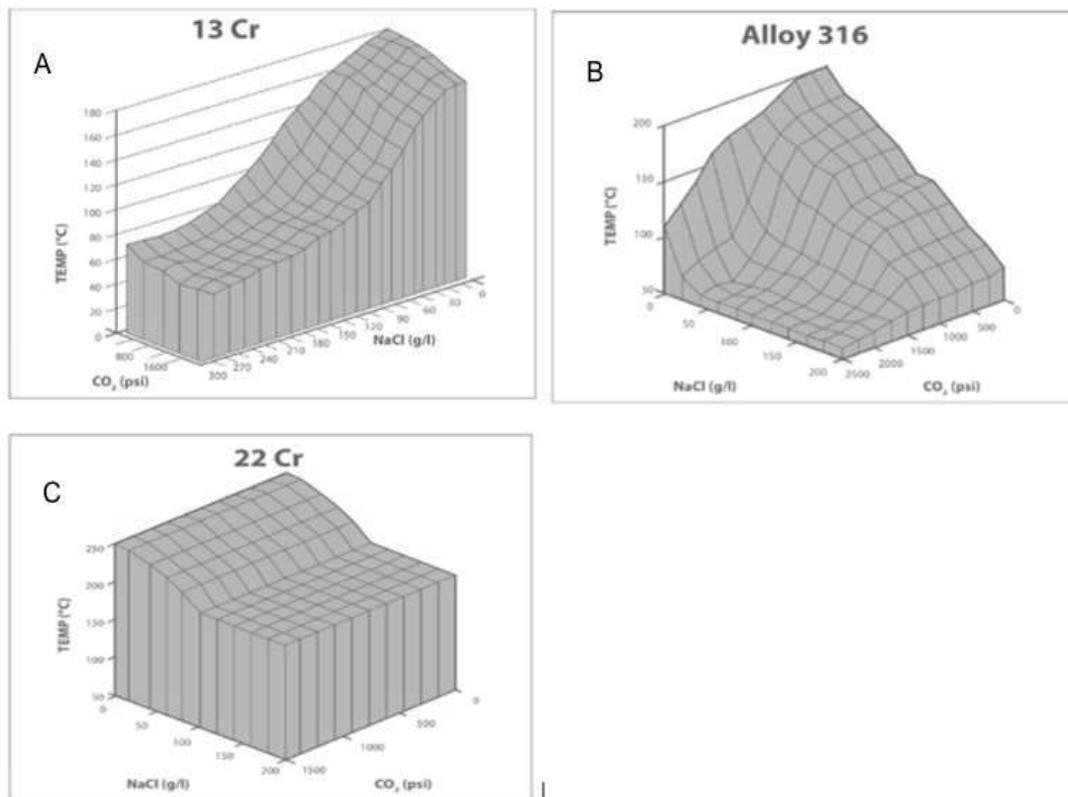
Os dados a serem analisados representam ambientes de concentração de cloretos em sua maioria, com maior ou menor grau de concentração, estes ambientes simulam os ambientes mais agressivos encontrados por diversos tipos de metais. A água, por exemplo, pode variar de uma elevada pureza a uma água quimicamente tratada com concentrações elevadas de cloretos, como a água do mar. Este teor de cloreto representa o perigo de corrosão atacando os aços tanto comuns como inoxidáveis. Quando a aplicação envolve temperaturas moderadamente elevadas, mesmo tão baixas quanto 45 °C. Isso é útil considerar a água com dois níveis gerais de teor de cloreto. A corrosividade de um determinado nível de cloreto pode ser fortemente afetada pelos outros constituintes químicos que alteram o mecanismo corrosivo da água, tornando mais ou menos o meio corrosivo. A pressão de gás carbônico e a presença de sulfeto de hidrogênio também serão analisadas, além do cálculo do PREN para ligas de aço inoxidáveis.

A formação de camada de passivação é de grande importância para o estudo da corrosão, porém o fenômeno por si só não qualifica exatamente uma liga para resistir mais que outra em um ambiente corrosivo, a complexidade do fenômeno de corrosão requer mais mecanismos que a liga metálica possa exibir a fim de retardar ou inibir o fenômeno de corrosão.

### **6.1 DADOS COMPARATIVOS ENTRE AÇOS INOXIDÁVEIS**

Inicialmente foi realizada uma comparação entre os aços inoxidáveis ferrítico, austenítico e duplex em diagramas de susceptibilidade a corrosão sob tensão em relação a concentração de cloretos, a figura 16 mostra os dados obtidos.

Figura 15 – Comparativo entre aço inoxidável ferrítico (A), aço inoxidável austenítico (B) e aço inoxidável duplex (C) em diferentes temperaturas e concentração de cloretos, como a susceptibilidade a corrosão sob tensão é influenciada pela concentração de cloretos.

