

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EFEITO DA PRECIPITAÇÃO DE FASE SECUNDÁRIA NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DA SUPERLIGA UNS N26455**

José Henrique Alano

São Carlos

2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EFEITO DA PRECIPITAÇÃO DE FASE SECUNDÁRIA NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DA SUPERLIGA UNS N26455**

José Henrique Alano

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à obtenção
do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

A319ep Alano, José Henrique.
Efeito da precipitação de fase secundária na resistência à
corrosão da superliga UNS N26455 / José Henrique Alano. -
- São Carlos : UFSCar, 2014.
128 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2013.

1. Corrosão. 2. Eletroquímica. 3. Filmes passivos. 4.
Superliga. 5. Fase secundária. I. Título.

CDD: 620.11223 (20^a)

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Maria de Lourdes Santana Alano, por me dar força e incentivo durante essa fase da minha vida.

À minha filha Julia, que superou com firmeza minha ausência durante esse período de trabalho.

À minha filha Bia, por servir como fonte de inspiração.

À minha esposa Amanda, por estar sempre ao meu lado durante as horas mais difíceis.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2009), Engenheiro de Materiais pela UNESC (2005).

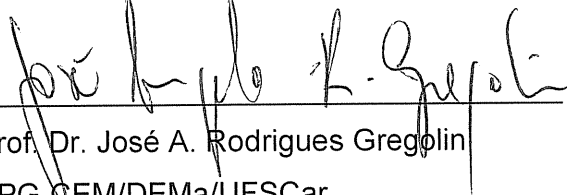
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
JOSÉ HENRIQUE ALANO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 18 DE OUTUBRO DE 2013.

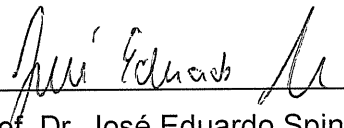
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri
ORIENTADOR - PPG-CEM/DEMa/UFSCar




Prof. Dr. José A. Rodrigues Gregolin
PPG-CEM/DEMa/UFSCar



Prof. Dr. José Eduardo Spinelli
PPG-CEM/DEMa/UFSCar



Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti
USP/EESC



Dr. Paulo Edson Lopes
PETROBRAS/CENPES

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri, pela orientação, apoio, paciência e amizade.

Aos meus pais, José e Maria de Lourdes, e a minha família, especialmente minhas irmãs, Agda, Rita e Suzana, pelo amor e incentivo demonstrados em todos esses anos.

Ao corpo docente do PPG-CEM que com seus ensinamentos contribuíram de forma expressiva no desenvolvimento deste trabalho.

Ao amigo Guilherme dos Santos Vacchi pela amizade e inestimável ajuda nos ensaios eletroquímicos.

Aos amigos do laboratório de corrosão Carlos A. Della Rovere, Rodrigo da Silva, Silvia Midori Higa e Mariana Barce, pela amizade, e apoio técnico-científico.

Ao técnico Rover Belo pela expressiva ajuda com os tratamentos térmicos.

Aos técnicos do LCE pelo apoio na caracterização do material.

Aos funcionários do DEMa/UFSCar, que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho

À UFSCar, DEMa e PPG-CEM pela possibilidade de realização deste trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

À Sulzer Brasil S.A e seu gerente industrial Eng. Marcelo Martins pelo fornecimento do material.

RESUMO

A liga UNS N26455 é uma liga do sistema Ni-Cr-Mo que é utilizada em componentes de bombas de injeção de plataformas “offshore”. Esta liga possui baixo teor de C e teores elevados de Cr e Mo. Esta composição confere ao material elevada resistência a várias formas de corrosão em diferentes tipos de ambientes. No entanto, em algumas condições agressivas contendo altas concentrações de cloreto, elevadas temperaturas e presença de gases corrosivos, a liga UNS N26455 pode sofrer corrosão localizada. Como agravante, a exposição prolongada deste material em altas temperaturas pode favorecer a precipitação preferencial da fase intermetálica P. Este precipitado é rico em Cr e Mo e modifica a composição da liga na região de interface matriz/precipitado, e por sua vez favorece a corrosão localizada do material. Neste trabalho, o efeito da precipitação da fase P na resistência à corrosão localizada foi estudado utilizando as técnicas eletroquímicas: polarização anódica potenciodinâmica, polarização potenciodinâmica cíclica, técnica potencioestática, potencial de repassivação de frestas (THE), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e Mott-Schottky (MS). Os ensaios foram realizados em soluções contendo altas concentrações de íons cloreto (100.000 e 180.000 ppm), na condição saturada em CO₂ e sem saturação, e nas temperaturas de 25 °C, 40 °C e 75 °C. Os resultados potenciodinâmicos indicaram que a liga UNS N26455 na condição bruta de fusão é extremamente resistente à corrosão localizada. Por outro lado, com o aumento da concentração de precipitados na microestrutura da liga, ocorre a dissolução ativa da fase P em potenciais acima de 250 mV_{Ag/AgCl}. Após ensaios potencioestáticos e análise por MEV, verificou-se que a dissolução da fase P ocorre na interface matriz/precipitado. O potencial de repassivação não é afetado pela concentração de fase P, no entanto, a perda de massa obtida nos ensaios de corrosão por fresta aumentou com o aumento de segunda fase na microestrutura da liga. Os resultados de EIS mostraram que a resistência à polarização diminui com o aumento de precipitados P, indicando modificações nas características do filme

passivo. Os ensaios de MS mostraram que o filme passivo formado na liga UNS N26455 nas condições estudadas apresenta comportamento semicondutor tipo-n e a densidade de doadores aumenta com o aumento da concentração de segunda fase.

EFFECT OF SECONDARY PHASE PRECIPITATION ON THE CORROSION RESISTANCE OF UNS N26455 SUPERALLOY

ABSTRACT

The UNS N26455 is a superalloy of the Ni-Cr-Mo system used on offshore platforms as components of injection pumps. This alloy has low-carbon content and high levels of Cr and Mo. This composition gives the material high resistance to various forms of corrosion in different types of environments. However, in some aggressive conditions containing high concentrations of chloride, high temperatures and presence of corrosive gases, the alloy UNS N26455 may show localized corrosion. As an aggravating factor, prolonged exposure of this alloy at high temperatures may favor the preferential precipitation of intermetallic phase P. This precipitate is rich in Cr and Mo and changes the composition of the alloy in the matrix/precipitate interface, and in turn promotes localized corrosion of the material. In this work, the effect of P phase precipitation in localized corrosion resistance was studied using electrochemical techniques: anodic potentiodynamic polarization, cyclic polarization, potentiostatic technique, crevice repassivation potential (THE), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Mott-Schottky (MS). The experiments were carried out in environments containing high concentrations of chloride ions (100.000 e 180.000 ppm), with and without CO₂ saturation, and at temperatures of 25 °C, 40 °C and 75 °C. The potentiodynamic results indicated that the alloy UNS N26455 in as-cast condition is extremely resistant to pitting corrosion. On the other hand, increasing the concentration of precipitates in the microstructure of the alloy, active dissolution occurs in potentials above 250 mV_{Ag/AgCl}. After potentiostatic testing and analysis by SEM, it was found that the dissolution occurs at the interface matrix/precipitate. The repassivation potential is not affected by the concentration of P phase, however, the weight loss obtained in the crevice corrosion test increased with the addition of the second phase in the microstructure of the alloy. The EIS results showed that the polarization resistance decreases with increasing P precipitates, indicating changes in the characteristics of the passive

film. MS experiments showed that the passive film formed on alloy UNS N26455 shows n-type semiconducting behavior and the donor density increases with increasing concentration of the second phase.

PUBLICAÇÕES

ALANO, J. H.; DELLA ROVERE, C. A.; KURI, S. E. Corrosion resistance of as-cast Ni-Cr-Mo superalloy in acid media. In: IX Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais. Anais.....Ouro Preto – MG. Outubro, 2010.

ALANO, J. H. ; DELLA ROVERE, C. A. ; KURI, S. E. Microstructural characteristics and corrosion behavior of a Ni-based superalloy in aggressive environments. In: X Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais. Anais.....Gramado – RS. Setembro, 2011.

BARCE, M. S.; ALANO, J. H.; KURI, S. E. Duplex stainless steel and Ni based alloy performance in extremely aggressive environments. In: 7th European stainless steel conference. Anais.....Como - Italy. Setembro, 2011.

ALANO, J. H.; DELLA ROVERE, C. A.; VACCHI, G. S.; KURI, S. E. Efeito da microestrutura na resistência à corrosão por frestas da superliga CW-2M. In: Intercorr. Anais.....Salvador – BA. Maio, 2012.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivos Específicos	3
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1 Superligas	5
3.1.1 Metalurgia Física das Superligas de Níquel	6
3.1.2 Fases TCP	8
3.1.3 Superligas Ni-Cr-Mo.....	9
3.2 Passividade e Corrosão Localizada	12
3.2.1 Corrosão por Pites	15
3.2.2 Pites Metaestáveis	20
3.2.3 Corrosão por Frestas	23
3.3 Corrosão Localizada nas Ligas de Níquel.....	25
3.3.1 Repassivação das Ligas de Níquel	25
3.3.2 Efeito dos Elementos de Liga.....	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 Fluxograma do Procedimento Experimental	35
4.2 Procedimento Geral	35
4.3 Material de Estudo	36
4.4 Tratamentos Térmicos	37

4.5 Estudo da Corrosão.....	38
4.5.1 Ensaio Eletroquímico	38
4.5.1.1 Eletrodo de Trabalho	39
4.5.1.2 Técnica Eletroquímica Tsujikawa-Hisamatsu (THE).....	41
4.5.1.3 Polarização Anódica Potenciodinâmica.....	44
4.5.1.4 Polarização Anódica Potenciodinâmica Cíclica	45
4.5.1.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	46
4.5.1.6 Mott-Schottky.....	46
4.5.1.7 Curvas de Polarização Potenciostáticas.....	49
4.5.2 Resistência à Corrosão por Frestas	50
4.6 Métodos Utilizados na Caracterização do Material.....	51
4.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	51
4.6.2 Análises Químicas das Fases	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1 Microestrutura.....	55
5.2 Resistência à Corrosão	61
5.2.1 Efeito da Concentração de Cloretos, Temperatura e CO ₂	61
5.2.2 Efeito da Microestrutura na Resistência à Corrosão	65
5.2.2.1 Polarização Anódica Potenciodinâmica.....	65
5.2.2.2 Polarização Potenciodinâmica Cíclica (PPC)	76
5.2.2.3 Polarização Potenciostática.....	79
5.2.3 Efeito da Microestrutura na Corrosão por Frestas.....	88
5.2.3.1 Ensaio Gravimétrico.....	88
5.2.3.2 Determinação do Potencial de Repassivação de Frestas	91
5.2.4 Efeito da Microestrutura nas Propriedades do Filme Passivo	95
5.2.4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	95
5.2.4.2 Curvas Mott-Schottky (MS).....	104
6 CONCLUSÕES	111
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	113
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1	Influência dos elementos de liga nas superligas de níquel [10]. ... 5
Tabela 3.2	Principais ligas Ni-Cr-Mo do grupo alloy C, designação UNS (do inglês, Unifield Numbering System), e composição em percentual em massa [18]. 9
Tabela 3.3	Técnicas eletroquímicas usadas para o estudo da corrosão por frestas e determinação do potencial de repassivação [59]. 28
Tabela 4.1	Tratamentos térmicos realizados e percentuais de fase P esperados [2] 36
Tabela 4.2	Composição química (% em massa) do material como recebido e de especificação. 37
Tabela 4.3	Ambientes utilizados nos ensaios de polarização anódica potenciodinâmica. 44
Tabela 5.1	Composições químicas (em % peso) obtidas por EDX nos pontos M (matriz), P (precipitado) e geral (imagem) mostrados na Figura 5.7 (a). 59
Tabela 5.2	Potencial de pite e densidade de corrente anódica para a superliga UNS N26455 nos diferentes ambientes estudados. 64
Tabela 5.3	Potencial de corrosão e densidades de corrente anódica para as duas regiões passivas definidas. 70
Tabela 5.4	Potenciais de dissolução, de repassivação e potencial a 500 mV _{Ag/AgCl} para as amostras bruta de fusão e envelhecidas por 480 e 960 horas. 76
Tabela 5.5	Índices k obtidos das curvas log i vs log t para as amostras brutas de fusão em e envelhecidas por 480 h e 960 h nos potenciais 0 V _{Ag/AgCl} , 100 mV _{Ag/AgCl} e 200 mV _{Ag/AgCl} 83
Tabela 5.6	Valores dos parâmetros de impedância obtidos para a liga UNS N26455 bruta de fusão e envelhecida por 480 e 960 h em NaCl com 180.000 ppm de íons cloreto a 75 °C nos potenciais E _{CA} e 0 V _{Ag/AgCl} 102

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág.
Figura 3.1	Diagrama de fase binário para o sistema Ni-Cr, mostrando os campos de estabilidade de fase em função da temperatura e composição [12].	6
Figura 3.2	Célula unitária da fase P, mostrando suas camadas primárias e secundárias [12].	8
Figura 3.3	Diagrama de fases ternário para o sistema Ni-Cr-Mo em diferentes cortes isotérmicos (300, 500, 620 e 700 °C) [1].	11
Figura 3.4	Diagrama tempo temperatura transformação da liga Ni-21,1Cr-13,5Mo para a precipitação da fase P [2].	11
Figura 3.5	Curva de polarização anódica esquemática mostrando as possíveis variações do comportamento anódico de metais e ligas em soluções aquosas [39].	13
Figura 3.6	Diagrama de Pourbaix relacionando o potencial com o pH da solução para o sistema Cr-H ₂ O a 25 °C [40].	14
Figura 3.7	Representação esquemática mostrando as reações que envolvem a ruptura do filme passivo conforme o modelo PDM [41].	16
Figura 3.8	Mecanismo de quebra do filme passivo ocorrendo nas interfaces metal/óxido (Me/Ox) e óxido/eletrólito (Ox/EI), mostrando o efeito dos íons Cl ⁻ [45].	18
Figura 3.9	Processo autocatalítico ocorrendo em uma corrosão por pite, mostrando a dissolução do metal ocorrendo no interior do pite, a redução de oxigênio ocorrendo nas superfícies adjacentes, e a migração de cloretos para o interior do pite formando um eletrólito ácido [36].	19
Figura 3.10	Corrente transiente ocorrendo pela formação de pites metaestáveis em um aço inoxidável 304 em solução 1M Cl ⁻ [50].	21
Figura 3.11	Curvas de polarização anódicas para o aço inoxidável UNS 32205 em 1M NaCl a 25, 50 e 80 °C, mostrando o efeito da temperatura	

	da solução no potencial de pite e nucleação de pites metaestáveis [53].....	22
Figura 3.12	Representação ilustrativa de uma fresta, mostrando os fatores que influenciam a corrosão por fresta [55].	24
Figura 3.13	Curva de polarização potenciodinâmica cíclica esquemática mostrando o potencial E_{pite}/E_b e o potencial $E_{\text{prot}}/E_{\text{rf}}$ [39]......	25
Figura 3.14	(a) Curva de polarização potenciodinâmica cíclica para a liga alloy 22 em 5M CaCl_2 a 90°C, e (b) resultados do teste THE da liga alloy 22 em 5M CaCl_2 a 90 °C (b) [61].	27
Figura 3.15	Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para o Mo puro, Ni puro, e liga UNS N26455 em 0,5 M H_2SO_4 [70]......	30
Figura 3.16	Diagrama de equilíbrio pH-potencial (diagrama de Pourbaix) para o molibdênio a 25 °C [75].	32
Figura 3.17	Taxa de crescimento do óxido em função do teor de cromo de algumas superligas à base de níquel [76].	33
Figura 4.1	Fluxograma das etapas do procedimento experimental realizado, mostrando todas as técnicas utilizadas no estudo da corrosão da superliga UNS N26455, como também as técnicas utilizadas na sua caracterização.	35
Figura 4.2	Representação esquemática da célula utilizada nos ensaios eletroquímicos, mostrando o posicionamento do eletrodo de referência, eletrodo de trabalho e contra eletrodo de platina.	39
Figura 4.3	Foto do eletrodo de trabalho embutido em resina poliéster para utilização nos ensaios eletroquímicos (a), e diagrama esquemático da montagem do eletrodo de trabalho e suas respectivas dimensões (b).	40
Figura 4.4	Eletrodo de trabalho prismático utilizado nos ensaios de determinação de potencial de repassivação de frestas, mostrando o corpo de prova, o formador de fresta de alumina, os fixadores de titânio e a junta de compressão de PTFE.....	41

Figura 4.5	Representação esquemática do eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios THE, mostrando as dimensões e a montagem do eletrodo.	41
Figura 4.6	Curva THE esquemática mostrando as três etapas do ensaio, e a definição do potencial de repassivação de frestas.....	42
Figura 4.7	Sistema experimental utilizado para a realização dos testes eletroquímicos para determinação do potencial de repassivação de frestas utilizando a técnica THE.....	43
Figura 4.8	Efeito do potencial de eletrodo nos níveis de energia na interface eletrodo/solução (a) e modelo de dupla camada de Helmholtz do sistema eletrodo/eletrólito (b). [82]......	48
Figura 4.9	Curvas típicas ilustrativas obtidas através da técnica potenciostática para a determinação do potencial de pite [42]. ..	49
Figura 4.10	Montagem do corpo de prova utilizado nos ensaios de resistência à corrosão por frestas.	51
Figura 4.11	Sequência do procedimento utilizado no tratamento das imagens para determinação do percentual de fase P. (a) Imagem BSE convertida em 8 bit, (b) ajuste de saturação e cor, (c) imagem ajustada, e (d) cálculo da fração de fase secundária.	52
Figura 5.1	Difratograma de raios X da liga UNS N26455 mostrando os picos do Ni _{ss} referentes à matriz austenítica.	55
Figura 5.2	Microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura modo de detecção BSE para a amostra bruta de fusão. Ataque Água Régia.	56
Figura 5.3	Microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura modo de detecção BSE para a amostra envelhecida por 240 h. Ataque Água Régia.	56
Figura 5.4	Microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura modo de detecção BSE para a amostra envelhecida por 480 h. Ataque Água Régia.	57

Figura 5.5	Microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura modo de detecção BSE para a amostra envelhecida por 720 h. Ataque Água Régia.	57
Figura 5.6	Microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura modo de detecção BSE para a amostra envelhecida por 960 h. Ataque Água Régia.	58
Figura 5.7	(a) Microestrutura do precipitado P obtida por MEV para uma amostra bruta de fusão, e mapas de distribuição de elementos químicos obtidos por EDX para: (b) molibdênio, (c) níquel e (d) cromo.	60
Figura 5.8	Curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas para a superliga UNS N26455 obtidas em solução de cloreto de sódio contendo 100.000 ppm de íons cloreto, a 25 °C e 40 °C, com e sem saturação de CO ₂	62
Figura 5.9	Curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas para a superliga UNS N26455 obtidas em solução de cloreto de sódio contendo 180.000 ppm de íons cloreto, a 25 °C e 40 °C, com e sem saturação de CO ₂	62
Figura 5.10	Morfologia superficial da liga UNS N26455 após testes potenciodinâmicos em solução contendo 180.000 ppm de íons cloreto a 40 °C, mostrando a microestrutura austenítica, precipitados P e ausência de pites.	63
Figura 5.11	Curvas potenciodinâmicas em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons Cl ⁻ , com saturação de CO ₂ a 40 °C para as amostras: (a) Bruta, e envelhecidas por: (b) 240, (c) 360, (d) 480, (e) 600, e (f) 840 horas.	65
Figura 5.12	Comparação entre as curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas das amostras bruta de fusão e envelhecida por 840 horas, mostrando as duas regiões passivas, a região de dissolução ativa da fase P, e a região transpassiva.	69