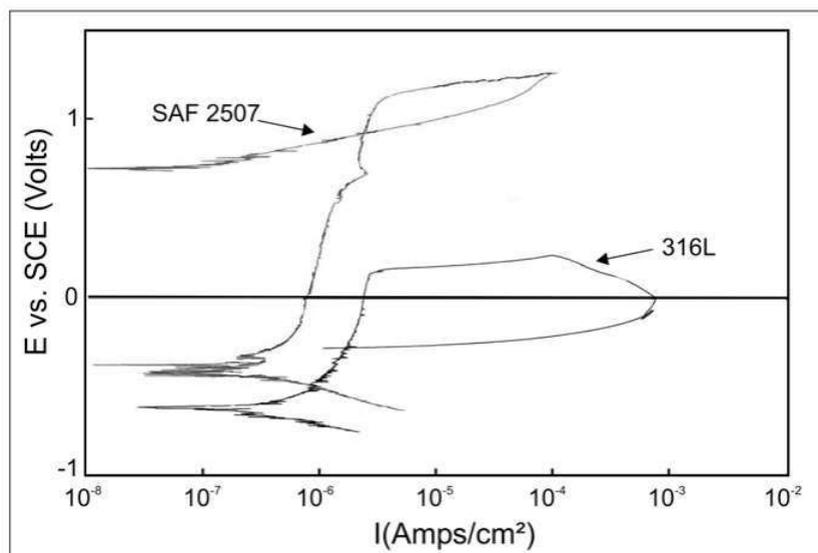


Fonte: CRAIG, B. D. & SMITH, L. **Corrosion Resistant Alloys (CRAs) in the oil and gas industry**, 2011

O aço inoxidável duplex apresenta um melhor desempenho comparado aos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, sua temperatura de sensitização não sofre uma queda abrupta em relação a concentração de cloreto de sódio (g/l).

Em sequência foi comparada a polarização superdúplex UNS S32750 (SAF2507) e 316L obtidas em solução neutra com 3% de NaCl e temperatura de 25°C. Taxa de varredura de 10 mV/min. Os dados extraídos da curva de polarização representada pela figura 16 são apresentados na tabela 18.

Figura 16 - Curvas de polarização cíclica típicas para o super dúplex UNS S32750 (SAF2507) e 316L obtidas em solução neutra com 3% de NaCl e temperatura de 25°C. Taxa de varredura de 10 mV/min.



Fonte: SENATORE M; FINZETTO L.; PEREA E. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L.** 2007.

Tabela 20 – Potenciais extraídos das curvas de polarização das ligas 316 L e S32750.

Liga	Potencial de Passivação (V/ECS)	Potencial por pite (V/ECS)
316 L	-0,16	0,36
S32750	0,86	1,1

Fonte: SENATORE M; FINZETTO L.; PEREA E. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L.** 2007.

Abaixo são apresentados dados de potencial de proteção, potencial de pite e susceptibilidade ao pite do inoxidável martensítico A487, em duas concentrações de íons  $Cl^-$ , com 20000 ppm e 80000 ppm. Os dados são apresentados na tabela 19.

Tabela 21 - Potencial de proteção, potencial de pite e susceptibilidade ao pite do inoxidável martensítico A487, em duas concentrações de íons  $Cl^-$ , com 20000 ppm e 80000 ppm.

Concentrações de Íons $Cl^-$	Parâmetros eletroquímicos	Solução aerada	Solução saturada com $CO_2$
20000 ppm	Potencial de pite	-76	-82
	Potencial de proteção	-214	-85
	Susceptibilidade ao pite	0,1851	0,08261
80000 ppm	Potencial de pite	-108	-120
	Potencial de proteção	-233	-298
	Susceptibilidade ao pite	0,6647	0,2339

Fonte: MARIANO N. A.; PIRES, A. C.; MUROLO, J. P. **Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas.** 2006.

Foram realizados cálculos dos números equivalentes de resistência a corrosão por pites através da fórmula 1, apresentada no capítulo 4.3. Os dados foram extraídos para ligas de aço inoxidáveis e os valores são evidenciados na tabela 22 abaixo. Na maioria dos casos, os componentes para uso nas indústrias de petróleo e gás requerem um PREN maior que 32. Para ambientes de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e serviço de água do mar, um PREN de 40 ou superior é normalmente utilizado.

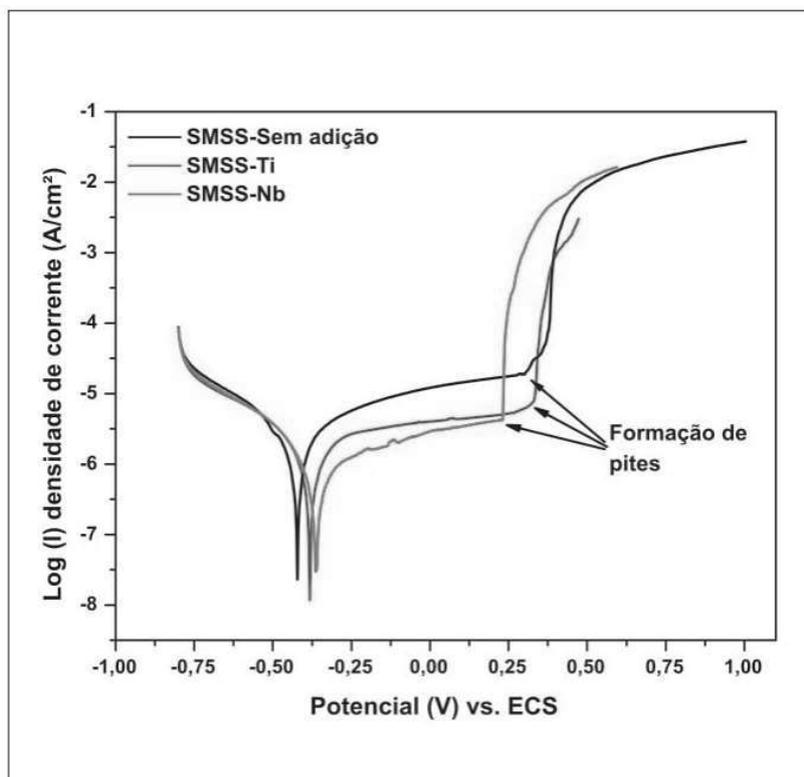
Tabela 22 - Cálculos dos números equivalentes de resistência a corrosão por pites de ligas de aço inoxidável através da fórmula 1, apresentada no capítulo 4.3

LIGA	PREN
430	18
A743	17,3
A487	15,3
304L	18,5
316L	26
S32304	24,6
S31803	35,5
S32750	44,6

Fonte: Autoria Própria

Os aços inoxidáveis supermartensíticos também tiveram seus potenciais de corrosão estudados, com o auxílio de uma célula eletroquímica, forma obtidas curvas de polarização potenciodinâmicas, foi utilizado um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e de um eletrodo auxiliar de platina. O eletrólito empregado foi água do mar natural (PH 8,0) obtida em alto mar da praia da Boa Viagem em Recife-PE. A velocidade de varredura usada foi de 1mV/s. A figura 17 ilustra as curvas de polarização obtidas. A tabela 23 ressaltas os dados de potencial de corrosão e potencial por pites extraídos das curvas de polarização.

Figura 17 - Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas dos aços supermartensíticos estudados.



Fonte: PICON, C. A.; **Estudo do mecanismo de corrosão por pites em água do mar de aços inoxidáveis supermartensíticos microligados com Nb e Ti.** Ouro Preto, 2020.

Tabela 23 - Resultados dos parâmetros das curvas de corrosão dos aços supermartensíticos.

Parâmetro	Amostra		
	SMSS	SMSS + Nb	SMSS + Ti
Potencial de corrosão (mV/ESC)	-422	-364	-382
Potencial de Pite (mV/ESC)	308	231	326

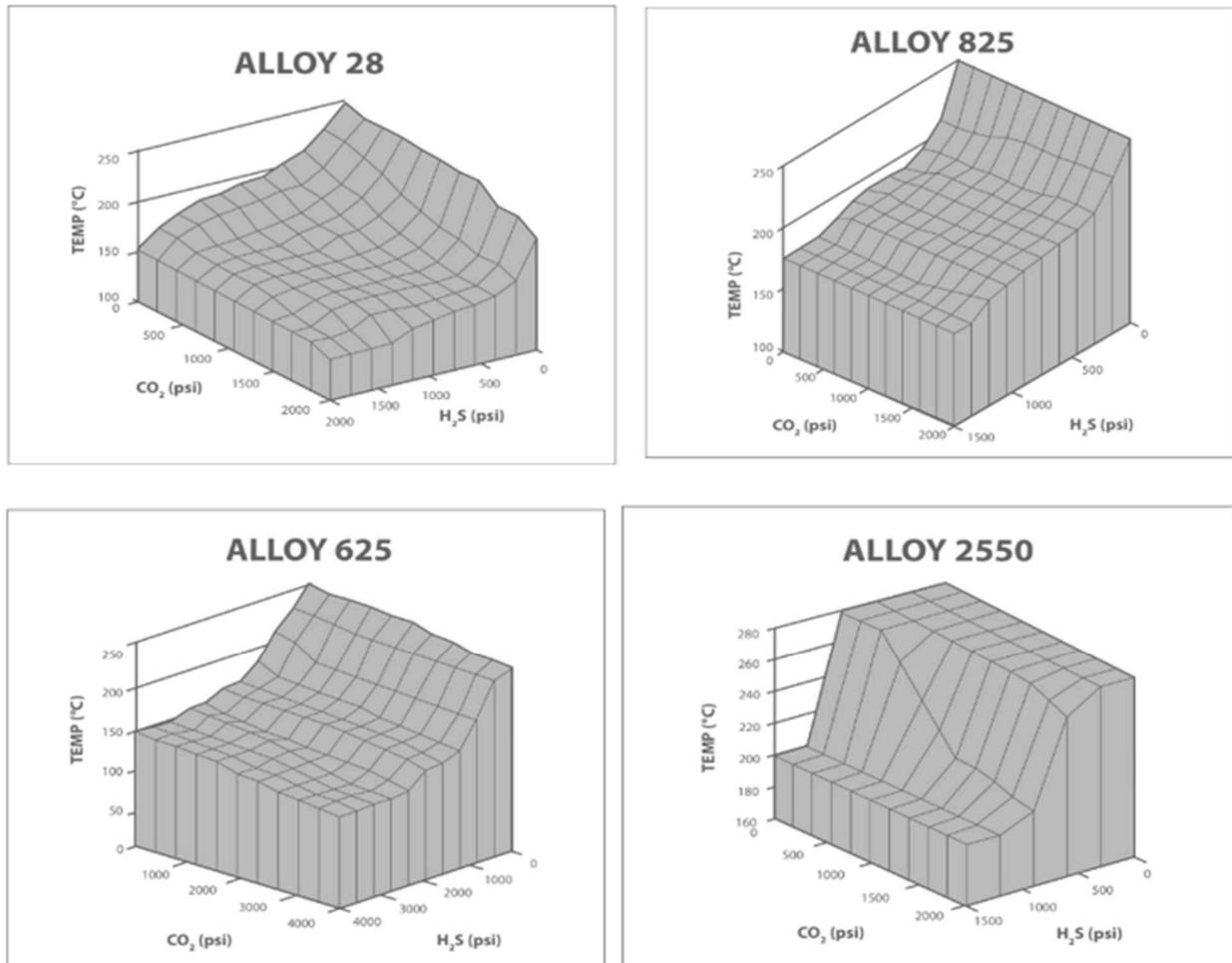
Fonte: : PICON, C. A.; **Estudo do mecanismo de corrosão por pites em água do mar de aços inoxidáveis supermartensíticos microligados com Nb e Ti.** Ouro Preto, 2020.