- Figura 5.13 Potencial de corrosão (E_{corr}) em função do tempo de tratamento térmico em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons Cl^- , com saturação de CO_2 a 40 °C..... 70
- Figura 5.14 Representação esquemática de processos eletroquímicos que podem ocorrer dentro do filme passivo de acordo com o modelo PDM. m = átomos metálicos, M_m = cátions metálicos no filme, O_o = íons oxigênio no filme, V_m^{3-} = vacância de cátion, V_o^{2+} = vacância de íons oxigênio, M^{3+} = íons metálicos em solução [98]. 72
- Figura 5.15 Densidade de corrente anódica a 45 mV_{ECS} e 600 mV_{ECS} versus o tempo de tratamento térmico em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons Cl^- , com saturação de CO_2 a 40 °C. 72
- Figura 5.16 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura modo de detecção SE para a liga UNS N26455 submetida a 360 horas de envelhecimento após ensaio eletroquímico de polarização anódica potenciodinâmica em solução saturada de CO_2 contendo 180.000 ppm Cl^- a 40 °C. 74
- Figura 5.17 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura modo de detecção SE para a liga UNS N26455 submetida a 840 horas de envelhecimento após ensaio eletroquímico de polarização anódica potenciodinâmica em solução saturada de CO_2 contendo 180.000 ppm Cl^- a 40 °C. 75
- Figura 5.18 Curva de polarização potenciodinâmica cíclica da amostra bruta de fusão em solução contendo 180.000 ppm Cl^- a 75 °C. 76
- Figura 5.19 Curva de polarização potenciodinâmica cíclica da amostra envelhecida por 480 horas em solução contendo 180.000 ppm Cl^- a 75 °C..... 77
- Figura 5.20 Curva de polarização potenciodinâmica cíclica da amostra envelhecida por 960 horas em solução contendo 180.000 ppm Cl^- a 75 °C..... 77

- Figura 5.21 Potencial de repassivação e potencial a 5 mA/cm^2 em função do tempo de tratamento térmico obtidos em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons cloreto a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 78
- Figura 5.22 Curvas de polarização potencioestáticas para a amostra bruta de fusão obtidas em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons cloreto a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ na faixa de potencial entre $-300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e $200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 80
- Figura 5.23 Curvas de polarização potencioestáticas para a amostra envelhecida por 480 h obtidas em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons cloreto a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ na faixa de potencial entre $-300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e $200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 80
- Figura 5.24 Curvas de polarização potencioestáticas para a amostra envelhecida por 960 h obtidas em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons cloreto a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ na faixa de potencial entre $-300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e $200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 81
- Figura 5.25 Curvas $\log i$ vs $\log t$ para as amostras bruta de fusão e envelhecidas por 480 e 960 h a $0 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ em solução de NaCl com 180.000 ppm de Cl^- a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 83
- Figura 5.26 Curvas $\log i$ vs $\log t$ para as amostras bruta de fusão e envelhecidas por 480 e 960 h a $100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ em solução de NaCl com 180.000 ppm de Cl^- a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 84
- Figura 5.27 Curvas $\log i$ vs $\log t$ para as amostras bruta de fusão e envelhecidas por 480 e 960 h a $200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ em solução de NaCl com 180.000 ppm de Cl^- a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 84
- Figura 5.28 Linhas de varredura obtidas por EDX para o modo SE (a), molibdênio (b), cromo (c), níquel (d), e micrografia obtida por MEV indicando a posição de varredura (e)... 86
- Figura 5.29 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga UNS N26455 submetida a 960 horas de envelhecimento após ensaio eletroquímico de polarização potencioestática a $200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ em solução contendo 180.000 ppm Cl^- a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 87

Figura 5.30	Influência do tempo de envelhecimento na perda de massa por unidade de área da superliga UNS N26455 em FeCl_3 6% a 60 °C.....	88
Figura 5.31	Imagem óptica das amostras após ataque em cloreto férrico 6% a 60 °C por 72 h.....	89
Figura 5.32	Micrografias obtidas por SE das amostras envelhecidas por: (a) 240 h, (b) 480 h, (c) 720 h e (d) 960 h, respectivamente.....	90
Figura 5.33	Curvas corrente e potencial vs. Tempo (THE) para a amostra bruta de fusão em solução contendo 180000 ppm Cl^- a 75 °C.	92
Figura 5.34	Curvas corrente e potencial vs. Tempo (THE) para a amostra envelhecida por 480 h em solução contendo 180000 ppm Cl^- a 75 °C.....	92
Figura 5.35	Curvas corrente e potencial vs. Tempo (THE) para a amostra envelhecida por 960 h em solução contendo 180000 ppm Cl^- a 75 °C.....	93
Figura 5.36	Circuitos elétricos equivalentes utilizados para o ajuste das curvas de EIS para obtenção dos parâmetros de impedância.	96
Figura 5.37	Diagramas de Bode para a amostra bruta de fusão e envelhecidas por 480 e 960 horas em solução de NaCl com 180.000 ppm de íons Cl^- a 75 °C obtidas no potencial de circuito aberto.....	98
Figura 5.38	Diagramas de Bode para a amostra bruta de fusão e envelhecidas por 480 e 960 horas em solução de NaCl com 180.000 ppm de íons Cl^- a 75 °C obtidas no potencial 0 $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$	98
Figura 5.39	Diagramas de Nyquist para as amostras brutas de fusão e envelhecidas por 480 e 960 horas em solução de NaCl com 180.000 ppm de íons Cl^- a 75 °C obtidas no potencial de circuito aberto.....	100
Figura 5.40	Diagramas de Nyquist para as amostras brutas de fusão e envelhecidas por 480 e 960 horas em solução de NaCl com 180.000 ppm de íons Cl^- a 75 °C obtidas no potencial 0 $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$	100

Figura 5.41	Variação da resistência à polarização em função do tempo de tratamento térmico obtida dos ensaios de impedância eletroquímica no potencial de circuito aberto e a $0 V_{Ag/AgCl}$	103
Figura 5.42	Curva Mott–Schottky das amostras bruta de fusão e envelhecidas por 480 e 960 horas obtidas em solução de cloreto de sódio com concentração de 180.000 ppm de íons cloreto a 75 °C.	106
Figura 5.43	Variação da densidade de doadores em função do tempo de tratamento térmico.	107
Figura 5.44	Representação esquemática dos mecanismos que envolvem o ataque localizado na superliga UNS N26455 pela presença de precipitados P na microestrutura do material. Mostrando as etapas de quebra do filme passivo, dissolução ativa localizada na interface precipitado/matriz, dissolução do precipitado P, e repassivação da liga.	110

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Letras latinas e abreviações

a	profundidade do pite
Ag/AgCl	eletrodo de prata cloreto de prata
BSE	do inglês, back-scattered electrons
C	capacitância interfacial
CCC	estrutura cúbica de corpo centrado
C_{ce}	capacitância da carga espacial
CEE	circuito elétrico equivalente
C_{ef}	capacitância efetiva
C_f	capacitância do filme
CFC	estrutura cúbica de face centrada
$C_{m/f}$	capacitância da interface metal/filme
CPE	elemento constante de fase
$CPE_{f/s}$	elemento constante de fase da interface filme/solução
CPT	do inglês, critical pitting temperature
CST	corrosão sob tensão
E	potencial
E_b	do inglês, breakdown potential
E_{bp}	potencial de banda plana

E_c	energia da banda de condução
E_{ca}	potencial de circuito aberto
E_{corr}	potencial de corrosão
ECS	eletrodo de calomelano saturado
E_{dec}	potencial de decomposição da água
EDX	espectrometria de energia dispersiva de raios X
E_f	energia da banda de valência
E_f	nível de Fermi
EIS	do inglês, electrochemical impedance spectroscopy
E_{pass}	potencial de passivação
E_{pite}	potencial de pite
E_{prot}	potencial de proteção
E_{rf}	potencial de repassivação de fresta
E_T	potencial de dissolução transpassiva
EW	peso equivalente
GS	técnica galvanostática
i	densidade de corrente no interior do pite
i_a	produto de estabilidade do pite
I_a	densidade de corrente anódica
I_{crit}	densidade de corrente crítica
I_{pass}	densidade de corrente passiva
k	constante de Boltzmann

k	taxa de crescimento do filme passivo
LRC	liga resistente à corrosão
L_{ss}	espessura do filme passivo
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MS	Mott-Shottky
n	parâmetro do elemento constante de fase
N_a	densidade de aceptores
N_d	densidade de doadores
P	fase P
PD	técnica potenciodinâmica
PDM	do inglês, point defect. model
PPC	polarização potenciodinâmica cíclica
PRE_N	número equivalente de resistência ao pite
PS	técnica potencioestática
PTFE	politetrafluoretileno
Q	parâmetro relacionado com a capacitância interfacial
R_{ce}	região de carga espacial
R_f	resistência do filme
$R_{f/s}$	resistência da interface filme/solução
$R_{m/f}$	resistência da interface metal/filme
R_p	resistência à polarização
R_s	resistência da solução

SCF	solução crítica de fresta
T	temperatura absoluta
TC	taxa de corrosão
TCF	temperatura crítica de fresta
TCP	do inglês, tetrahedral close-packed
THE	do inglês, Tsujikawa-Hisamatsu Electrochemical
TTT	diagrama tempo-temperatura-transformação
UNS	do inglês, Unifield Numbering System
ZTA	zona termicamente afetada pela solda

Letras gregas

β_A	constante de Tafel anódica
β_C	constante de Tafel catódica
χ^2	chi-quadrado
ε	constante dielétrica
ε_0	permissividade do vácuo
γ	fase gama
γ'	fase gama linha
γ''	fase gama duas linhas
ρ	densidade
τ	tempo de indução

1 INTRODUÇÃO

A busca constante por novas fontes de petróleo e gás conduz os ambientes operacionais da indústria petrolífera para condições cada vez mais severas. Poços em águas mais profundas representam um aumento de pressão e temperatura de trabalho que criam novos desafios no desenvolvimento de projetos e operações. Como consequência, a demanda pelo desenvolvimento, caracterização e seleção de materiais utilizados na indústria petrolífera aumentam simultaneamente com o aumento da profundidade destes poços.

Muitos destes desafios tecnológicos na área de materiais estão sendo enfrentados pela empresa Petrobrás e seus fornecedores devido à recente descoberta do pré-sal na costa brasileira. O pré-sal é formado por reservatórios de hidrocarbonetos com profundidade entre 6000m e 7000m. Nestas profundidades as condições ambientais são extremamente agressivas. Os materiais estão expostos a altas concentrações de íons cloreto, presença de gases corrosivos e flutuações de temperaturas devido à profundidade da água bem como temperatura do óleo. Do ponto de vista da corrosão, estas condições são severas e exigem materiais que apresentem principalmente elevada resistência à corrosão localizada como, pites e frestas.

As superligas à base de níquel (Ni) são comumente utilizadas em aplicações que necessitam resistência mecânica, resistência à oxidação, resistência à fadiga e estabilidade de fase em altas temperaturas. Além disso, a resistência à corrosão localizada em temperatura ambiente é outro requisito importante para este tipo de material. Estas características fazem das superligas à base de níquel potenciais candidatas para aplicações em ambientes agressivos, como no caso dos componentes utilizados em plataformas “offshore” da indústria petrolífera.

A liga UNS N26455 é uma liga do sistema níquel-cromo-molibdênio que é utilizada em bombas de injeção de plataformas “offshore”. Esta liga faz parte do grupo alloy C e possui baixo teor de carbono (C) e teores elevados de cromo (Cr) e molibdênio (Mo). Esta composição confere ao material elevada resistência a várias formas de corrosão. No entanto, a precipitação preferencial de fases

intermetálicas, como as topologicamente compactas (TCP – do inglês, tetrahedral close-packed), podem ocorrer dependendo da temperatura de exposição do componente em serviço. A fase P por exemplo, é rica em Cr e Mo, e sua formação pode promover o empobrecimento de elementos de liga da matriz e favorecer a corrosão localizada, e por sua vez conduzir a falha do equipamento.

Neste contexto, diante da necessidade de redução de custos de produção e de manutenção, é imprescindível estudar a corrosão destas ligas em ambientes extremamente agressivos, levando em consideração a fase intermetálica P, visto que estas superligas são projetadas para utilização em temperaturas elevadas e a precipitação desta fase é favorecida pelo aumento da temperatura.

O modelo de estabilidade de fase do sistema Ni-Cr-Mo apresentando por Turch e colaboradores [1,2] impulsionou novos estudos relacionados ao efeito da fase P nas propriedades mecânicas das ligas deste sistema, como por exemplo, o estudo recente realizado por Dymek e colaboradores [3]. Na literatura encontram-se outros trabalhos levando em consideração a formação das fases topologicamente compactas nas superligas à base de níquel e também a influência delas nas propriedades mecânicas [4–9]. No entanto, quando se trata da influência da fase P nas propriedades de corrosão, pouca informação é encontrada.

A contribuição original da presente Tese consiste no fato de que juntamente com as propriedades mecânicas, a resistência à corrosão é requisito fundamental para materiais utilizados em condições de altas temperaturas e ambientes agressivos. O conhecimento dos mecanismos de corrosão levando em consideração a presença de precipitados P em ambientes agressivos é insuficiente e devem ser compreendidos.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi estudar o efeito da presença de fases secundárias na resistência à corrosão da superliga UNS N26455 em condições ambientais extremamente agressivas.

2.1 Objetivos Específicos

- Controlar por meio de tratamentos térmicos de envelhecimento a quantidade de precipitados intermetálicos (fase P);
- Caracterizar qualitativa e quantitativamente a microestrutura do material após os diferentes tratamentos térmicos;
- Verificar a influência da concentração de fase P na resistência a corrosão localizada da superliga;
- Estudar a influência da concentração de íons cloreto, CO₂ e temperatura na resistência à corrosão localizada da liga UNS N26455;
- Caracterizar as propriedades eletrônicas do filme passivo formado nas condições supracitadas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Superligas

As superligas são ligas à base de níquel, ferro-níquel, ou cobalto geralmente usadas em temperaturas acima de 540 °C. As superligas à base de ferro-níquel são uma extensão da tecnologia dos aços inoxidáveis e são geralmente forjadas. Superligas à base de cobalto ou níquel podem ser forjadas ou fundidas, dependendo da aplicação ou composição envolvida. Entretanto, as ligas mais utilizadas são as superligas à base de níquel [10,11].

A maioria das superligas é endurecida pela formação de fases secundárias (precipitados), e o limite de temperatura para uso da liga é governado pelo metal base, volume/tipo de precipitado, ou pela rota de processamento da liga (fundida ou forjada). Em geral as ligas fundidas são utilizadas em temperaturas maiores que as ligas forjadas.

Muitas destas ligas contêm quantidades significativas de cromo, molibdênio, cobalto (Co), alumínio (Al) e titânio (Ti). Pequenas quantidades de boro (B), zircônio (Zr) e carbono são frequentemente incluídas. Outros elementos são adicionados, mas não em todas as ligas, como, rênio (Re), tungstênio (W), tântalo (Ta), rutênio (Ru) e nióbio (Nb) [12]. A Tabela 3.1 apresenta as influências dos vários elementos de liga nas propriedades mecânicas e de corrosão das superligas à base níquel.

Tabela 3.1 Influência dos elementos de liga nas superligas de níquel [10].

Efeito	Elementos
Endurecimento por solução sólida	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta, Re
Formadores de carbonetos:	
MC	W, Ta, Ti, Mo, Nb
M ₇ C ₃	Cr
M ₂₃ C ₆	Cr, Mo, W
M ₆ C	Mo, W, Nb
Formadores de γ'	Al, Ti
Resistência à oxidação	Al, Cr, Y, La, Ce, Mo
Fluência	Cr, Co, Si

3.1.1 Metalurgia Física das Superligas de Níquel

A microestrutura típica de uma superliga à base de níquel consiste de uma matriz austenítica γ (γ - fase gama) e uma variedade de fases secundárias, dentre elas carbonetos, boretos e precipitados finos. A fase gama apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e na maioria dos casos forma uma matriz contínua na superliga. É uma fase não magnética que normalmente aceita uma ampla variedade de elementos em solução sólida, como cobalto, ferro (Fe), cromo, molibdênio e tungstênio. Todas as ligas à base de níquel apresentam esta fase como matriz.

É importante destacar que o principal aspecto que confere às ligas à base de níquel excelentes propriedades em elevadas temperaturas, se dá pela boa estabilidade de fase apresentada pela estrutura austenítica CFC, seja durante ciclos térmicos ou durante longos períodos de operação [12]. A Figura 3.1 apresenta um diagrama de fase binário mostrando as transformações de fases do sistema Ni-Cr.

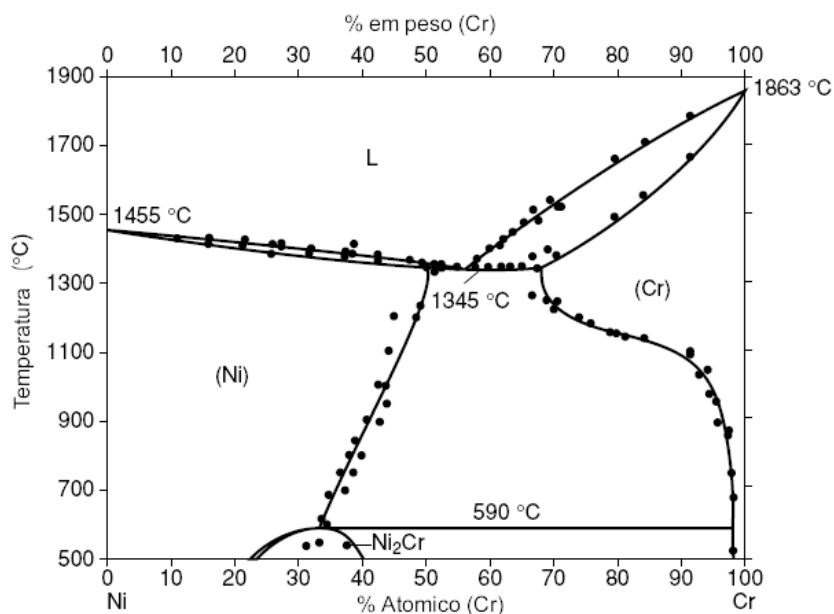


Figura 3.1 Diagrama de fase binário para o sistema Ni-Cr, mostrando os campos de estabilidade de fase em função da temperatura e composição. Adaptado de [12].

Pela Figura 3.1, observa-se uma ampla faixa de estabilidade de fase mesmo para grandes concentrações de cromo, e vale ressaltar que o cromo apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC).