## 6.2 DADOS COMPARATIVOS ENTRE SUPERLIGAS DE NIQUEL

As ligas de níquel tiveram dados comparativos em relação a variação da

pressão de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> com diagramas de resistência a corrosão sob tensão apresentados figura 18.

Figura 18 – Diagramas de corrosão sob tensão em superligas de níquel variando-se a pressão de sulfeto de hidrogênio e gás carbônico



Fonte: Fonte: CRAIG, B. D. & SMITH, L. **Corrosion Resistant Alloys (CRAs) in the oil and gas industry**, 2011

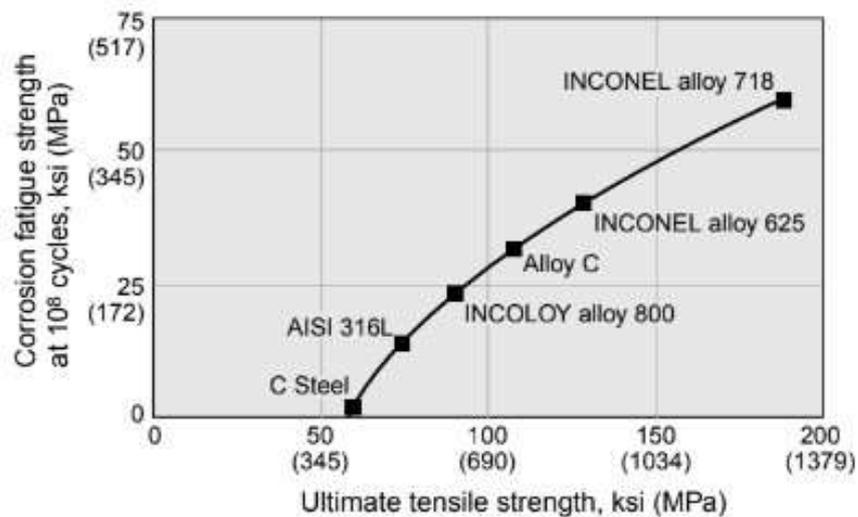
As ligas de níquel foram comparadas pela resistência ao ataque de águas do mar a 45 m/s, e os dados obtidos de taxa de corrosão nesta velocidade são apresentados na tabela 24, a figura 19 ilustra a corrosão por fadiga das ligas de níquel em meio aquoso e a figura 21 mostra a profundidade máxima de ataque de corrosão por frestas em ligas de níquel em meio aquoso.

Tabela 24 – Taxa de corrosão INCONEL 625, MONEL K – 500 E MONEL 400 em meio aquosa em velocidade de 45 m/s.

Liga	Taxa de corrosão (mm/a)
Inconel 625	Não sofreu corrosão
Monel k - 500	0,01
Monel 400	0,01

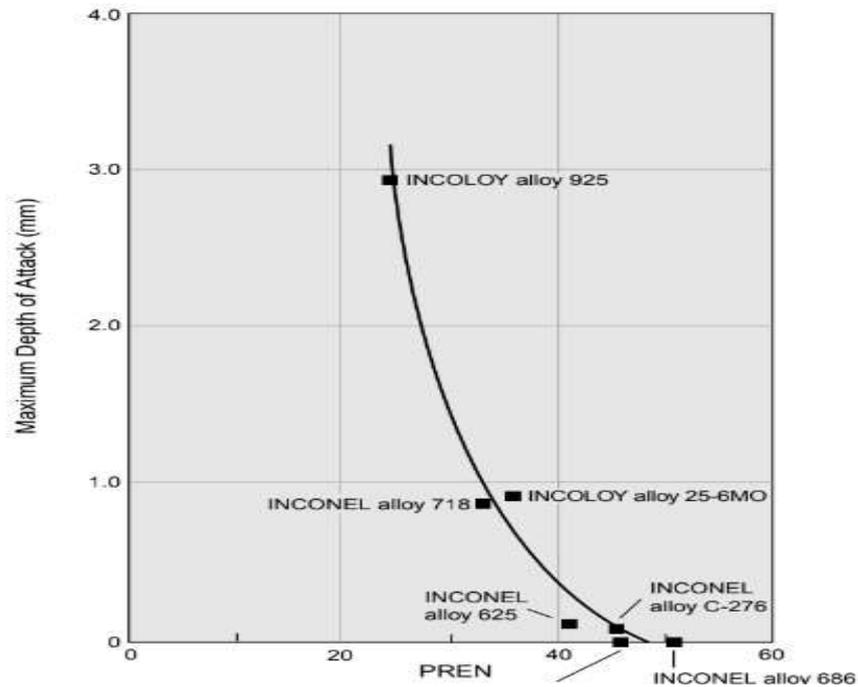
Fonte: High-Performance Alloys for Resistance to Aqueous Corrosion

Figura 19 – Corrosão por fadiga em ligas de níquel em meio aquoso.



Fonte: High-Performance Alloys for Resistance to Aqueous Corrosion

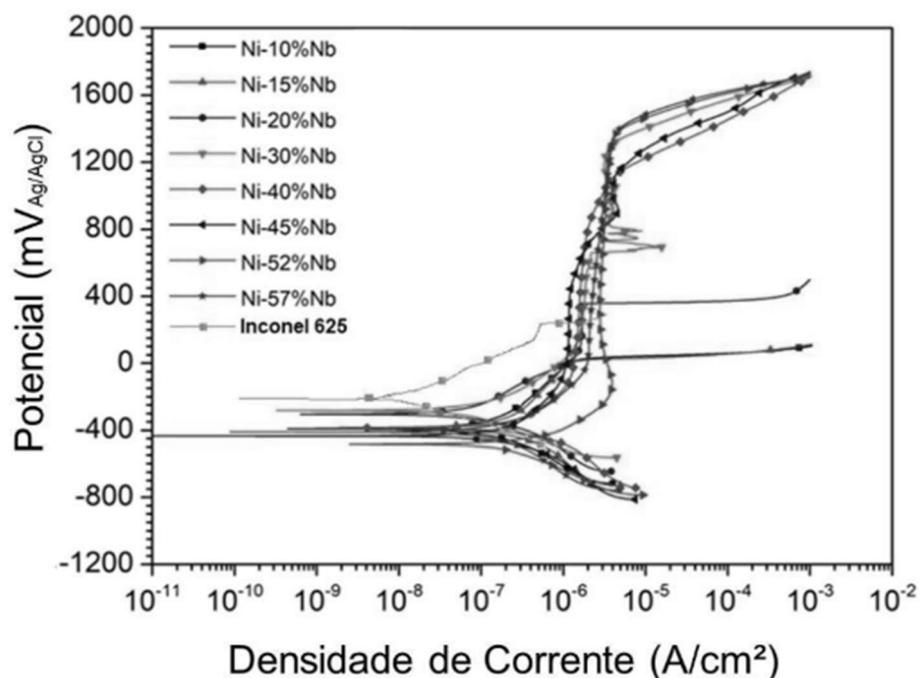
Figura 20 - Profundidade máxima de ataque de corrosão por frestas após exposição à água do mar quiescente em 29 °C por 180 dias.



Fonte: High-Performance Alloys for Resistance to Aqueous Corrosion

As ligas do Sistema Ni-Nb foram comparadas com a liga INCONEL 625 realizando-se o ensaio de potenciometria em meio de cloreto simulando a água do mar em temperatura ambiente eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) em solução saturada de cloreto de potássio (KCl), um contra eletrodo de platina (Pt) e a amostra como eletrodo de trabalho dentro de uma solução aquosa 3,5% (em peso) de cloreto de sódio (NaCl). A figura 21 mostra a curva de potenciometria e a tabela 25 evidencia os dados extraídos da curva.

Figura 21 - Curvas de polarização potenciodinâmica de cada conteúdo de Nb e a curva do Inconel 625.



Fonte: Fonte: K. MARTINEZ, **Estudo da microestrutura e Resistência à Corrosão de Ligas Binárias Ni-Nb Solidificadas Rapidamente**. Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

Tabela 25 - Resultados do ensaio de polarização potenciodinâmica em meio de cloreto (3,5% NaCl) em temperatura ambiente.

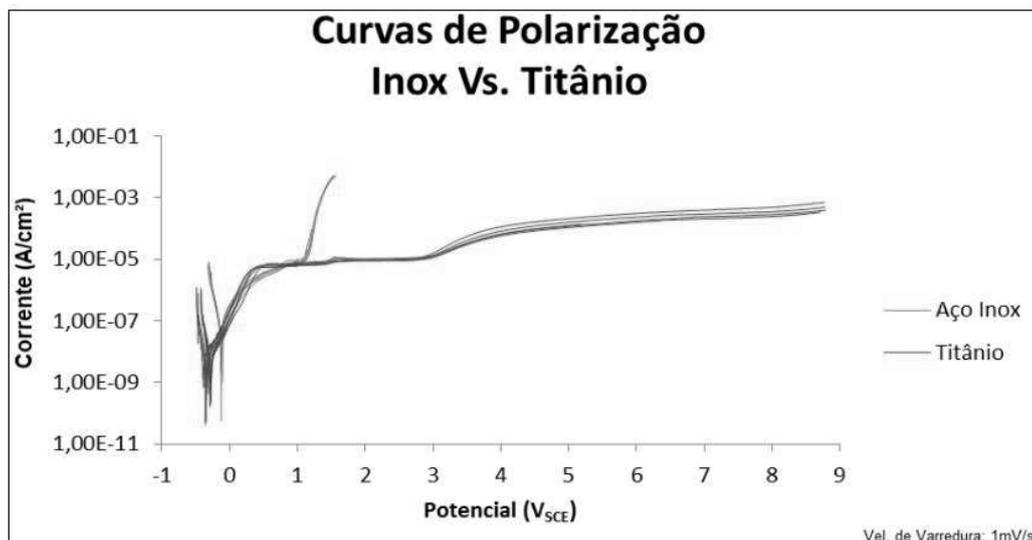
Ligas	Ecorr (mV)	Epite (mV)
10Nb	-340	58
15Nb	-360	55
20Nb	-347	431
30Nb	-311	1394
40Nb	-373	1315
45Nb	-440	1424
52Nb	-515	1516
57Nb	-448	1566
INCONEL 625	-156	476