Embora o níquel e o alumínio possuam a mesma estrutura cristalina, o sistema binário Ni-Al exibe outras fases sólidas além da fase austenítica CFC. As fórmulas químicas típicas destas fases são Ni_3Al , NiAl , Ni_2Al_3 , NiAl_3 e Ni_2Al_9 . A fase secundária de maior importância nas superligas à base de níquel é a fase de estequiometria Ni_3Al conhecida como gama linha (γ' - fase gama linha). Esta fase forma um precipitado normalmente coerente com a matriz austenítica e possui características que conferem às superligas à base de níquel e ferro-níquel resistência mecânica em altas temperaturas. Esta fase exibe estrutura cristalina cúbica primitiva com átomos de alumínio nos vértices do cubo e átomos de níquel nos centros das faces [10,13].

Os carbonetos também são constituintes importantes das superligas, podendo promover certo grau de endurecimento da matriz, particularmente em superligas à base de cobalto. Vários tipos de carbonetos são possíveis, dependendo da composição e processamento da liga. Alguns dos tipos mais importantes são MC , M_6C , M_{23}C_6 , e M_7C_3 , onde M representa um ou mais tipos de átomos metálicos. Os carbonetos MC são formados normalmente por reação ou precipitação da solução sólida supersaturada em altas temperaturas (aproximadamente 1038 °C). Os carbonetos M_{23}C_6 são formados pela exposição em temperaturas entre 790 °C e 860 °C, os carbonetos M_7C_3 são formados em temperaturas acima de 1000°C, enquanto que os carbonetos M_6C são geralmente formados entre 816 °C e 982 °C [10,13].

O boro pode combinar com elementos como cromo ou molibdênio para formar boretos. Os boretos são partículas duras que são observadas normalmente em contornos de grão. Os efeitos benéficos da adição de boro em pequenas quantidades (0,003 – 0,024%) em superligas convencionais foram confirmados por Zhou e Hu [14]. Algumas propriedades mecânicas em altas temperaturas são modificadas substancialmente pela adição de boro. O tempo de ruptura aumenta com a adição de boro até um valor limite de 0,024 % em peso. A dureza, a ductilidade e a tenacidade também são melhoradas nesta faixa

de concentração (0,003 – 0,024%). Enquanto que o limite de resistência é prejudicado pela adição de boro. Segundo os autores [14], estas modificações nas propriedades mecânicas é justificada pelo aumento do movimento de discordâncias nos contornos de grãos que previnem a formação de microtrincas.

3.1.2 Fases TCP

Quantidades excessivas de Cr, Mo, W e Re podem promover a precipitação de fases intermetálicas que são ricas nestes elementos. A fase resultante tem um número de características distintas: (i) alta densidade de átomos empacotados, (ii) grau não metálico com ligação direcional, e (iii) estruturas cristalinas complexas, formadas por camadas consistindo em um arranjo de hexágonos, pentágonos e triângulos. A fase P por exemplo, possui estequiometria $\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{42}\text{Ni}_{40}$, é ortorrômbica primitiva, e contém 56 átomos por célula unitária, como mostra a célula unitária apresentada na Figura 3.2 [12].

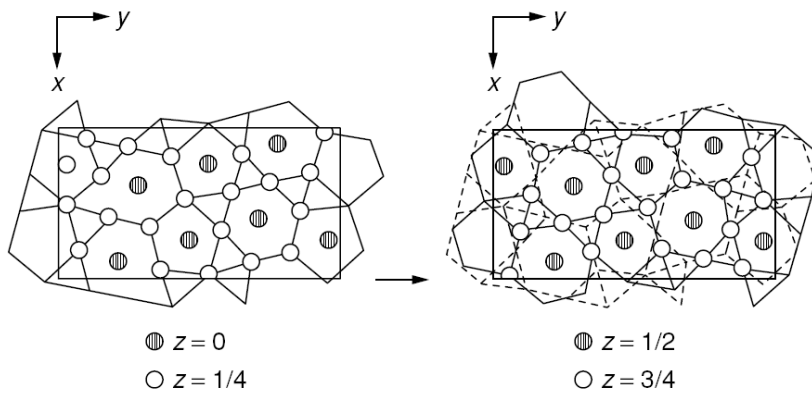


Figura 3.2 Célula unitária da fase P, mostrando suas camadas primárias e secundárias [12].

A fase μ é baseada na estequiometria ideal A_6B_7 e possui uma célula unitária romboédrica contendo 13 átomos, e exemplos incluem W_6Co_7 e Mo_6Co_7 . A fase σ é baseada na estequiometria A_2B e tem uma célula unitária contendo 30 átomos, e exemplos incluem Cr_2Ru , $\text{Cr}_{61}\text{Co}_{39}$ e $\text{Re}_{67}\text{Mo}_{33}$. A fase R, possui estequiometria $\text{Fe}_{52}\text{Mn}_{16}\text{Mo}_{32}$, e apresenta uma célula unitária romboédrica contendo 53 átomos.

Deve-se ressaltar que as fases TCP podem ter composições muito diferentes daquelas citadas aqui, e que os intervalos estequiométricos são frequentemente muito amplos [12].

3.1.3 Superligas Ni-Cr-Mo

As superligas do sistema Ni-Cr-Mo são ligas versáteis que foram desenvolvidas para resistir a uma variedade de ambientes corrosivos presentes em diversos setores industriais [15], tais como os ambientes encontrados nas indústrias de papel e celulose, óleo e gás, tratamento térmico, geração de energia, petroquímico, aeroespacial, entre outros [16].

Entre as ligas Ni-Cr-Mo, destacam-se as ligas que apresentam teores de cromo variando entre 15% e 22%. Estas ligas pertencem ao grupo de ligas conhecido como “alloy C”, que exibem excelentes resistências à corrosão, tanto em ambientes oxidantes, quanto em ambientes redutores [17]. A Tabela 3.2 apresenta as composições químicas em percentual em massa das principais ligas pertencentes à família alloy C.

Tabela 3.2 Principais ligas Ni-Cr-Mo do grupo alloy C, designação UNS (do inglês, Unifield Numbering System), e composição em percentual em massa [18].

Nome da liga	Designação UNS	Composição
Alloy 22	N06022	Ni-22Cr-13Mo-3Fe-3W
C-276	N10276	Ni-15,5Cr-16Mo-5,5Fe-4W
625	N06625	Ni-21,5Cr-9Mo-5Fe-4Nb
C-4	N06455	Ni-16Cr-16,5Mo-3Fe
CW-2M	N26455	Ni-16Cr-16Mo

A corrosão da liga alloy 22 (UNS N06022) é amplamente investigada na literatura [19–28]. A liga é utilizada na indústria nuclear como material base para a construção de contentores de resíduos nucleares [20,21,29]. O material

apresenta elevada resistência a várias formas de corrosão em uma ampla variedade de ambientes agressivos [22]. No entanto, em ambientes contendo altas concentrações de cloreto e altas temperaturas, a liga pode sofrer corrosão localizada [19].

A liga C-276 é considerada uma liga versátil que é utilizada na indústria de processos químicos devido sua satisfatória resistência à corrosão em ambientes ácidos [30]. O material também é resistente à corrosão em ambientes fortemente oxidantes, como cloreto férrico e cloreto cúprico. Outra característica da liga C-276 é a resistência à formação de precipitados em contornos de grãos na zona termicamente afetada pela solda (ZTA), conferindo ao material melhores propriedades de corrosão na condição soldada [31].

Assim como as ligas alloy 22 e C-276, a superliga 625 apresenta excelente resistência à corrosão em ambientes agressivos. Além disso, o material possui uma boa combinação de propriedades mecânicas. O nióbio presente na composição da liga forma o precipitado metaestável γ'' (Ni_3Nb), que é formado após tratamento térmico de envelhecimento e confere ao material melhorias nas propriedades mecânicas. Estas características fazem da liga 625 candidata para aplicação em diversos setores industriais que requisitam a combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão, como no caso das indústrias, química, aeroespacial e petroquímica [16].

A diferença entre a superliga C-4 e a superliga UNS N26455 está principalmente na rota de processamento, sendo a liga C-4 forjada e a liga UNS N26455 fundida. Estas ligas foram desenvolvidas com baixos teores de ferro, cobalto, e tungstênio para prevenir a precipitação da fase μ [32] que apresenta efeito prejudicial sobre a resistência à corrosão, e pode causar perda da ductilidade [33]. A precipitação da fase intermetálica P é prevista pelo sistema ternário Ni-Cr-Mo [1] e pode ser encontrada nestas ligas dependendo da temperatura e tempo de exposição em serviço [34]. A Figura 3.3 apresenta seções isotérmicas do diagrama de fase ternário Ni-Cr-Mo nas temperaturas de 300 °C, 500 °C, 620 °C e 700 °C, e a Figura 3.4 mostra o diagrama tempo-temperatura transformação (TTT) para uma liga 55,7Ni-21,1Cr-13,5Mo.

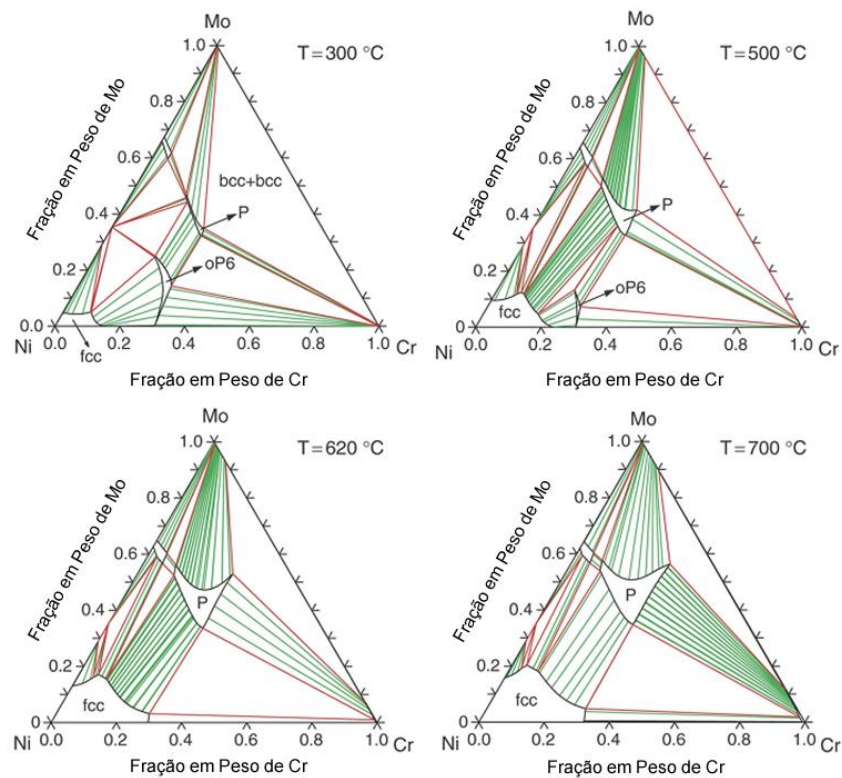


Figura 3.3 Diagrama de fases ternário para o sistema Ni-Cr-Mo em diferentes cortes isotérmicos (300, 500, 620 e 700 °C) [1].

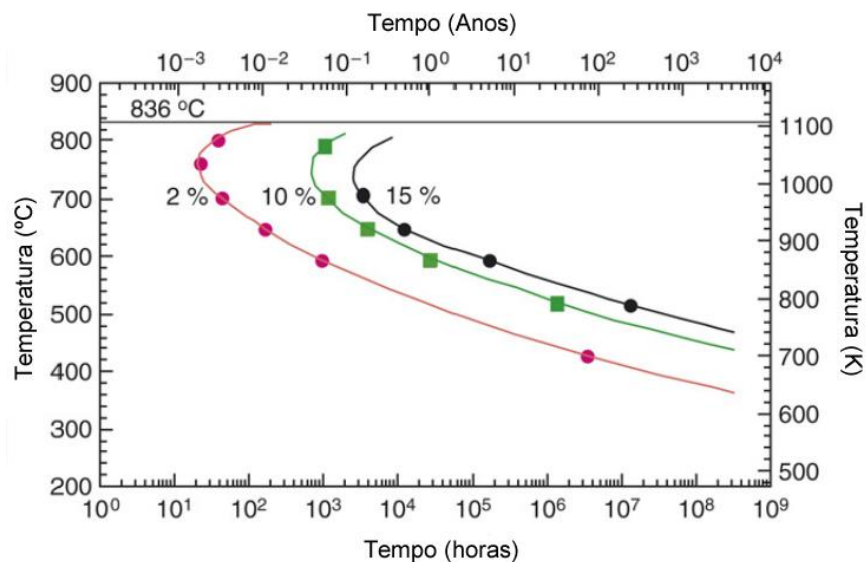


Figura 3.4 Diagrama tempo temperatura transformação da liga Ni-21,1Cr-13,5Mo para a precipitação da fase P [2].

O diagrama apresentado na Figura 3.3, mostra que o campo de estabilidade de fase do precipitado P aumenta com o aumento da temperatura,

enquanto que o diagrama da Figura 3.4 mostra que maiores concentrações de fase P são obtidas em função do aumento do tempo de envelhecimento, e a cinética de crescimento da fase P é maior em aproximadamente 750 °C.

Apesar da reconhecida resistência à corrosão das ligas do sistema Ni–Cr–Mo em diversos ambientes, a susceptibilidade de cada liga depende fortemente da sua composição, de suas características microestruturais, e do ambiente em que é exposta [19]. Em geral, as ligas são susceptíveis à corrosão com o aumento da concentração de cloretos e temperatura da solução [19,33].

3.2 Passividade e Corrosão Localizada

A formação espontânea de um filme passivo de óxido na superfície de metais e ligas é o fundamento da passividade eletroquímica, e lhes confere alta resistência à corrosão [35]. Metais ou ligas que apresentam o comportamento passivo são frequentemente utilizados em ambientes corrosivos, com o filme passivo diminuindo a taxa de dissolução do metal e reduzindo significativamente a tendência à corrosão generalizada [35,36]. Por definição clássica, um metal ou liga é considerado passivo quando resiste à corrosão em um dado ambiente, mesmo apresentando tendência termodinâmica para reagir neste meio. Metais como ferro, cromo, níquel e titânio são frequentemente associados com o fenômeno da passividade [37,38].

Em eletroquímica, a passividade é atribuída a uma rápida queda na densidade de corrente quando o metal é polarizado anodicamente [35]. A Figura 3.5 apresenta uma curva típica de polarização anódica potenciodinâmica que mostra a transição de comportamento ativo/passivo de um metal hipotético.

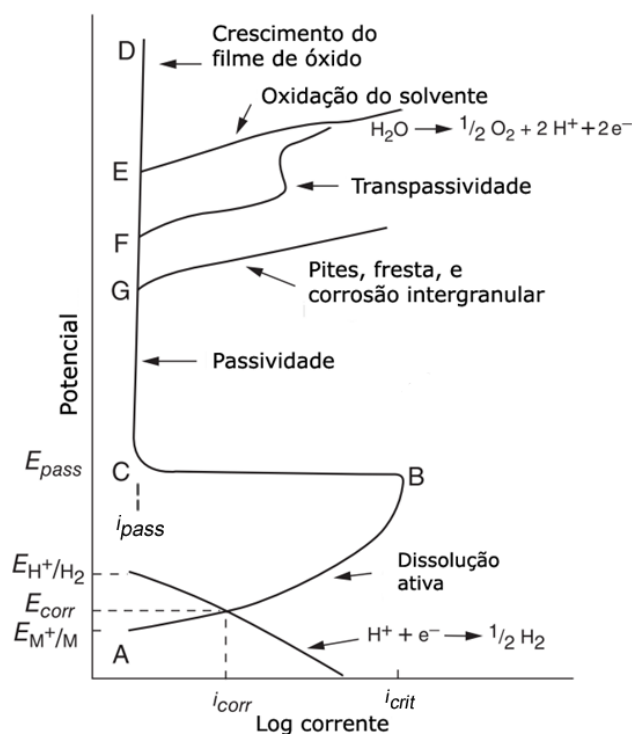


Figura 3.5 Curva de polarização anódica esquemática mostrando as possíveis variações do comportamento anódico de metais e ligas em soluções aquosas. Adaptado de [39].

O gráfico apresentado na Figura 3.5 mostra algumas regiões bem definidas da curva de polarização anódica. A região A-B representa a dissolução ativa do metal M, a região B-C mostra a transição entre o comportamento ativo e passivo do metal. O ponto B define o potencial de passivação (E_{pass}) e a densidade de corrente crítica (i_{crit}). Acima de E_{pass} , o metal torna-se passivo, e o grau de passividade é definido pela densidade de corrente passiva (i_{pass}). Na região transpassiva (ponto F), a densidade de corrente aumenta devido a dissolução do filme passivo, o potencial é alto suficiente para oxidar alguns elementos do filme tornando-os solúveis [39]. Em potenciais muito altos, ocorre a reação de decomposição da água (ponto E). Em alguns casos, a região transpassiva pode sobrepor a região de decomposição da água dependendo da composição do filme passivo e pH da solução [36].

O diagrama de Pourbaix relaciona o potencial de eletrodo com o pH da solução e fornece informações importantes sobre a estabilidade de diferentes

espécies metálicas em um determinado meio. A Figura 3.6 mostra um diagrama de Pourbaix para o cromo em água a 25 °C [40].

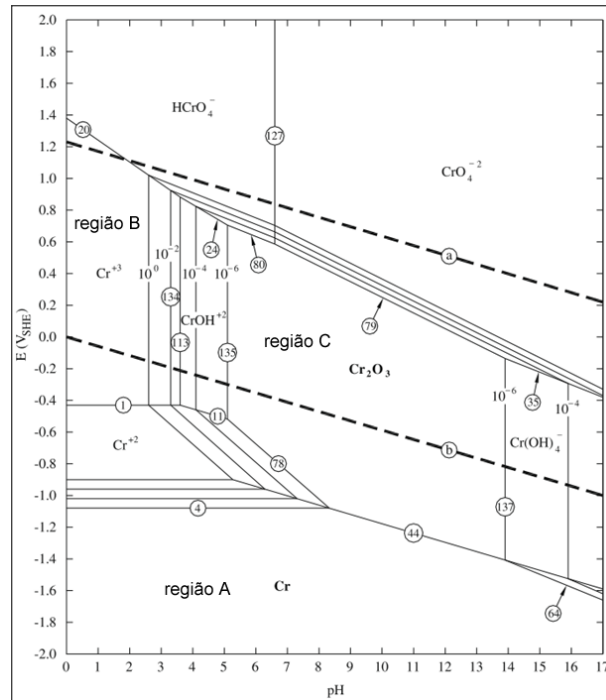


Figura 3.6 Diagrama de Pourbaix relacionando o potencial com o pH da solução para o sistema Cr-H₂O a 25 °C [40].

Na região A mostrada no diagrama, o Cr é termodinamicamente estável e imune à corrosão. A corrosão é possível na região de dissolução (região B), onde o íon Cr³⁺ solúvel é estável. Quando um metal é exposto em um ambiente onde os valores de potencial e pH estão na região de formação do óxido (região C), o metal exibe o comportamento passivo e a taxa de corrosão cai drasticamente. O diagrama de Pourbaix fornece informações termodinâmicas da estabilidade dos óxidos em função do potencial e pH da solução, no entanto, não prevê informações cinéticas da formação do filme, como a taxa de dissolução por exemplo [35,36].

Os metais que apresentam comportamento passivo normalmente exibem resistência à corrosão generalizada, no entanto, são susceptíveis à corrosão localizada como corrosão por frestas e por pites. A corrosão localizada ocorre

pela ruptura do filme passivo em locais específicos da superfície do metal resultando em um ataque localizado acelerado [35,41].

Na curva de polarização anódica (Figura 3.5), a quebra do filme passivo é registrada por um aumento acentuado na densidade de corrente. Quando este aumento ocorre em potenciais mais baixos (potenciais mais ativos), sendo a causa provável a estabilização da corrosão localizada (ponto G da Figura 3.5). Este potencial é conhecido por potencial de quebra (E_b – do inglês, breakdown potential). Por outro lado, a dissolução transpassiva também é marcada por um aumento na densidade de corrente, no entanto, esse aumento normalmente ocorre em potenciais mais elevados (ponto F da Figura 3.5) [36].

3.2.1 Corrosão por Pites

A corrosão por pite é definida por um ataque altamente localizado em metais que apresentam o comportamento passivo, tais como os aços inoxidáveis, as ligas de alumínio, e as ligas de níquel. Este ataque é caracterizado pela dissolução acelerada do metal devido à quebra do filme passivo na sua superfície [42,43].

Frankel, G. S. [43], destaca três estágios na formação do pite: (1) a quebra do filme passivo; (2) a formação de pites metaestáveis; e (3) o crescimento de pites estáveis. A quebra do filme passivo é provavelmente um dos aspectos menos compreendidos na corrosão por pite. Uma das teorias aceitas envolvem mecanismos de penetração de íons agressivos, geração de defeitos pontuais, e transporte de cargas através do filme passivo, conhecido como PDM (PDM – do inglês, point defect model). A Figura 3.7 mostra uma ilustração esquemática dos processos que conduzem ao rompimento do filme passivo de acordo com o modelo PDM.

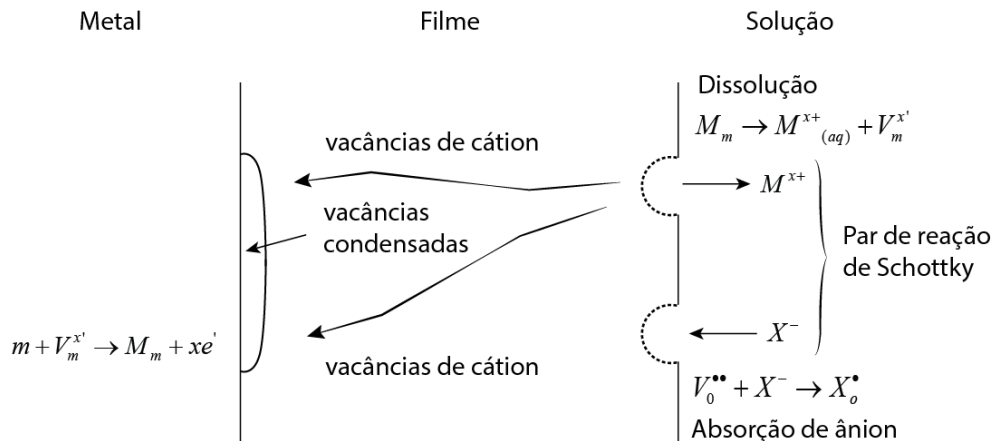


Figura 3.7 Representação esquemática mostrando as reações que envolvem a ruptura do filme passivo conforme o modelo PDM. Adaptado de [41].

De acordo com o modelo PDM [41], a incorporação de íons no filme se dá por meio de um par de reações de Schottky ocorrendo na interface filme/solução, conforme indicam as equações (3.1) e (3.2):



onde:

M_m representa um cátion metálico na rede do óxido;

M^{x+} é um cátion dissolvido na solução;

$V_m^{x'}$ é uma vacância de cátion;

V_o^{**} é uma vacância de ânion;

X^- é um íon agressivo (normalmente cloretos);

X_o^* é a concentração de ânion absorvido no filme.

As vacâncias de cátions formadas pelas reações de Schottky são consumidas na interface metal/filme pela reação (3.3):



onde:

m representa um átomo metálico da superfície do metal;

xe' representa uma carga negativa efetiva.

Em regiões do filme onde a difusão de vacâncias de cátions é favorecida, como nos contornos de grão e contornos de fase, a taxa de formação de vacâncias de cátions pode ser maior que a taxa de aniquilação promovida pela reação de oxidação na interface metal/óxido. Assim, a quebra do filme passivo deve ocorrer nestas regiões devido ao acúmulo de vacâncias de cátions. A condensação de vacâncias de cátions na interface metal/óxido pode provocar o desprendimento localizado do filme, e se progredir até atingir um valor crítico, provocará a quebra do filme passivo.

Existem dois fatores principais que influenciam a adsorção de íons cloreto na superfície do filme passivo; o efeito dos contornos de grãos, que são regiões de alta energia armazenada e que podem facilitar a reatividade química com os íons da solução; e o efeito de afinidade química entre os íons Cl^- e alguns elementos químicos presentes no filme [44].

Marcus, P. e colaboradores [45], sugeriram um modelo para a quebra do filme passivo levando em consideração a redução de espessura do filme provocada pela adsorção de íons cloreto na superfície do óxido. Segundo os autores, quando íons Cl^- estão adsorvidos na superfície do óxido (regiões de defeito), os compostos superficiais $M-Cl^-$ são fracamente ligados ao óxido, assim, a energia de ativação para a dissolução desses compostos é reduzida. Como consequência, a taxa de dissolução localizada é aumentada, e o crescimento do filme é comprometido. Após a dissolução localizada do filme, os íons Cl^- competem com as hidroxilas pela adsorção na superfície do metal. O pite irá nuclear se o potencial para manter o suprimento de Cl^- na superfície do metal for alto suficiente (atingir um valor crítico) para impedir a repassivação do pite formado. A Figura 3.8 mostra o mecanismo de quebra do filme passivo baseado neste modelo, onde Me é o substrato metálico, Ox é o filme de óxido e El o eletrólito.

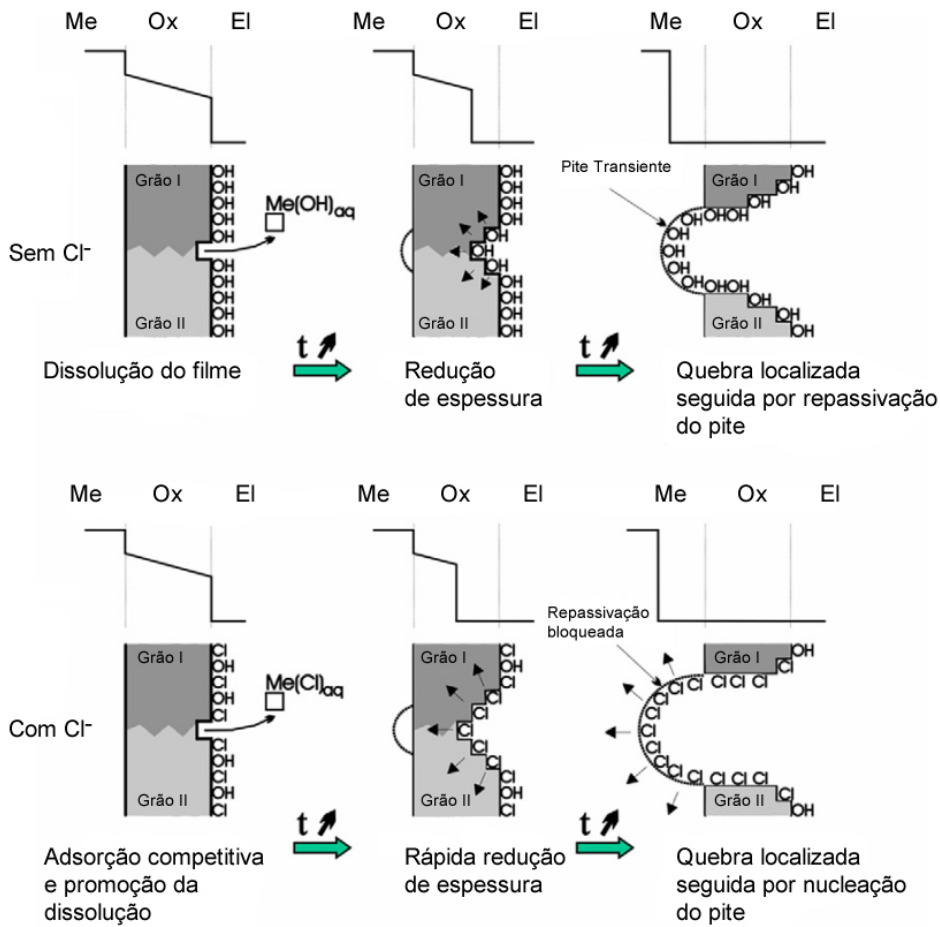


Figura 3.8 Mecanismo de quebra do filme passivo ocorrendo nas interfaces metal/óxido (Me/Ox) e óxido/eletrólito (Ox/EI), mostrando o efeito dos íons Cl^- . Adaptado de [45].

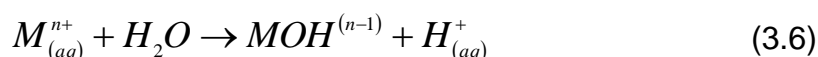
O pite é um processo autocatalítico, e uma vez que um pite é formado, o ambiente criado em seu interior favorece seu crescimento [35,43]. O processo autocatalítico é caracterizado pela separação das reações catódicas e anódicas que evoluem o processo de corrosão. A reação de dissolução anódica (3.4) ocorre no interior do pite,



e é caracterizada pela dissolução do metal e geração de elétrons. Os elétrons liberados são consumidos na superfície adjacente ao pite pela reação catódica (3.5).



O interior do pite torna-se enriquecido em cátions metálicos provocando a migração de íons (principalmente Cl^-) para o interior do pite para manter a neutralidade de carga. O pH no interior do pite então é reduzido pela hidrólise do cátion (3.6), e pela ausência de reação catódica no interior do pite.



Assim, a dissolução do metal no interior do pite é acelerada devido ao aumento da concentração de H^+ que implica na diminuição do pH local da solução [35]. A Figura 3.9 mostra um diagrama esquemático dos processos que envolvem a corrosão por pite para o ferro.

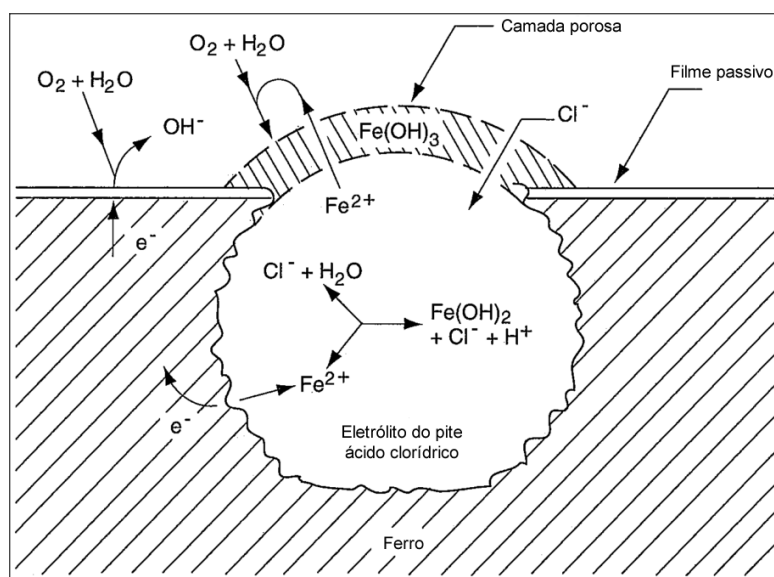


Figura 3.9 Processo autocatalítico ocorrendo em uma corrosão por pite, mostrando a dissolução do metal ocorrendo no interior do pite, a redução de oxigênio ocorrendo nas superfícies adjacentes, e a migração de cloretos para o interior do pite formando um eletrólito ácido. Adaptado de [36].

O efeito da concentração de íons cloretos, pH e temperatura da solução na corrosão localizada estão bem estabelecidos na literatura [46–48]. A teoria da

acidificação é baseada na reação de hidrólise do metal (equação 3.6), e afirma que existe um grau mínimo de acidificação necessário para manter o pite estável [46]. Sato e colaboradores [47] estabeleceram uma relação entre a concentração de íons no interior do pite com o tamanho do pite. Segundo os autores, pites estáveis são obtidos quando a concentração de íons no interior do pite excede um valor crítico, abaixo deste valor, os pites são instáveis e serão repassivados.

A temperatura da solução também é um fator crítico na corrosão por pites. Em baixas temperaturas, altos potenciais de quebra do filme passivo são observados, que correspondem à dissolução transpassiva do filme. Acima de um valor crítico de temperatura (CPT – do inglês, critical pitting temperature), a corrosão por pite ocorre em uma faixa de potencial abaixo do potencial transpassivo [43]. A temperatura crítica de pite também é afetada pela concentração de íons cloreto na solução, diminuindo com o aumento de Cl^- [48].

Outro fator que afeta a resistência à corrosão por pites em metais e ligas são as características microestruturais do material, como defeitos superficiais [36], partículas de segunda fase e inclusões [49]. Foi atribuído como causa principal da corrosão por pite dos aços inoxidáveis a presença de inclusões de sulfetos (principalmente MnS) na microestrutura do material [49]. A formação de partículas de segunda fase geralmente é prejudicial na corrosão por pites devido a segregação de elementos de liga nas regiões adjacentes ao precipitado. Estas regiões são susceptíveis à alta taxa de dissolução e atuam como “gatilho” para o início da corrosão localizada.

3.2.2 Pites Metaestáveis

Os pites metaestáveis são comumente relacionados com a formação de pites e frestas estáveis [43,50]. Em testes potencioestáticos realizados abaixo do potencial de pite, picos de corrente transientes característicos podem ser observados. A corrente transiente está relacionada com a formação e repassivação de pites [51]. A Figura 3.10 mostra um exemplo de corrente transiente ocorrendo em um teste potencioestático realizado em aços inoxidáveis.

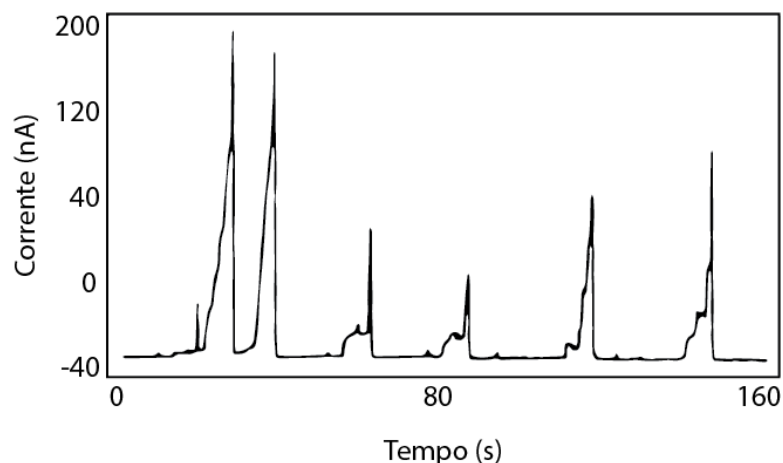


Figura 3.10 Corrente transiente ocorrendo pela formação de pites metaestáveis em um aço inoxidável 304 em solução 1M Cl⁻. Adaptado de [50].

Acredita-se que os pites metaestáveis possuam uma camada porosa de metal ou de produto de corrosão que dificulta o transporte de íons entre o interior do pite e a solução, mas que ainda permite o desenvolvimento de um ambiente agressivo no interior do pite. Quando ocorre a ruptura da camada porosa, o eletrólito do pite torna-se diluído, causando a repassivação do pite [43,50]. De acordo com Frankel e colaboradores [43], um pite estável é formado quando a camada porosa que envolve o pite metaestável permanece íntegra por tempo suficiente que permita a formação de um filme de sal no interior do pite. Pistorius e Burstein [50] sugeriram um critério que define a estabilidade do pite considerando o produto entre a profundidade do pite (a) e a densidade de corrente no interior do mesmo (i). O produto (ia) foi chamado pelos autores de “produto de estabilidade do pite”. Quando (ia) atinge um valor crítico o pite se torna estável, no caso do aço inoxidável 304 o valor crítico de (ia) é de 0,3 A/m [50]. Neste contexto, a presença de pites metaestáveis é considerada necessária, mas não uma condição suficiente para a formação de um pite estável, visto que o tamanho do pite, a corrente no seu interior, a presença de uma camada porosa, e a precipitação de filmes de sal também são necessários para a estabilidade do pite [52].

Pites metaestáveis tendem a nuclear em regiões específicas da superfície da liga, como inclusões ou áreas empobrecidas em soluto. Inclusões de MnS em aços inoxidáveis são eletroquimicamente mais ativas comparadas com a matriz,

na presença de íons cloreto estas inclusões atuam como sítios de nucleação de pites. Outro efeito da presença de inclusões de MnS em aços inoxidáveis está relacionada com a substituição do Mn por Cr no sulfeto. Assim na região de interface entre a inclusão e a matriz existe uma região empobrecida em cromo que é favorável à nucleação de pites [49].

A temperatura também afeta a formação de pites metaestáveis, como mostra a Figura 3.11 [53], onde se nota que a amplitude da corrente transiente (pite metaestável) aumenta com o aumento da temperatura, e o número de ocorrência aumenta de 23 °C para 50 °C e diminui de 50 °C para 80 °C. Segundo Ezuber [53], a redução da quantidade de picos de corrente com o aumento da temperatura está relacionada com um menor número de eventos de repassivação ocorrendo antes da quebra irreversível do filme passivo.

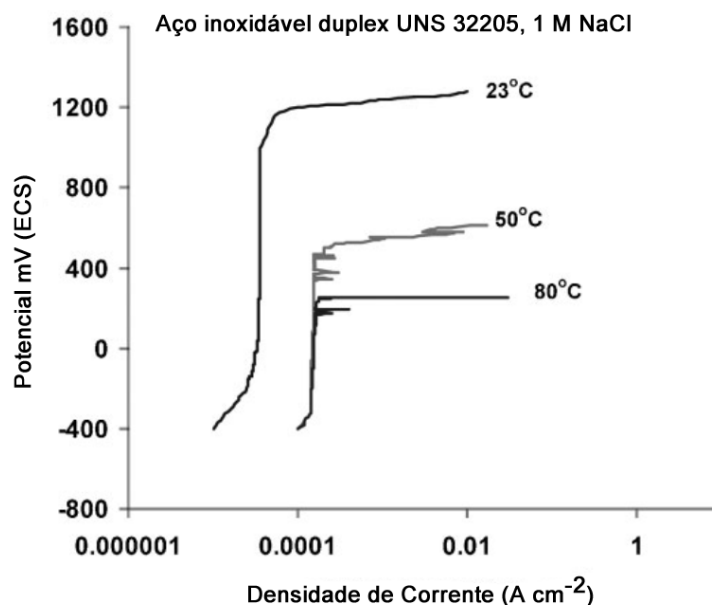


Figura 3.11 Curvas de polarização anódicas para o aço inoxidável UNS 32205 em 1M NaCl a 25, 50 e 80 °C, mostrando o efeito da temperatura da solução no potencial de pite e nucleação de pites metaestáveis. Adaptado de [53].