Fonte: K. MARTINEZ, **Estudo da microestrutura e Resistência à Corrosão de Ligas Binárias Ni-Nb Solidificadas Rapidamente**. Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

### 6.3 DADOS COMPARATIVOS ENTRE LIGAS DE TITÂNIO E AÇOS INOXIDAVÉIS

A liga de titânio comercialmente puro ASTM F67, teve seus efeitos sob corrosão em uma solução de ringer, com a presença de cloreto de sódio, cloreto de potássio e água. Foi realizado um ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica, com velocidade de varredura de 1 mV/s a curva é apresentada na figura 22 e os dados extraídos da curva de polarização são apresentados na tabela 22.

Figura 22 - Comparativo das curvas de polarização do Aço Inox e do Titânio



Fonte: FERREIRA, D. F. **Estudo da Corrosão de Ligas de Aço Inoxidável e Titânio em Solução de Ringer**. (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

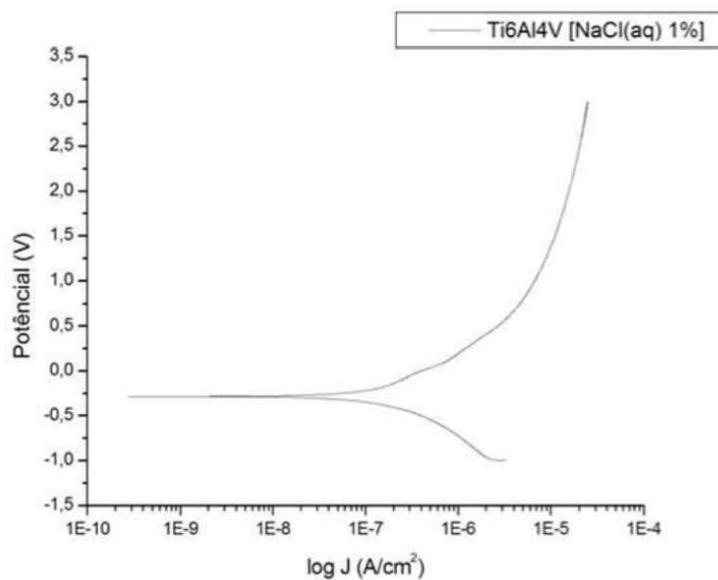
Tabela 26 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica.

	Potencial de Corrosão (V/sce)	Potencial de pite (V/sce)
Ti ASTM- F67	-0,368	Não sofreu pite
ASTM F-139	-0,124	1,127

Fonte: FERREIRA, D. F. **Estudo da Corrosão de Ligas de Aço Inoxidável e Titânio em Solução de Ringer.** (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

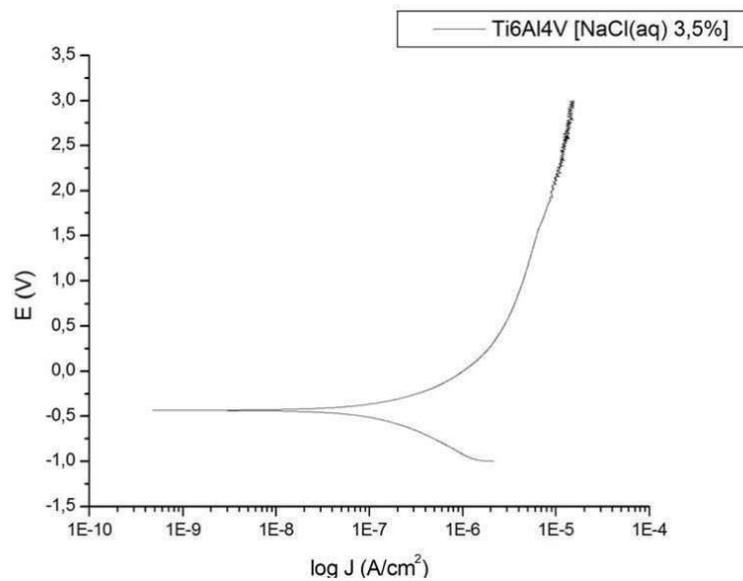
A última liga com dados extraídos em relação a seu potencial corrosivo é a liga de titânio Ti6Al4V, a liga após ser forjada e solubilizadas teve sua corrosão analisada via polarização catódica sendo imersas em soluções salinas de desaeradas de cloreto de sódio 3,5% e 1% em peso. A tensão aplicada variou de -1 V a +3 V, com taxa de 1 mV/s. A figura 23 representa a curva de potencial da liga Ti6Al4V obtida com uma concentração de 1% em peso de NaCl e a figura 24 representa a curva de potencial da liga obtida com uma concentração de 3,5% em peso de NaCl, a tabela 23 traz dados de potencial de corrosão em ambas as concentrações de NaCl.