Laycock e colaboradores [54] demonstraram que existe uma correlação estreita entre o aumento da taxa de formação de pites metaestáveis e o início da corrosão por frestas. Em temperaturas próximas à temperatura crítica de fresta

(TCF) o número de pites metaestáveis aumenta significativamente. Para os autores, esta correlação indica que a corrosão por frestas é iniciada pela formação de pites metaestáveis.

3.2.3 Corrosão por Frestas

Os mecanismos que envolvem a corrosão por frestas são muito semelhantes aos da corrosão por pites [42]. Oldfield e Sutton destacam quatro estágios envolvendo a corrosão por frestas [55]. (1) Diminuição de oxigênio na solução da fresta, (2), redução do pH e aumento da concentração de cloretos no interior da fresta, (3) quebra do filme passivo, e (4) propagação da corrosão. A reação catódica ocorre fora da região de fresta e a reação anódica ocorre no interior da fresta, configurando uma separação espacial entre as duas reações. Uma redução do pH ocorre no interior da fresta devido a hidrólise do metal, e com o aumento da concentração de cátions dentro da fresta, íons Cl^- são atraídos da solução. Este ambiente ácido agressivo formado dentro da fresta provoca a quebra do filme passivo e conduz à uma rápida dissolução localizada do metal.

Os parâmetros de maior importância que influenciam a corrosão por frestas estão associados com as características da liga e da solução, e também com a geometria da fresta [55]. A Figura 3.12 sumariza os fatores que influenciam a corrosão por frestas.

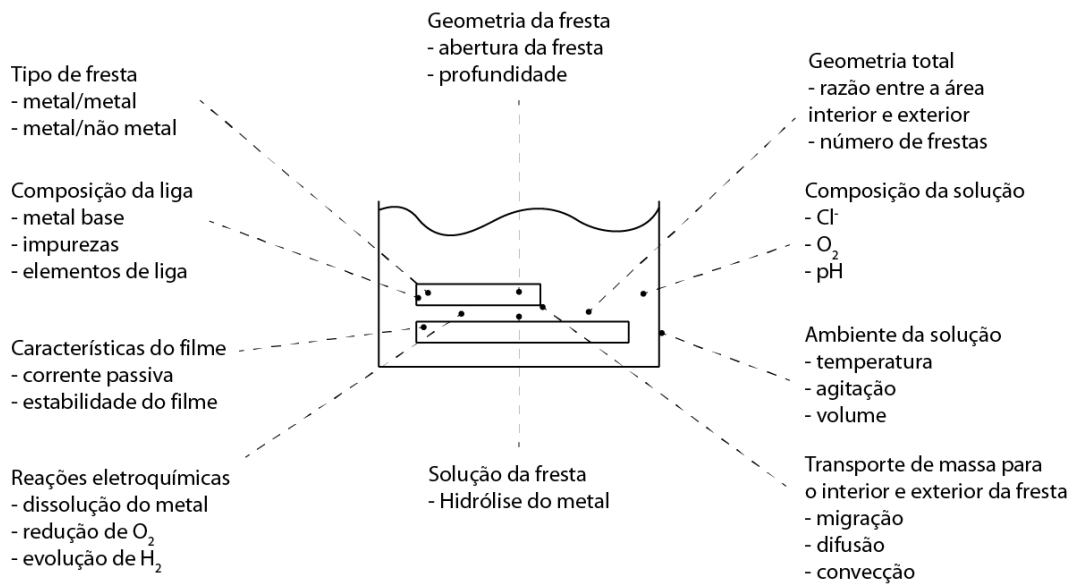


Figura 3.12 Representação ilustrativa de uma fresta, mostrando os fatores que influenciam a corrosão por fresta. Adaptado de [55].

A principal diferença entre corrosão por pite e corrosão por fresta está relacionada com fatores geométricos provenientes do projeto do equipamento. A formação de frestas requer uma geometria pré-existente que atue como sítio de nucleação e que mantenha o eletrólito agressivo na região da fresta, como junções, parafusos, superfícies irregulares, revestimentos superficiais mal aderidos, entre outros [56]. Hu e colaboradores [57], estudaram a corrosão por frestas de aços inoxidáveis em solução 3,5% NaCl e verificaram que fatores como a dimensão da abertura da fresta influenciam a ocorrência e o desenvolvimento das mesmas. Com o aumento da abertura da fresta, o efeito de estagnação da solução é reduzido, e o volume de eletrólito no interior da fresta aumenta, e conseqüentemente o processo de acidificação necessita de um tempo maior para iniciar a corrosão.

Um modelo que relaciona a redução do pH dentro da fresta em função do tempo foi proposto por Oldfield e Sutton [55]. O modelo prevê a redução do pH com o tempo até o pH atingir um valor crítico devido a uma limitação do transporte de massa entre o interior e o exterior da fresta, ou quando o pH no interior da fresta provoca a quebra do filme passivo. O valor de pH crítico foi chamado de solução crítica de fresta (SCF) e é considerado uma característica

importante na determinação da resistência à corrosão por frestas de metais e ligas.

3.3 Corrosão Localizada nas Ligas de Níquel

3.3.1 Repassivação das Ligas de Níquel

Os potenciais de repassivação de pites e de frestas (E_{prot} e E_{rf}) são frequentemente utilizados para caracterizar a suscetibilidade à corrosão localizada de ligas resistentes à corrosão. A técnica eletroquímica polarização potenciodinâmica cíclica (PPC) normatizada pela norma ASTM G61 [58] é amplamente empregada na determinação dos potenciais de repassivação. Os resultados são representados em curvas E versus $\log i$. A Figura 3.13 apresenta uma curva PPC esquemática que mostra as direções de varredura, os potenciais de repassivação (E_{prot} e E_{rf}), e os potenciais de rompimento do filme passivo (E_{pite} e E_b).

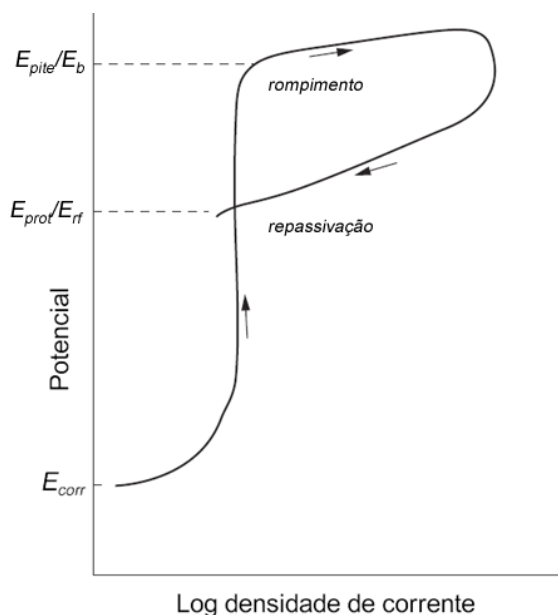


Figura 3.13 Curva de polarização potenciodinâmica cíclica esquemática mostrando o potencial E_{pite}/E_b e o potencial E_{prot}/E_{rf} . Adaptado de [39].

Nos ensaios PPC utilizando eletrodos de trabalho com formadores de frestas, determina-se o potencial de repassivação de fresta (E_{rf}), que seria equivalente ao potencial de proteção (E_{prot}) da corrosão por pite [23,42]. Da mesma maneira, o potencial de pite (E_{pite}) é referido à corrosão por pites, e o potencial de quebra (E_b) é normalmente relacionado à corrosão por frestas. Pela Figura 3.13, no potencial E_{pite}/E_b ocorre um aumento acentuado na densidade de corrente anódica devido à quebra do filme passivo e acima deste potencial pode ocorrer a nucleação de novos pites ou frestas. No potencial E_{prot}/E_{rf} ocorre a repassivação dos sítios de corrosão localizada formados, abaixo deste potencial os pites ou frestas desenvolvidas param de crescer. Para potenciais entre E_{prot}/E_{rf} e E_{pite}/E_b nenhum pite ou fresta é formado, no entanto, os pites ou frestas existentes podem crescer neste intervalo de potencial [39].

O potencial de repassivação e o potencial de corrosão (E_{corr}) também são utilizados como parâmetros para avaliar a tendência à corrosão localizada do material. Quando o potencial de corrosão do metal é mais nobre que o potencial de repassivação, a corrosão localizada deverá ocorrer, por outro lado, se o potencial de corrosão é mais ativo que o potencial de repassivação, a tendência à corrosão localizada é reduzida [59].

As ligas de níquel apresentam elevada resistência à corrosão localizada e muitas vezes o ambiente estudado não é agressivo o suficiente para obter os valores de E_{rf} pelo método de polarização potenciodinâmica cíclica. Assim, técnicas mais recentes foram elaboradas para determinação do potencial de repassivação de ligas resistentes à corrosão, como a técnica eletroquímica THE (THE – do inglês, Tsujikawa-Hisamatsu Electrochemical).

A técnica THE é uma combinação das técnicas, potenciodinâmica, galvanostática, e potencioestática (PD-GS-PS). O método envolve uma polarização potenciodinâmica inicial para começar a corrosão por fresta (etapa I), uma segunda etapa galvanostática que mantém a amostra em corrente constante por um período de tempo para crescer a fresta formada (etapa II), e uma terceira etapa realizada com vários tratamentos potencioestáticos sucessivos (decrecentes) até a repassivação da fresta (etapa III). A técnica THE apresenta valores mais refinados de E_{rf} comparados aos obtidos pelo método de

polarização cíclica, no entanto, o tempo necessário para realização do método é bem superior [60]. O procedimento de utilização da técnica THE é discutido com detalhes no capítulo 4.

Um estudo da corrosão por frestas em ligas do sistema Ni-Cr-Mo utilizando o método THE foi realizado por Evans e colaboradores [19,61], que estudaram o potencial de repassivação da liga alloy 22 em solução com diferentes concentrações de Cl⁻ e diferentes temperaturas. Os dados obtidos por THE foram comparados com os da técnica PPC. A liga apresentou maior susceptibilidade à corrosão por frestas com o aumento da concentração de cloretos e com o aumento da temperatura de exposição. No entanto, o que chamou atenção no trabalho foi a excelente concordância entres os resultados de potencial de repassivação obtidos por THE e por PPC. A Figura 3.14 apresenta estes resultados para a liga alloy 22 submetida a 5M CaCl₂ a 90 °C.

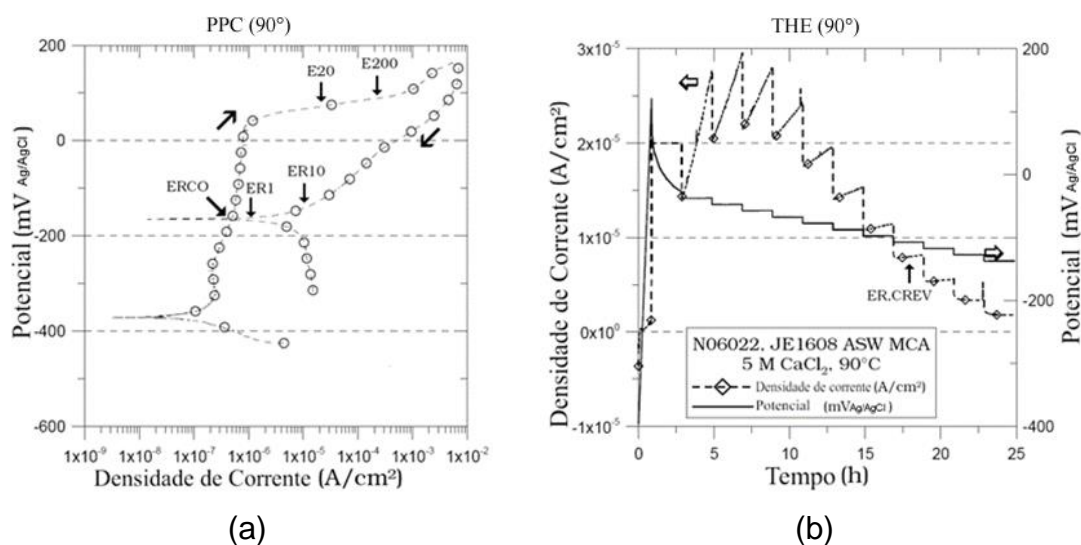


Figura 3.14 (a) Curva de polarização potenciodinâmica cíclica para a liga alloy 22 em 5M CaCl₂ a 90°C, e (b) resultados do teste THE da liga alloy 22 em 5M CaCl₂ a 90 °C (b). Adaptado de [61].

Conforme mostra a Figura 3.14, o valor do potencial de repassivação encontrado nestas condições de ensaio para ambas as técnicas foi na ordem de -180 mV_{Ag/AgCl}. O resultado obtido por Evans e colaboradores demonstra a viabilidade da utilização da técnica THE em situações em que o método de

polarização potenciodinâmica cíclica é inviável, como no caso em que o sistema estudado não seja agressivo o suficiente ou a liga é muito resistente para nucleação de frestas antes da dissolução transpassiva do filme.

Outros métodos recentes ainda não normatizados estão sendo utilizados por alguns autores para determinar o potencial de repassivação de frestas [23,29,59,62], como o método PD-GS-PD (potenciodinâmico-galvanostático-potenciodinâmico) proposto por Mishra e Frankel [23]. A técnica PD-GS-PD é uma variação do método THE, onde a etapa potencioestática (terceira etapa) foi substituída por uma etapa potenciodinâmica. Segundo os autores, os potenciais de repassivação obtidos pelo método PD-GS-PD são mais reprodutíveis e a técnica apresenta menor tempo de execução.

Ortíz e colaboradores [59], estudaram o potencial de repassivação de fresta da liga alloy 22 em soluções de cloreto de sódio a 90 °C, e compararam as técnicas, potencioestática, THE, e PD-GS-PD. A Tabela 3.3 sumariza suas observações sobre as diferenças de cada técnica.

Tabela 3.3 Técnicas eletroquímicas usadas para o estudo da corrosão por frestas e determinação do potencial de repassivação. Adaptado de [59].

Técnica	Parâmetro Obtido	Significado	Tempo de Ensaio	Norma
Potencioestática	Potencial de proteção para a estabilização da corrosão por fresta	Potencial limite para a estabilização da corrosão por fresta	24 h (muitos ensaios são necessários)	Não normatizado
THE	Potencial de proteção para a propagação da corrosão por fresta	Potencial de repassivação de fresta	~24 h	ASTM G192
PD-GS-PD	Potencial crítico	Potencial de repassivação de fresta	~4 h	Não normatizado

Pela Tabela 3.3, nota-se que dentre as técnicas disponíveis para determinação do potencial de repassivação de ligas com elevada resistência à

corrosão localizada, as técnicas THE e PD-GS-PD são as mais atrativas, a primeira por apresentar resultados refinados de E_{rf} e ser normatizada, e a segunda por apresentar tempos de ensaios inferiores, comparados aos das demais técnicas.

3.3.2 Efeito dos Elementos de Liga

O níquel é um elemento base ideal por apresentar resistência à corrosão moderada, e por manter a estrutura cristalina CFC íntegra, mesmo quando ligado com quantidades significativas de outros elementos, como cobre, molibdênio, cromo, ferro e tungstênio. Algumas propriedades inerentes ao níquel são transmitidas às suas ligas, como resistência à corrosão sob tensão e resistência em meios ácidos [63,64].

A maioria das ligas de níquel são mais resistentes à corrosão quando comparadas aos aços inoxidáveis, apresentando maior resistência à corrosão sob tensão, maior resistência à corrosão localizada e excelente resistência à corrosão em ambientes oxidantes e redutores. O níquel puro também é conhecido por possuir excelente resistência à corrosão em soluções cáusticas [65]. A principal desvantagem do uso de ligas de níquel em relação aos aços inoxidáveis está no custo do material. Em algumas ligas, adições de Fe são feitas para reduzir o conteúdo de níquel e diminuir o custo da liga, mas não contribui para a melhoria das propriedades de corrosão.

Alguns estudos sobre o efeito do Cr na passividade de ligas à base de níquel foram realizados [66,67]. O cromo puro apresenta comportamento frágil, mas quando ligado com outros metais, é conhecido por sua capacidade em aumentar o efeito passivo da liga. Os aços inoxidáveis comerciais e as ligas à base de níquel devem sua resistência à corrosão pela adição de cromo na composição [36]. A contribuição do cromo no filme passivo em ligas do sistema Ni-Cr-Mo ocorre pela formação de um filme de óxido na superfície do metal composto principalmente por Cr_2O_3 [66,68]. A constituição da camada de óxido pode variar dependendo da concentração de cromo na liga. Para grandes

concentrações de Cr, o óxido apresenta uma camada interna rica em Cr e uma camada externa rica em Cr e Mo [67].

Hayes e colaboradores [66] afirmam que o aumento do conteúdo de Cr acima de um valor crítico de 11% em peso fornece um efeito significativo na melhoria da resistência à corrosão. Lloyd e colaboradores [67] destacam que densidades de correntes de dissolução muito baixas são observadas em ligas com teor de Cr maior que 20% em peso. É importante destacar que uma adição exagerada de Cr na liga pode promover a formação de partículas de segunda fase que podem ser prejudiciais ao comportamento mecânico e de corrosão das ligas [69].

O efeito do molibdênio na passivação de metais e ligas não foi completamente estabelecido [67]. O Mo puro quando submetido em ambientes ácidos apresenta dissolução ativa acelerada, e não apresenta um comportamento passivo definido. A Figura 3.15 mostra curvas de polarização anódica potenciodinâmicas para o Mo puro, Ni puro, e liga UNS N26455 em 0,5 M H₂SO₄.

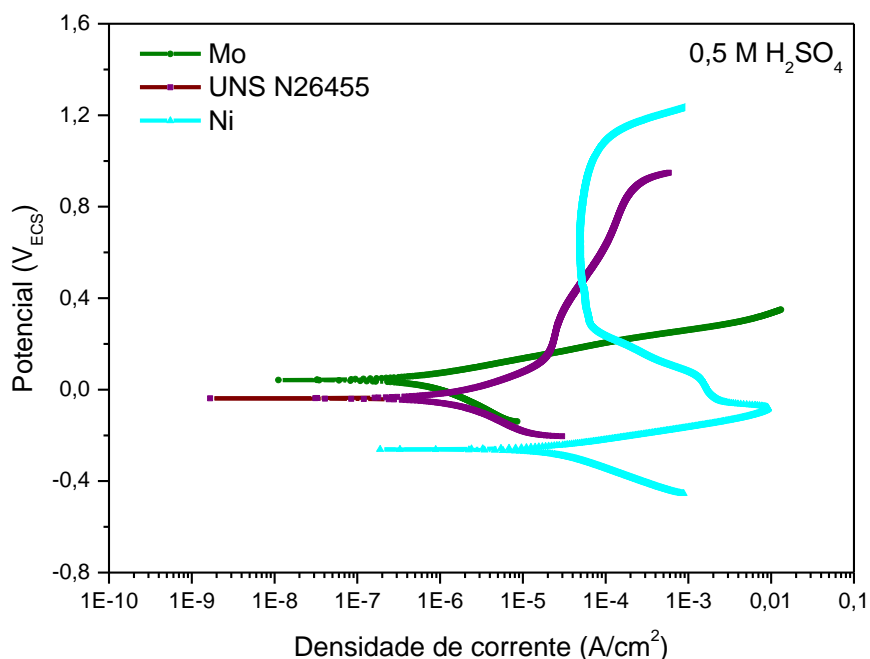


Figura 3.15 Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para o Mo puro, Ni puro, e liga UNS N26455 em 0,5 M H₂SO₄ [70].

Pela Figura 3.15, nota-se que o Mo puro em 0,5 M H₂SO₄ apresenta o potencial de corrosão mais nobre entre as curvas, mas não exibe o comportamento passivo característico. O Ni apresenta uma região passiva bem definida, enquanto que para a liga UNS N26455 o comportamento anódico é intermediário, ou seja, não apresenta uma transição ativo/passivo como o caso do níquel e não sofre uma dissolução ativa tão pronunciada quanto o molibdênio. Estes resultados sugerem que o efeito do Mo na passivação das ligas Ni-Cr-Mo em ambientes ácidos não está relacionado com a formação de um filme de óxido de molibdênio na superfície do material. Foi demonstrado que adições de Mo em ligas Fe-Cr acelera a dissolução das regiões passiva e transpassiva em soluções ácidas (1 M H₂SO₄) [71]. Este efeito foi relacionado com a incorporação do Mo no filme passivo que modifica a estequiometria do óxido Cr₂O₃ e aumenta a condutividade eletrônica do filme. Para ligas Ni-Cr-Mo também foi observado um aumento na dissolução transpassiva em soluções ácidas com o aumento do teor de Mo na liga [72].

O diagrama de Pourbaix apresentado na Figura 3.16 para o Mo a 25 °C, mostra que em potenciais na faixa da região passiva apresentada pela liga UNS N26455, apenas espécies compostas por Mo⁶⁺ podem ser formadas, como o molibdato MoO₄²⁻ e o óxido MoO₃. O molibdênio no estado de oxidação Mo⁴⁺ pode ser formado em uma faixa de estabilidade estreita, e pode ser encontrado na forma de MoO₂ apenas em condições de pH-potencial específicas, como no interior de pites ou frestas [73]. Alguns autores sugerem que a presença de molibdatos (provavelmente na forma MoO₄²⁻) incorporados ao filme passivo provê um efeito benéfico na resistência à corrosão localizada. O MoO₄²⁻ fornece ao óxido um caráter seletivo de cátions que inibe a incorporação de íons Cl⁻ no filme passivo prevenindo a quebra do filme e início do ataque localizado [67,74].

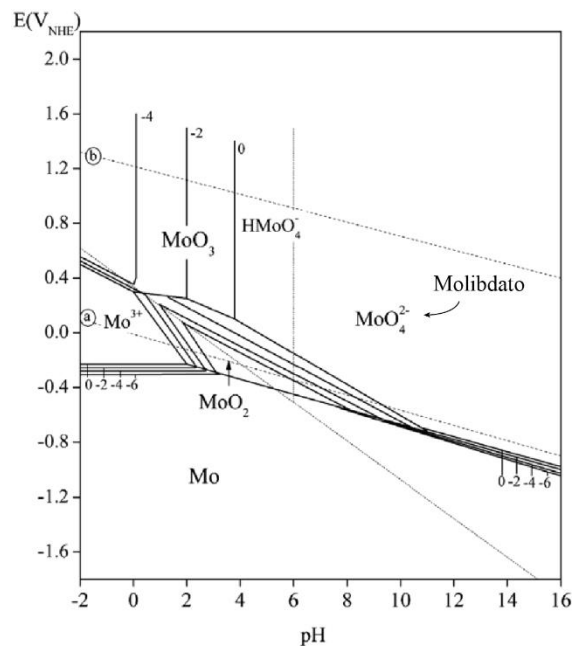
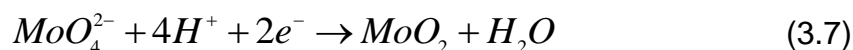


Figura 3.16 Diagrama de equilíbrio pH-potencial (diagrama de Pourbaix) para o molibdênio a 25 °C. Adaptado de [75].

Lloyd e colaboradores [67] avaliaram o efeito da adição de Cr, Mo e W no filme passivo de ligas do sistema Ni-Cr-Mo. Segundo os autores, o cromo tem papel chave na formação do filme passivo para potenciais em que o cátion Cr^{3+} é estável (abaixo de 500 mV_{Ag/AgCl}). No entanto, para potenciais onde ocorre a oxidação do Cr^{3+} para Cr^{6+} , a presença do molibdênio e do tungstênio em regiões externas da camada de óxido é fundamental para manter a densidade de corrente passiva em níveis mais baixos.

Hayes e colaboradores [66] estudaram quatro superligas à base de níquel contendo diferentes concentrações de Cr e Mo e avaliaram a influência destes elementos no comportamento de corrosão em ambientes contendo cloreto. Os resultados obtidos pelos autores indicaram que o comportamento passivo das superligas à base de níquel é controlado principalmente pela presença de cromo, que forma um filme protetor composto por Cr_2O_3 , enquanto que o molibdênio tem um papel importante na repassivação do pite formado. O comportamento de inibição para formação de pites apresentado pelo molibdênio foi atribuído à formação de um óxido de molibdênio (MoO_2) que bloqueia a propagação do pite, como também a difusão de espécies para dentro ou fora do pite. Segundo os

autores, quando o pite é formado, o pH no seu interior é reduzido, fazendo com que o molibdato MoO_4^{2-} se torne termodinamicamente instável, e assim o óxido MoO_2 pode ser formado conforme a seguinte reação (3.7):



O óxido de molibdênio também modifica o pH local da solução pelo consumo de H^+ do meio, e desta forma aumenta o pH do eletrólito na região do pite.

O efeito do molibdênio e do cromo em superligas de níquel também foi estudado em sistemas ácidos expostos a altas temperaturas e alta pressão (HCl pH 2, 300 – 425 °C, 24,1 MPa). Para Kim e colaboradores [76] o cromo e o molibdênio melhoram a resistência à corrosão nestas condições. No entanto o molibdênio sem a presença do cromo não fornece resistência à corrosão apropriada. A Figura 3.17 apresenta um gráfico que relaciona a taxa de crescimento do óxido em função da concentração de cromo na liga.

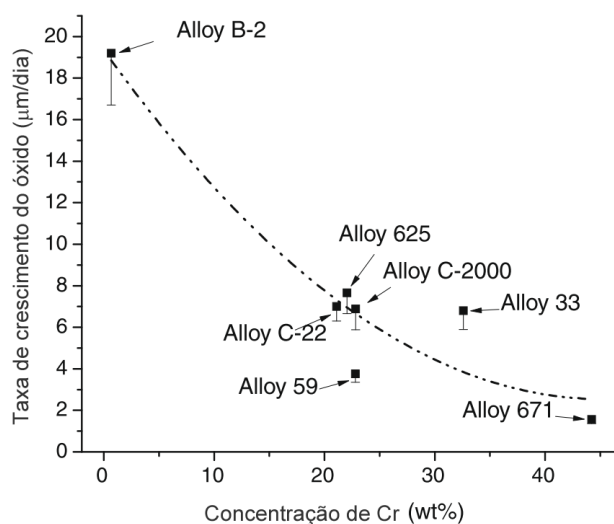


Figura 3.17 Taxa de crescimento do óxido em função do teor de cromo de algumas superligas à base de níquel. Adaptado de [76].

Observando-se a Figura 3.17, percebe-se que a taxa de crescimento diminui com o aumento da concentração de cromo. Os autores atribuíram este

comportamento à formação de uma camada de óxido densa que restringe a difusão de espécies iônicas através do óxido. Este argumento corrobora com o comportamento de corrosão da liga alloy 600, que contém 15,9% em peso de Cr e não contém molibdênio. O material exibe boa resistência à corrosão devido a formação de uma camada de óxido enriquecida de cromo.

De uma maneira geral, pode-se destacar que adições de cromo nas ligas Ni-Cr-Mo melhoram a resistência à corrosão pela formação de uma camada de óxido protetora composta principalmente por Cr_2O_3 . A adição de Mo melhora o comportamento de repassivação e conseqüentemente melhora a resistência à corrosão localizada do material.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, reagentes, equipamentos e ensaios utilizados para realização deste trabalho.

4.1 Fluxograma do Procedimento Experimental

A Figura 4.1 apresenta um fluxograma que mostra as etapas experimentais utilizadas neste trabalho.

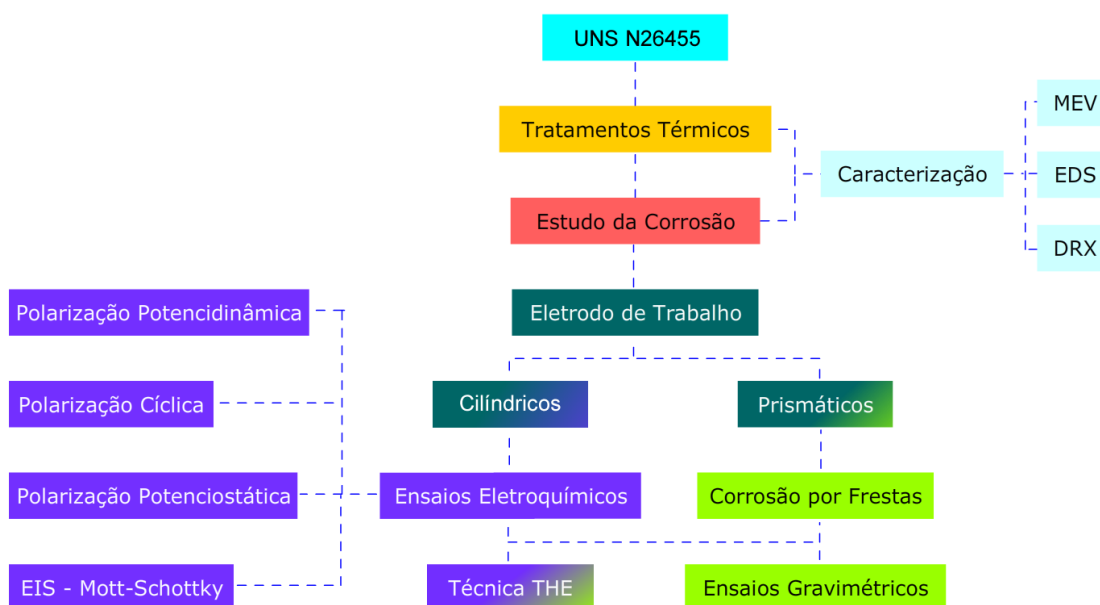


Figura 4.1 Fluxograma das etapas do procedimento experimental realizado, mostrando todas as técnicas utilizadas no estudo da corrosão da superliga UNS N26455, como também as técnicas utilizadas na sua caracterização.

4.2 Procedimento Geral

Este estudo foi realizado em amostras tratadas termicamente com o objetivo de controlar a quantidade de segunda fase presente na liga, fase P em particular e, desta forma, avaliar o efeito dessa fase nas propriedades de

corrosão apresentadas pela superliga. Os diferentes tratamentos térmicos realizados estão listados na Tabela 4.1.

Uma vez que processos de corrosão são na grande maioria de natureza eletroquímica, as técnicas eletroquímicas de polarização anódica potenciodinâmica, polarização potenciodinâmica cíclica, técnica potencioestática, potencial de repassivação de frestas (THE), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e Mott-Schottky (MS) foram utilizadas neste trabalho para avaliar o comportamento eletroquímico da superliga UNS N26455 em diferentes condições de estudo. Estas condições foram controladas por meio das seguintes variáveis: concentração de íons cloreto (Cl^-), saturação de dióxido de carbono (CO_2), e temperatura do eletrólito.

Tabela 4.1 Tratamentos térmicos realizados e percentuais de fase P esperados [2] .

Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Resfriamento	% de fase P
750	120 - 240	Resfriamento em água	1 - 2
	360 - 480		2 - 5
	600 - 720		5 - 10
	840 - 960		10 - 15

4.3 Material de Estudo

O material utilizado neste estudo foi a superliga UNS N26455 fornecida pela empresa Sulzer do Brasil S.A. Esta é uma liga à base de níquel do sistema Ni-Cr-Mo, obtida por fundição, que faz parte de um grupo de ligas altamente resistentes a corrosão conhecido como Alloy C. Fazem parte deste grupo as ligas: C-276 (UNS N10276), C-4 (UNS N06455), Alloy 22 (UNS N06022), Alloy 59 (UNS N06059), Alloy 625 (UNS N06625), e UNS N26455 [24].

Estes materiais são usados para resistir a atmosferas altamente corrosivas, altas temperaturas e aplicações de tensões elevadas. A Tabela 4.2

apresenta a composição química da liga concedida pela empresa e a composição química especificada pela norma ASTM A 494 [77].

O material foi recebido em forma de barras cilíndricas fundidas nas dimensões de 200 mm de comprimento por Ø25 mm de diâmetro e foi estudado nas condições bruta de fusão e envelhecida termicamente.

Tabela 4.2 Composição química (% em massa) do material como recebido e de especificação.

UNS N26455	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	S	P
Concedida	0,027	16,75	64,75	0,81	0,55	17,10	0,0089	0,0038
Especificação	0,02 _{max}	15- 17,5	Bal.	1,0 _{max}	0,8 _{max}	15- 17,5	0,03 _{max}	0,03 _{max}

4.4 Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos realizados foram especificados baseados em dois trabalhos publicados por Turchi e colaboradores [1,2]. Os autores realizaram um estudo cinético e de estabilidade de fase em ligas do sistema Ni-Cr-Mo. Os resultados apresentados mostraram que o campo de estabilidade de fase é maior e a cinética de crescimento da fase P em ligas Ni-Cr-Mo é mais rápida em temperaturas em torno de 750 °C, conforme mostram as Figuras 3.3 e 3.4, respectivamente.

A partir desta análise, foram selecionados tratamentos térmicos com diferentes tempos. Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram realizados em ar na temperatura de 750 °C e tempos de envelhecimento de 120, 240, 360, 480, 600, 720, 840 e 960 horas. Após o término dos tratamentos térmicos as amostras foram resfriadas em água.

O equipamento utilizado para realização dos tratamentos térmicos de envelhecimento foi um forno mufla da marca EDG equipamentos (modelo 3000) com capacidade de aquecimento de 1200 °C.

4.5 Estudo da Corrosão

4.5.1 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo composta por um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência e um eletrodo de trabalho do próprio material de estudo. Nos ensaios realizados em temperaturas inferiores a 60 °C, foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, enquanto que nos ensaios realizados acima de 60 °C, foi utilizado o eletrodo de referência Ag/AgCl (Ag/AgCl – prata/cloreto de prata). Para efeito de comparação, o eletrodo de prata/cloreto de prata apresenta potencial 45 mV maior que o eletrodo de calomelano saturado. As soluções usadas em todos os experimentos foram soluções de NaCl com concentrações de íons cloreto (Cl⁻) de 100.000 e 180.000 ppm, valores que são aproximadamente 5 e 9 vezes maiores que os da água do mar, respectivamente [78]. Esta condição foi selecionada por proporcionar um ambiente mais agressivo e condizente com a utilização do material em serviço. Para todas as concentrações foram realizados ensaios a 25 °C, 40 °C e 75 °C, na condição saturada em CO₂ e sem saturação. A escolha da temperatura de ensaio foi realizada após testes potenciodinâmicos sucessivos, começando em 25 °C e 40 °C e, posteriormente foi aumentada até obtenção de um potencial de quebra abaixo da região transpassiva do filme de óxido, que no caso específico foi obtido a 75 °C.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando-se um potenciostato da marca Gamry Instruments modelo Reference 3000 conectado a um microcomputador PC. Para análise e manipulação dos dados obtidos nos ensaios de polarização anódica potenciodinâmica, polarização potenciodinâmica cíclica, polarização potencioestática e potencial de repassivação de frestas (THE) foi utilizado o software DC105™ DC Corrosion, para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e MS foi utilizado o software EIS300™ Electrochemical Impedance Spectroscopy. A Figura 4.2 apresenta uma representação esquemática da célula eletroquímica utilizada.

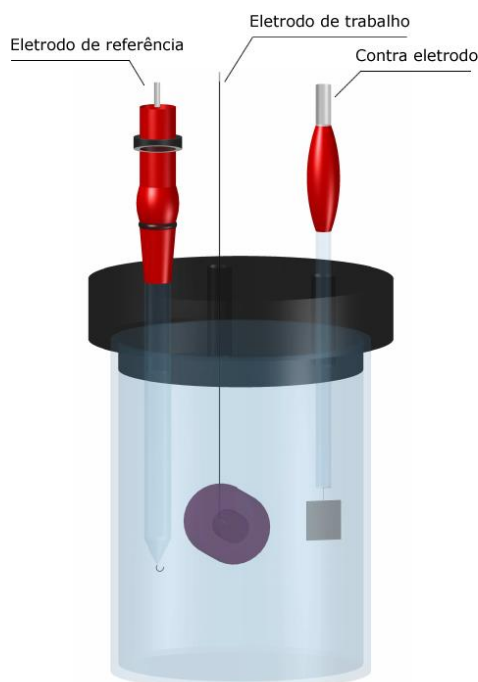


Figura 4.2 Representação esquemática da célula utilizada nos ensaios eletroquímicos, mostrando o posicionamento do eletrodo de referência, eletrodo de trabalho e contra eletrodo de platina.

4.5.1.1 Eletrodo de Trabalho

Cilíndricos: Foram construídos eletrodos de trabalho do tipo "cilíndricos" para utilização nos seguintes ensaios eletroquímicos: polarização anódica potenciodinâmica, polarização potenciodinâmica cíclica, polarização potencioestática, espectroscopia de impedância eletroquímica e Mott-Schottky.

Para confecção dos eletrodos de trabalho, foram cortadas amostras do material de estudo por eletroerosão nas dimensões de $\varnothing 5,1$ mm de diâmetro por 10 mm de altura. O contato elétrico foi feito por meio de um fio de cobre do tipo AWG 35 soldado em uma das faces do cilindro. O isolamento entre o fio de cobre e o eletrólito foi feito com resina poliéster (Anjo®) deixando uma área exposta de aproximadamente $0,204 \text{ cm}^2$, conforme Figura 4.3. Antes de cada experimento, as amostras foram lixadas sequencialmente com abrasivos de granulometria 180, 240, 320, 400, 600 e 1200 em lixadeiras rotativas e fixas, e limpas com acetona e água destilada.

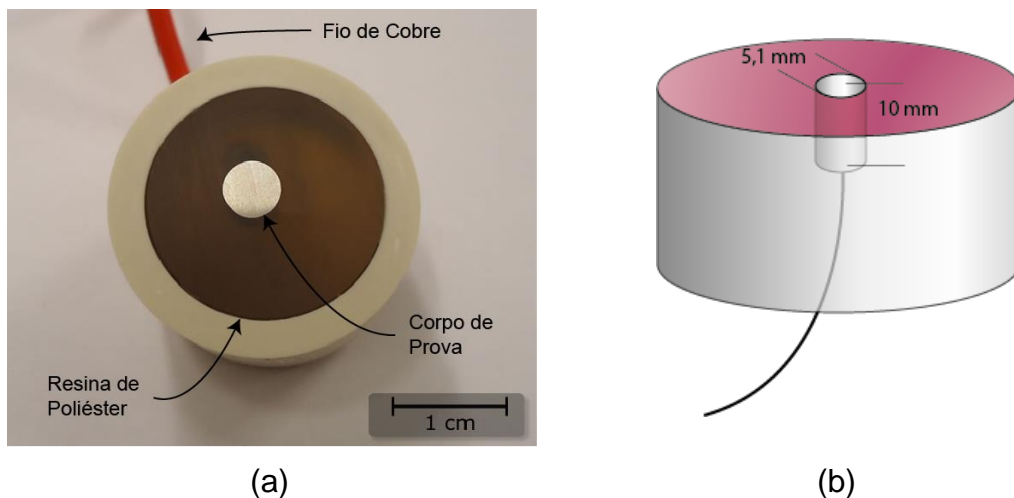


Figura 4.3 Foto do eletrodo de trabalho embutido em resina poliéster para utilização nos ensaios eletroquímicos (a), e diagrama esquemático da montagem do eletrodo de trabalho e suas respectivas dimensões (b).