Figura 23 - Curva de polarização da liga Ti6Al4V em solução aquosa 1% NaCl.



Fonte: AVILA, B. M.; MAZINI J. P.; Silva, D. J.; QUARESMA, L. A. **CARACTERÍSTICAS ELETROQUÍMICAS DA LIGA TI-6AL-4V EM MEIOS SALINOS,** São Paulo, 2019.

Figura 24 - Curva de polarização da liga Ti6Al4V em solução aquosa 3,5% NaCl



Fonte: AVILA, B. M.; MAZINI J. P.; Silva, D. J.; QUARESMA, L. A. **CARACTERÍSTICAS ELETROQUÍMICAS DA LIGA TI-6AL-4V EM MEIOS SALINOS**, São Paulo, 2019.

Tabela 27 - Potencial de corrosão obtido da liga Ti6Al4V em concentrações de 1% e 3,5% em peso de NaCl.

Eletrólito	Potencial de corrosão (V/sce)
NaCl 1%	-0,274
NaCl 3,5 %	-0,421

Fonte: AVILA, B. M.; MAZINI J. P.; Silva, D. J.; QUARESMA, L. A. **CARACTERÍSTICAS ELETROQUÍMICAS DA LIGA TI-6AL-4V EM MEIOS SALINOS**, São Paulo, 2019.

## 7 CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das diversas curvas de potenciais de corrosão variando-se a concentração de cloreto de sódio, gráficos com presença de sulfetos de hidrogênio, e gás carbônico e pelo cálculo de PREN, foram possíveis realizar comparações entre as diversas ligas especiais estudadas nestes ambientes agressivos, o presente trabalho também analisou como a velocidade de um fluido afeta a vida útil em corrosão de ligas metálicas e como a temperatura de susceptibilidade a corrosão sob tensão pode ser reduzida.

Comparando apenas os aços inoxidáveis foi possível notar que os aços inoxidáveis super duplex possuem uma maior resistência a corrosão em elevadas concentrações de íons cloreto em relação aos demais aços inoxidáveis devido ao maior teor de cromo em relação aos outros tipos de aços inoxidáveis eleva-se o potencial de repassivação, ou seja, uma nova formação de camada de passivação de óxido de cromo, favorece as propriedades de resistência a corrosão. Através do cálculo do PREN também foi possível observar uma vantagem nas ligas de aço inoxidável duplex em relação aos demais aços estudados com o super duplex S32750 se destacando com valor de PREN igual a 44,6.

Nos aços inoxidáveis supermartensíticos a micro adição de nióbio e titânio ocasionaram um refino de grão na microestrutura, além das micros adições capturarem o carbono remanescente reduzindo a sensitização por empobrecimento de cromo comparado ao aço inoxidável supermartensítico sem micro adição. O potencial de corrosão apresentou uma melhora nos resultados no aço inoxidável supermartensítico micro ligado ao titânio.

As ligas do tipo INCONEL quando comparadas em ambientes marinhos, se evidencia um melhor desempenho ao ataque de corrosão por fendas em ligas que possuem molibdênio em sua composição química, em relação a corrosão por fadiga em meio aquoso de destaca a liga INCONEL 718. Comparada a taxa de corrosão na velocidade de 45 m/s, as ligas de INCONEL apresentam melhores resultados que as ligas de MONEL. Em relação a susceptibilidade a corrosão sob tensão, a presença de sulfetos de hidrogênio e gás carbônico, as ligas com maiores teores de níquel se mostravam mais resistentes mesmo em elevadas pressões dos meios corrosivos. As ligas do sistema Ni-Nb comparadas ao INCONEL 625, mostram que

em elevados teores de Nb ocorre uma alta capacidade de passivação.

O titânio devido a formação da camada de passivação se formar mais rapidamente comparada a aços inoxidáveis se destaca na aplicação em ambientes aquosos. A liga Ti6Al4V se mostrou com elevada resistência à corrosão e a formação de pites mesmo em concentrações de 3,5% em peso de NaCl, a resistência da camada de passivação se eleva com o aumento do teor de NaCl, baseado na análise da tabela 27.

O presente trabalho relatou uma concordância com a tabela da série galvânica da norma ASM Metals Handbook volume 13, ASM International, 1992 p. 1357 figura 10. que lista as ligas potencialmente mais ativas e mais passivas na condição de água do mar fluindo de 10 a 25 °C. O fluxo de velocidade da água foi em torno de 2,5 a 4 m/s. As ligas são listadas em ordem de potencial versus SCE que exibem. Assim como na norma se estabelece neste trabalho que o titânio apresenta um melhor desempenho que as ligas especiais estudadas em meio, mostrando-se progressivamente mais inerte no ambiente agressivo aquoso. Como destaque também é exaltada as excelentes propriedades de aços inoxidáveis super duplex em diversos meios agressivos e as superligas de níquel apresentaram excelentes propriedades de resistência a diversos tipos de corrosão nos ambientes agressivos estudados.