Prismáticos: Foram confeccionados eletrodos de trabalho com geometria "prisma retangular" para utilização nos ensaios de determinação de potencial de repassivação de frestas (THE). Estes eletrodos foram feitos baseados na norma ASTM G 192-08 [60], a qual especifica dimensões prismáticas de aproximadamente 20 mm x 20 mm x 10 mm. O eletrodo apresenta um furo passante central de 7 mm de diâmetro para fixação de um formador de frestas de alumina (utilizando um parafuso de titânio) e uma rosca usinada de 5 mm no topo do prisma para conexão elétrica. O isolamento entre o conector elétrico e o eletrodo de trabalho foi efetuado com a fixação de uma junta de compressão de politetrafluoretileno sólido (PTFE) isolada com fita de PTFE. A Figura 4.4 apresenta o eletrodo de trabalho e a Figura 4.5 mostra uma representação esquemática dos detalhes da montagem do eletrodo utilizado nos ensaios THE.

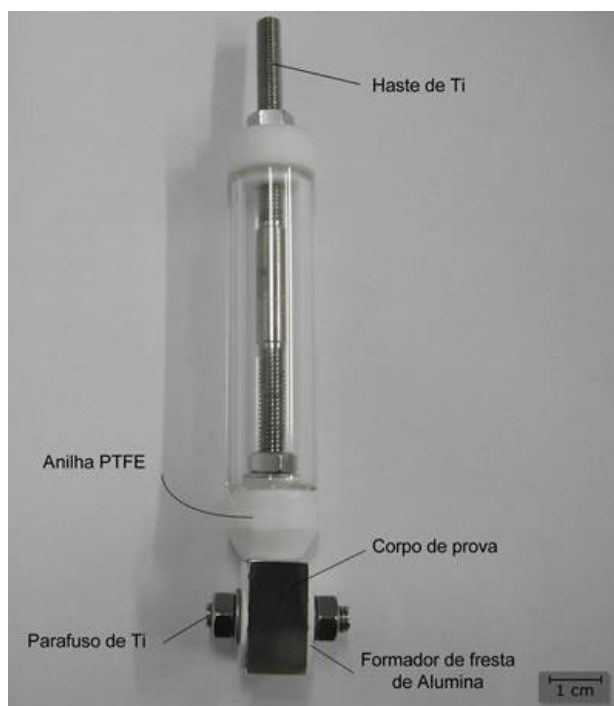


Figura 4.4 Eletrodo de trabalho prismático utilizado nos ensaios de determinação de potencial de repassivação de frestas, mostrando o corpo de prova, o formador de fresta de alumina, os fixadores de titânio e a junta de compressão de PTFE.

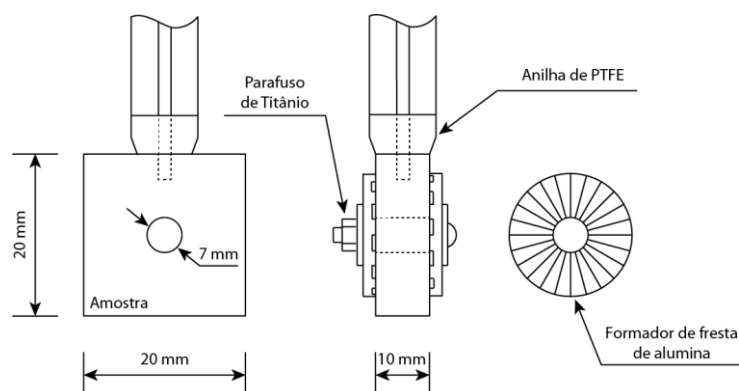


Figura 4.5 Representação esquemática do eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios THE, mostrando as dimensões e a montagem do eletrodo.

4.5.1.2 Técnica Eletroquímica Tsujikawa-Hisamatsu (THE)

O método eletroquímico THE foi utilizado conforme a norma ASTM G192 – 08 [60]. Segundo a norma, esta técnica pode ser utilizada para qualquer liga

resistente à corrosão; no entanto, foi desenvolvida para o estudo do potencial de repassivação de frestas da liga Alloy 22. O método consiste na polarização potenciodinâmica do eletrodo de trabalho, realizando uma varredura a partir do potencial de corrosão até atingir uma densidade de corrente pré-definida. Após esta polarização inicial, o controle de polarização é modificado para o modo galvanostático, mantendo a densidade de corrente constante por um período de 2 horas. Após esta segunda etapa, o modo galvanostático é trocado para o modo potenciostático, no qual se inicia no ultimo potencial registrado. Então, sucessivos tratamentos potenciostáticos são aplicados, cada um 10 mV menor que o anterior em um período de duas horas cada. O potencial de repassivação de fresta é definido no potencial em que a densidade de corrente não aumenta em função do tempo de ensaio. A Figura 4.6 apresenta uma curva esquemática que mostra todas as etapas do ensaio THE e a definição do potencial de repassivação de frestas obtido na curva.

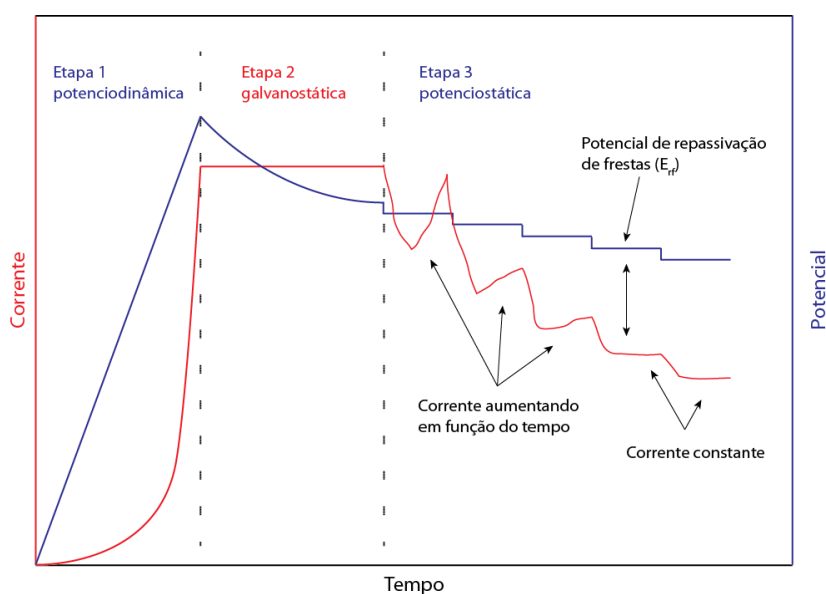


Figura 4.6 Curva THE esquemática mostrando as três etapas do ensaio, e a definição do potencial de repassivação de frestas.

A primeira etapa do ensaio THE utilizada neste trabalho foi realizada com uma varredura potenciodinâmica iniciando-se a 100 mV_{Ag/AgCl} abaixo do potencial de corrosão na direção anódica até atingir uma densidade de corrente

de $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ou um potencial de $1000 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Uma vez finalizada a etapa potenciodinâmica, o programa foi alterado para o modo galvanostático, no qual uma densidade de corrente de $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ foi mantida constante por 2 horas. A escolha da densidade de corrente foi determinada por testes sucessivos realizados com diferentes valores de densidade de corrente até que uma fresta se desenvolvesse no material. Após finalizada a etapa galvanostática, o programa foi alterado para o modo potencioestático. Os valores de degrau do modo potencioestático foram de $10 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ a cada 2 horas e o ensaio foi encerrado ao atingir uma densidade de corrente constante ou $-100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

A Figura 4.7 mostra o sistema experimental montado utilizado para a realização dos testes de determinação do potencial de repassivação de frestas.

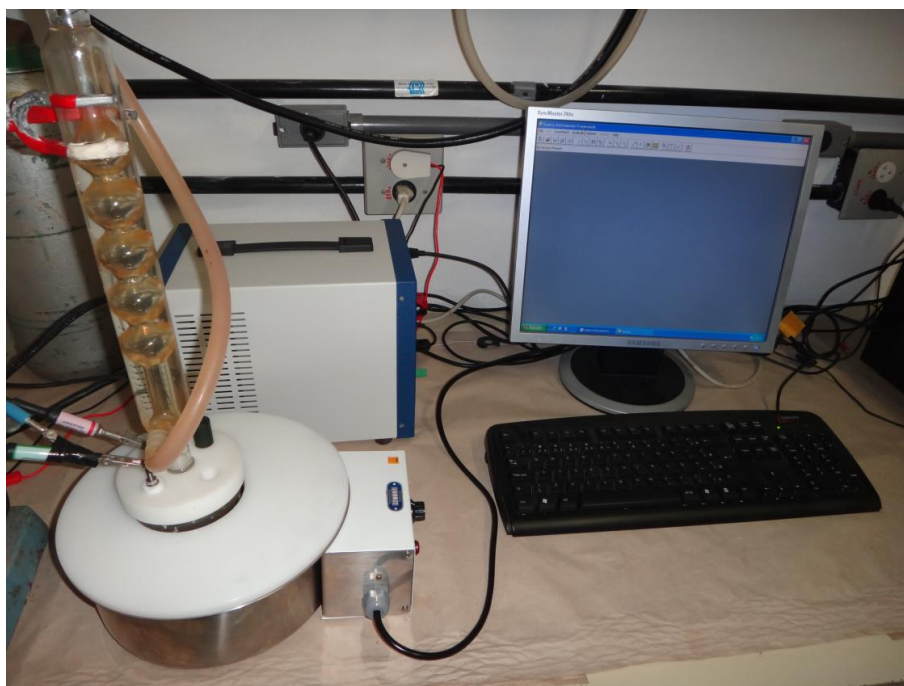


Figura 4.7 Sistema experimental utilizado para a realização dos testes eletroquímicos para determinação do potencial de repassivação de frestas utilizando a técnica THE.

Um banho de água foi utilizado para manter a temperatura da solução a $75 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Durante o período de ensaio a temperatura foi aferida periodicamente com um termômetro de mercúrio. Um condensador foi acoplado na saída da célula eletroquímica para prevenir a evaporação da solução e manter a

concentração do eletrólito constante. A solução utilizada nos testes THE foram soluções de NaCl com concentração de íons cloreto de 180.000 ppm (≈ 6 M).

4.5.1.3 Polarização Anódica Potenciodinâmica

A técnica de polarização anódica potenciodinâmica foi realizada conforme a norma ASTM G5 – 94 [79]. Esta técnica foi utilizada em duas etapas do trabalho. Na primeira etapa foram realizados ensaios em diferentes condições de ambiente, e cada ambiente foi resultado de uma combinação entre concentração de íons cloretos, temperatura e saturação de CO₂. A Tabela 4.3 sumariza os ambientes estudados na primeira etapa dos testes potenciodinâmicos. Na segunda etapa foi selecionado a condição mais agressiva encontrada e variou-se a microestrutura do material para verificar sua influência no comportamento anódico da superliga.

Tabela 4.3 Ambientes utilizados nos ensaios de polarização anódica potenciodinâmica.

	Concentração de íons cloretos (ppm)	Temperatura (°C)	Saturação de CO ₂
1	100.000	25	Sem Saturação
2	100.000	25	Com Saturação
3	100.000	40	Sem Saturação
4	100.000	40	Com Saturação
5	180.000	25	Sem Saturação
6	180.000	25	Com Saturação
7	180.000	40	Sem Saturação
8	180.000	40	Com Saturação

Os testes potenciodinâmicos foram realizados após exposição do eletrodo de trabalho em circuito aberto até o potencial atingir um estado estacionário. Nas condições estudadas, um período de 30 minutos foi suficiente. O potencial obtido no estado estacionário foi definido como E_{ca} (E_{ca} – potencial de circuito aberto).

Então, uma varredura de potencial com taxa de 1 mV/s foi realizada na direção anódica iniciando 200 mV abaixo do E_{ca} até 1000 mV_{Ag/Cl}.

Para os ensaios com presença de CO₂, a vazão foi controlada com o auxílio de um regulador de vazão convencional. Antes de cada ensaio, um fluxo de CO₂ de 80 mL/min foi passado pelo eletrólito por um período de 40 minutos. Este tempo foi previamente definido por meio de medições de pH consecutivas e periódicas até que um pH constante fosse atingido.

A temperatura dos ensaios realizados a 25 °C foi controlada em banho maria com ajuste de temperatura em 25 °C, a climatização do ambiente foi ajustada em 22 °C para garantir melhor controle da temperatura do banho. Para os ensaios realizados a 40 °C, também foi utilizado um banho maria para controle da temperatura. Apesar do banho possuir um termopar próprio, foi utilizado um termômetro de mercúrio para aferir a temperatura dos ensaios. Em ambas as temperaturas, foi utilizado um condensador acoplado na célula eletroquímica para garantir uma concentração aproximadamente constante do eletrólito.

4.5.1.4 Polarização Anódica Potenciodinâmica Cíclica

Foram realizados ensaios de polarização anódica potenciodinâmicas cíclicas (PPC) seguindo a norma ASTM G61 – 86 [58]. Esta técnica foi utilizada para estudar a tendência à corrosão localizada da superliga UNS N26455. Neste método, o potencial é varrido no sentido anódico até a corrente atingir 5 mA. Neste ponto, a direção de varredura é revertida até completar o laço de histerese ou até atingir o potencial de corrosão. Os resultados são representados em curvas E versus log i. Os potenciais $E_{píte}$ e E_{prot} podem ser obtidos através desta técnica. A Figura 3.13 apresenta uma curva E versus log i esquemática, que mostra a direção de varredura, os potenciais $E_{píte}$ e E_{prot} , como também o laço de histerese formado.

Como o objetivo da utilização desta técnica foi estudar a corrosão localizada do material, as condições ambientais utilizadas foram diferentes daquelas utilizadas nos testes de polarização anódica potenciodinâmica. Foram realizadas curvas em solução contendo 180.000 ppm de íons cloreto a 75 °C em

amostras brutas e envelhecidas por 480 e 960 horas. Este procedimento foi realizado para obter um ambiente mais agressivo e garantir que o potencial de pite fosse inferior ao potencial de decomposição da água.

A taxa de varredura utilizada nos ensaios foi de 1 mV/s na direção anódica com limite de densidade de corrente definida em 5 mA/cm², e a taxa de varredura reversa utilizada foi de 1 mV/s até completar o laço de histerese.

4.5.1.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As propriedades do filme de óxido formado eletroquimicamente na superfície da liga UNS N26455 foram investigadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e MS. As condições de exposição foram as mesmas utilizadas nos ensaios de polarização anódica potenciodinâmica cíclica.

Antes de cada medida de impedância (Z), o eletrodo de trabalho foi polarizado catodicamente a $-1 V_{Ag/AgCl}$ durante 2 minutos para redução de eventuais óxidos formados ao ar. Este procedimento é frequentemente utilizado em medidas de impedância [26,44,80,81] e segundo Jakupi e colaboradores [26], melhora a reprodutibilidade dos resultados.

Os ensaios de EIS foram realizados em dois potenciais, E_{ca} (potencial de circuito aberto) e $0 V_{Ag/AgCl}$. Foi utilizado uma amplitude de perturbação de 10 mV e uma faixa de frequência de 0,01 a 100.000 Hz.

4.5.1.6 Mott-Schottky

Existe uma relação entre a resistência à corrosão de um material e as propriedades semicondutoras do filme passivo. Os óxidos formados na superfície de metais e ligas atuam como uma barreira para o transporte de cargas entre o metal e o eletrólito, que são responsáveis pela dissolução do metal. A resistência ao transporte de carga é influenciada pelas propriedades semicondutoras do filme passivo, como tipo de condução (tipo-p ou tipo-n) e capacitância interfacial do filme.

O tipo de condução é determinado pela concentração de doadores ou aceptores no filme, e quanto maior a concentração de doadores/acceptores, maior será o transporte de cargas [71,80]. A capacitância interfacial de um semiconductor está relacionada com as interações eletrônicas entre o eletrodo e o eletrólito. A Figura 4.8 (a) apresenta o efeito do potencial de eletrodo nos níveis de energia (E_c – banda de condução, E_v – banda de valência, e E_f – nível de Fermi) de um semiconductor tipo-n na interface eletrodo/eletrólito. Pela Figura 4.8 (a), quando o potencial de eletrodo não altera os níveis de valência e de condução próximos da interface eletrodo/eletrólito, nenhuma transferência de carga ocorre, e este potencial é definido como potencial de banda plana (E_{bp}). Quando o potencial aplicado é maior ou menor que o potencial de banda plana, os níveis de energia se alteram nas proximidades da interface eletrodo/eletrólito, e o espaçamento em que as energias de valência e de condução são alteradas é definido por região de carga espacial (R_{ce}).

A Figura 4.8 (b) apresenta o modelo de dupla camada de Helmholtz do sistema eletrodo/eletrólito. No modelo de dupla camada de Helmholtz, a carga na superfície do eletrodo (plano m) está associada com o excesso de elétrons superficiais no metal, o qual constitui a capacitância da região de carga espacial. O plano interior de Helmholtz representa os íons adsorvidos na superfície do metal, e o plano externo de Helmholtz representa o plano limite em que os íons presentes na solução estão livres para se moverem no eletrólito. Matematicamente, o modelo de Helmholtz é representado pela junção em série da capacitância da carga espacial e a capacitância da dupla camada elétrica, conforme a equação (4.1)

$$\frac{1}{C_i} = \frac{1}{C_{ce}} + \frac{1}{C_{dc}} \quad (4.1)$$

onde:

C_i é a capacitância interfacial;

C_{ce} é a capacitância da carga espacial;

C_{dc} é a capacitância da dupla camada.

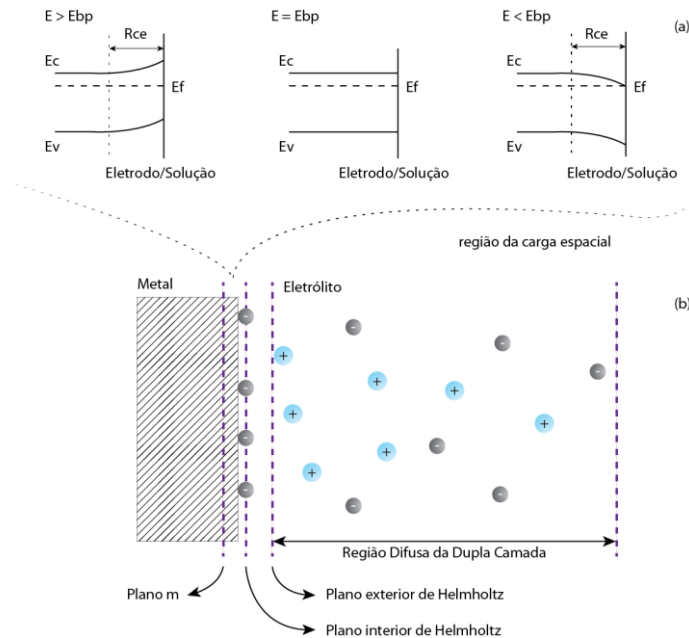


Figura 4.8 Efeito do potencial de eletrodo nos níveis de energia na interface eletrodo/solução (a) e modelo de dupla camada de Helmholtz do sistema eletrodo/eletrólito (b). Adaptado de [82].