## REFERÊNCIAS

AGUERO, B. L. F. **Avaliação da Resistência à Corrosão Localizada de Revestimentos Soldados com Ligas de Níquel pelo Processo MIG-Pulsado.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais da Escola Politécnica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

ANDRÉ, L. V. DA C.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais.** Editora Edgard Blücher, 2ª edição, São Paulo, 2006.

ASM INTERNACIONAL, **ASM Metals Handbook – Corrosion**, volume 13, 1992

AVILA, B. M.; MAZINI J. P.; SILVA, D. J.; QUARESMA, L. A. **Características Eletroquímicas Da Liga Ti-6Al-4V Em Meios Salinos,** São Paulo, 2019.

CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** 10ª. edição, 2021.

COUTO, A. A.; FALDINI S. B.; ALMEID, G. F. C.; SEKERES, T. S.; KUNIOSHI C. T.; MORCELLI, A. E.; LIMA, N. B. **Caracterização Microestrutural da Liga Ti-6Al-4V comercial utilizada como biomaterial,** Foz do Iguaçu, 2006.

CRAIG, B. D. & SMITH, L. **Corrosion Resistant Alloys (CRAs) in the oil and gas industry,** 201.

DESSI, J.G. **Caracterização da Interface de tubo bimetálico Cladeado fundido por Centrifugação.** Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

FARINA, A. M. **Metalografia Das Ligas E Superligas De Níquel.** Villares Metals. Disponível em:

<<http://pmt.usp.br/pmt2402/Metalografia%20de%20Ligas%20de%20Ni.pdf>>.

Acesso: fevereiro de 2023.

FERNANDES, J. C. **Desenvolvimento de um Dispositivo Tipo Carga Constante para Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão de Aço Inoxidável Austenítico.** Tese (Pós-graduação em engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2010.

FERREIRA, D. F. **Estudo da Corrosão de Ligas de Aço Inoxidável e Titânio em Solução de Ringer.** Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

HENRIQUE, G.L.; OLIVEIRA, M.F. **O Estado da Arte da Precipitação de Fase Sigma em Aços Inoxidáveis Austeníticos:** Foco na Liga AISI 316L.

JESUÍNO, G.A.; RIBEIRO, L.M.F.; NAKAZATO, R.Z.; CODARO, E.N.; HEIN L.R. DE O. **Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão da Liga Ti-4Al-4V Obtida da Reciclagem da Liga Ti-6Al-4V,** Guaratinguetá, 2001.

JOSÉ, G. A. **Análise Comparativa Do Desempenho Mecânico De Ligas  $\beta$ Ti Em Implantes Ortopédicos Como Alternativas Aos Biomateriais Metálicos Comerciais.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais ) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022.

LUZ, E. G. **MONITORAMENTO DA CORROSÃO NO AÇO CARBONO SAE 1020, AÇO GALVANIZADO, ALUMÍNIO E COBRE, CONSIDERANDO AS CONDIÇÕES CLIMÁTICAS SERRANAS E LITORÂNEAS DE SANTA CATARINA.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – UNIFACVEST, Lages, 2018.

MARIANO N. A.; PIRES, A. C.; MUROLO, J. P. **Avaliação Da Resistência À Corrosão Em Aço Inoxidável Martensítico Do Tipo Cr-Ni Em Meio Marinho Sintético Simulando Atividades Em Águas Profundas.** 2006.

MARTINEZ, K. **Estudo Da Microestrutura E Resistência À Corrosão De Ligas Binárias Ni-Nb Solidificadas Rapidamente.** Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

MECELIS, G. R. **Caracterização Mecânica e Microestrutural de Aços Microligados com Processamento Industrial**. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) – UNESP, Ilha Solteira, 2017.

NASCIMENTO A. G. **Avaliação Da Resistência À Fadiga De Aços CA6NM Submetidos A Tratamento Criogênico E Nitretação Iônica**, BRASÍLIA, 2011.

PICON, C. A. **Estudo Do Mecanismo De Corrosão Por Pites Em Água Do Mar De Aços Inoxidáveis Supermartensíticos Microligados com Nb e Ti**. Ouro Preto, 2020.

REVIE, R. W. **Uhlig's Corrosion Handbook: The electrochemical society series**. 3<sup>a</sup> ed. 2011.

SENATORE M; FINZETTO L.; PEREA E. **Estudo Comparativo Entre Os Aços Inoxidáveis Dúplex E Os Inoxidáveis AISI 304L/316L**. 2007.

SERNA, C. A. **Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão da Liga Ti-4Al-4V Obtida da Reciclagem da Liga Ti-6Al-4V**, Tese (Doutora em engenharia metalúrgica e de materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

UNIFIED ALLOYS. **WHAT IS A PITTING RESISTANCE EQUIVALENT NUMBER (PREN)?** Disponível em : <https://www.unifiedalloys.com/blog/pitting-resistance-pren>. Acesso: Março de 2023.

VICENTE, G. **Corrosão**, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2<sup>a</sup>. Edição – (1982)

ZEPON, G. **Desenvolvimento do aço supermartensítico resistente ao desgaste por conformação por spray para aplicação em “risers”**. Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.