Como a capacitância da interface é dominada pela capacitância da região de carga espacial, a capacitância do semicondutor (filme passivo) pode ser definida pela capacitância da região de carga espacial. Assim, as propriedades do filme passivo podem ser obtidas pela análise MS que relaciona a capacitância da região de carga espacial com o potencial de eletrodo.

Os ensaios MS foram realizados em solução de NaCl com concentração de 180.000 ppm de íons cloreto a 75 °C em amostras brutas de fusão e envelhecidas por 480 e 960 horas. Antes de cada experimento, os eletrodos foram polarizados a 0 V_{Ag/AgCl} por 30 minutos para garantir a formação de um filme passivo estável na superfície do eletrodo. Os potenciais foram aplicados com intervalo de 50 mV na direção catódica (700 mV até -300 mV) com amplitude de perturbação de 10 mV e frequência de 1000 Hz.

4.5.1.7 Curvas de Polarização Potenciostáticas

Curvas de polarização potenciostáticas são comumente utilizadas na determinação do potencial de pite. Nesta técnica são aplicados potenciais anódicos crescentes, e em cada potencial é registrado o decaimento da corrente em função do tempo. Em potenciais inferiores ao potencial de pite a corrente diminui no decorrer do tempo de ensaio, enquanto que em potenciais superiores ao potencial de pite a corrente aumenta com o tempo. O tempo em que a corrente passa a aumentar é conhecido por tempo de indução (τ). A Figura 4.9 ilustra os tipos de variação de corrente em função do tempo de ensaio.

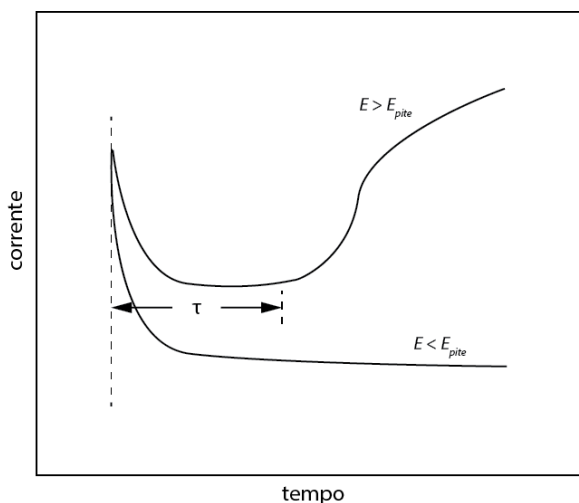


Figura 4.9 Curvas típicas ilustrativas obtidas através da técnica potenciostática para a determinação do potencial de pite. Adaptado de [42].

A relação entre o potencial de eletrodo e o inverso do tempo de indução é normalmente linear, e desta forma é possível calcular o potencial de pite pela extrapolação da reta para $1/\tau = 0$ [42].

Os testes potenciostáticos também são utilizados para obter informações sobre a formação do filme passivo. Segundo Liu, L. e colaboradores [80], negligenciando a contribuição da dupla camada, a queda inicial da densidade de corrente deve ser relacionada com a formação de um filme passivo na superfície

do eletrodo. Em condições potencioestáticas, o decaimento da densidade de corrente em função do tempo obedece a seguinte equação [83].

$$\text{Log } i = A - k \log t \quad (4.2)$$

Onde A e k são constantes e dependem do potencial aplicado e da concentração do eletrólito. O valor de k representa a taxa de crescimento do filme passivo e é dado pela inclinação da parte descendente da relação $\log i$ versus $\log t$.

Para obtenção de informações sobre a formação do filme passivo, foram realizados testes potencioestáticos com diferentes valores de potenciais, e as medidas foram feitas a cada 100 mV na faixa de potencial entre $-300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ até $200 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Antes de cada ensaio, o eletrodo de trabalho foi polarizado a $-1 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ durante 2 minutos para eliminação de óxidos presentes na superfície do eletrodo. Os ensaios foram realizados em solução de NaCl com concentração de íons cloreto de 180.000 ppm a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ em amostras brutas de fusão e envelhecidas por 480 e 960 horas.

4.5.2 Resistência à Corrosão por Frestas

A resistência à corrosão por frestas da superliga UNS N26455 foi estudada com base na norma ASTM G48-03 método B [84]. Foram cortados corpos de prova do material de estudo nas dimensões de 50 mm x 25 mm x 5 mm. Os corpos de prova foram tratados termicamente a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ com diferentes tempos de exposição (240 h, 480 h, 720h e 960 h). Após tratamentos térmicos, as amostras foram lixadas na sequência 240, 400 e 600 mesh, limpas por ultra-som em acetona por 5 min e precisamente pesadas. Dois formadores de frestas de politetrafluoretileno (PTFE) foram presos aos corpos de prova por dois O-rings de borracha, conforme mostra a Figura 4.10. Após montagem, as amostras foram imersas em solução de cloreto férrico 6% a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 72 h. Ao término do período de imersão, as amostras foram limpas por ultra-som em acetona por 5 min, pesadas e polidas. A microestrutura resultante após tratamentos térmicos e

a morfologia do ataque localizado após testes de imersão foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

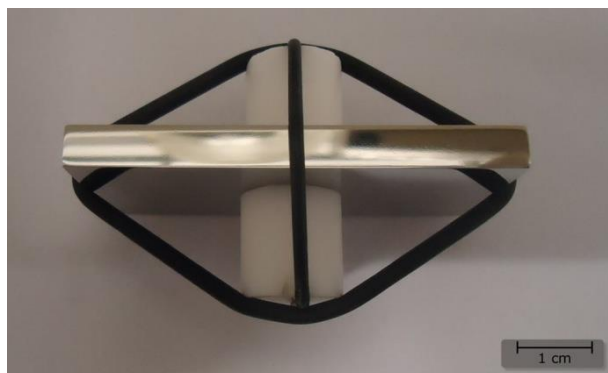


Figura 4.10 Montagem do corpo de prova utilizado nos ensaios de resistência à corrosão por frestas.

4.6 Métodos Utilizados na Caracterização do Material

A preparação superficial das amostras para análise microestrutural foi realizada conforme a norma ASTM E3-11 [85]. As amostras foram lixadas sequencialmente com papéis abrasivos de granulometria crescente seguindo a ordem 240, 400, 600 e 1200 mesh. Após sequência de lixas, as amostras foram polidas com alumina $0,3\ \mu\text{m}$ e limpas com água destilada e álcool. Para revelar a microestrutura do material, as amostras foram atacadas em água régia.

O reagente água régia, comumente utilizado em materiais austeníticos, como aços e superligas à base de níquel, foi usado para revelar a estrutura de grãos austeníticos e fases secundárias. Segundo a literatura [86], o tempo de ataque varia entre 5 - 60 segundos, no entanto, neste estudo foram obtidos melhores resultados com tempos de imersão de 90 segundos.

4.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para caracterização da microestrutura e morfologia superficial das amostras estudadas. Esta caracterização foi feita nas amostras brutas, após tratamentos

térmicos, e nas amostras submetidas aos ensaios eletroquímicos e de resistência à corrosão por frestas. Para o ensaio de MEV foi utilizado um equipamento Philips modelo XL 30 FEG. As imagens obtidas por MEV foram analisadas no software de análise de imagem ImageJ® para determinação das quantidades relativas das fases presentes na liga.

A Figura 4.11 apresenta a sequência do procedimento utilizado para determinação da fração volumétrica de fase P. Primeiramente as imagens obtidas por MEV foram convertidas para 8 bit (Figura 4.11 (a)). Em seguida foi realizado o ajuste de saturação e cor (Threshold) com valores inferiores definidos em 0 e superiores definidos em 182 (Figura 4.11 (b)), e assim obtido uma imagem com contraste preto para a matriz e branco para os precipitados (Figura 4.11 (c)). Desta forma, utilizando a ferramenta de análise de medida disponibilizada pelo software foi possível calcular a fração de cada fase, conforme mostra a Figura 4.11 (d).

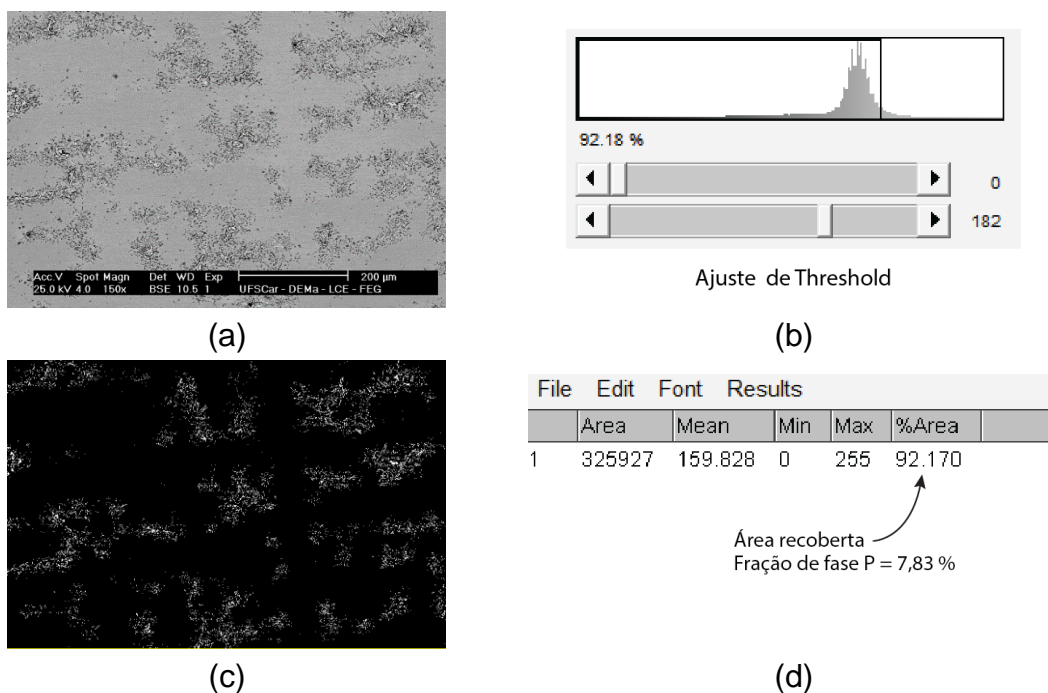


Figura 4.11 Sequência do procedimento utilizado no tratamento das imagens para determinação do percentual de fase P. (a) Imagem BSE convertida em 8 bit, (b) ajuste de saturação e cor, (c) imagem ajustada, e (d) cálculo da fração de fase secundária.

4.6.2 Análises Químicas das Fases

Foi utilizada a técnica de espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX) para obtenção de informações quantitativas das espécies em cada fase, e também a distribuição dos elementos na microestrutura do material. A técnica EDX foi realizada utilizando um equipamento da marca Oxford modelo 6650.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Microestrutura

A superliga UNS N26455 apresenta uma microestrutura com duas fases distintas, uma matriz austenítica formada por uma solução sólida de níquel, conforme indica o difratograma da Figura 5.1, e uma segunda fase rica em molibdênio, conforme mostra a Figura 5.7.

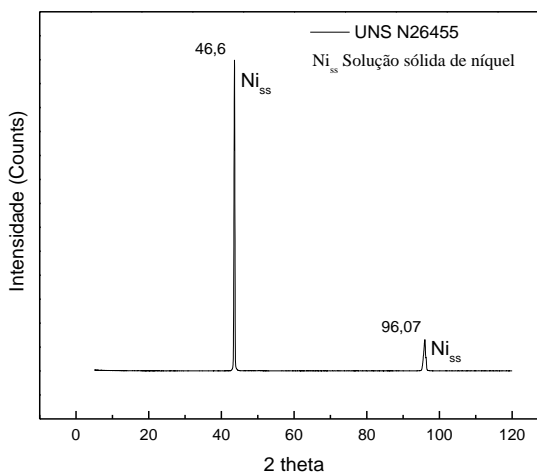


Figura 5.1 Difratograma de raios X da liga UNS N26455 mostrando os picos do Ni_{ss} referentes à matriz austenítica.

A concentração de segunda fase em ligas Ni-Cr-Mo pode variar dependendo do tempo de exposição em altas temperaturas. No caso específico do material em estudo que foi submetido a tratamentos térmicos de longa duração a 750 °C, a precipitação e crescimento de fases TCP's ocorre nos contornos de grãos e progride para os seus interiores com o tempo de envelhecimento [33]

As Figuras 5.2 a 5.6 apresentam micrografias obtidas por MEV do material estudado na condição bruta de fusão e de amostras envelhecidas a 750 °C por 240, 480, 720 e 960 horas, respectivamente. As micrografias mostram a matriz austenítica (fase escura), os precipitados P (fase clara) e algumas porosidades inerentes do processo de fundição.

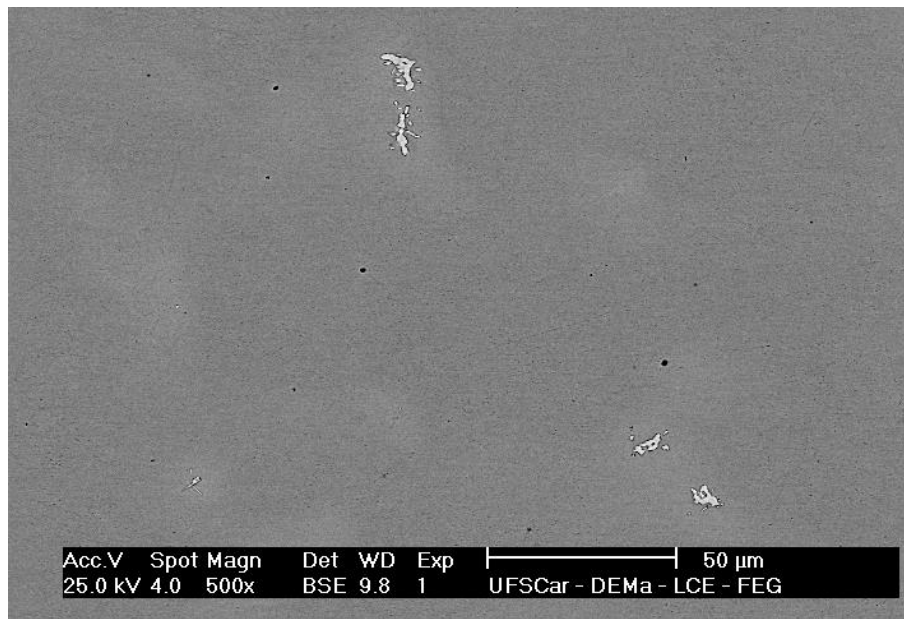


Figura 5.2 Microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura modo de detecção BSE para a amostra bruta de fusão. Ataque Água Régia.

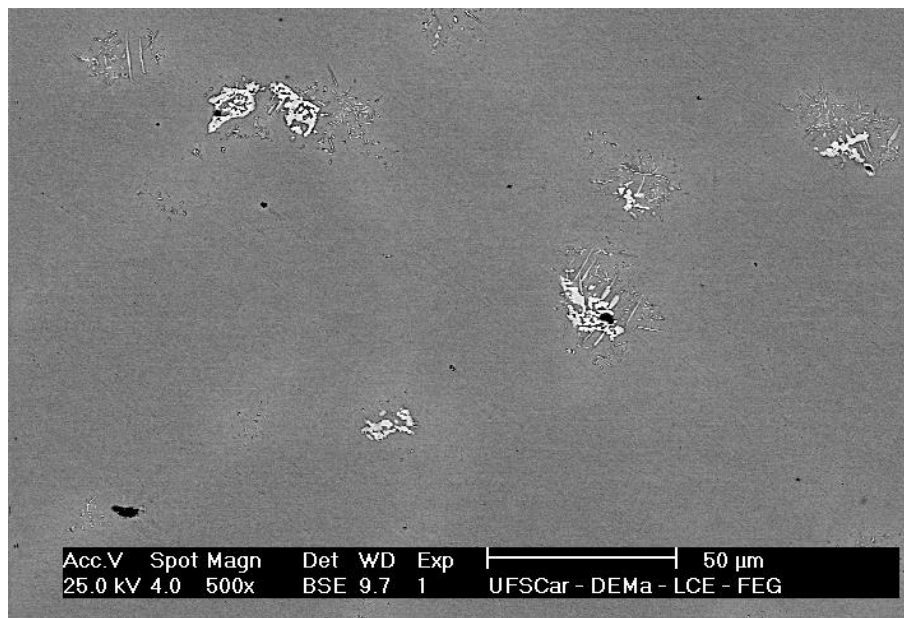


Figura 5.3 Microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura modo de detecção BSE para a amostra envelhecida por 240 h. Ataque Água Régia.

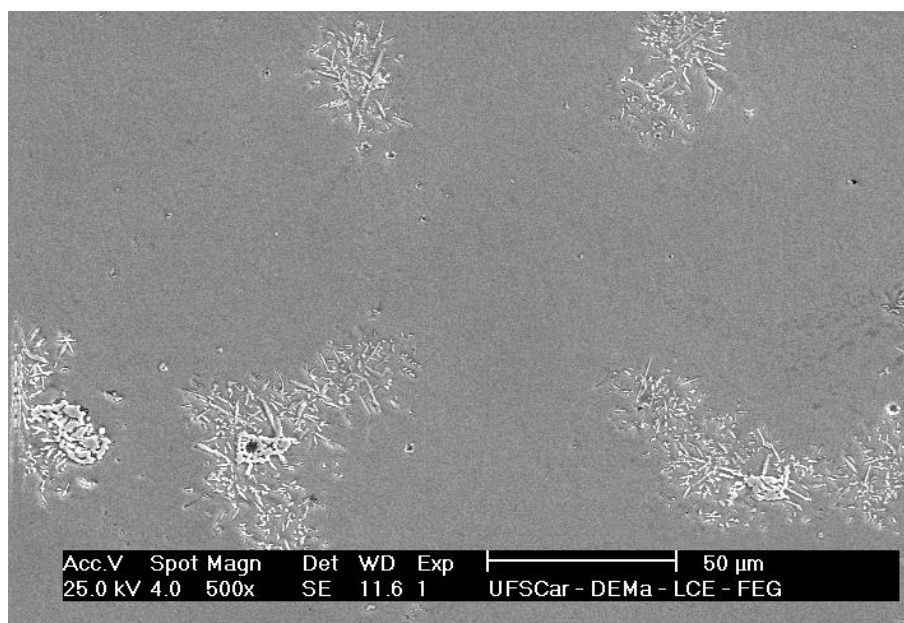


Figura 5.4 Microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura modo de detecção BSE para a amostra envelhecida por 480 h. Ataque Água Régia.

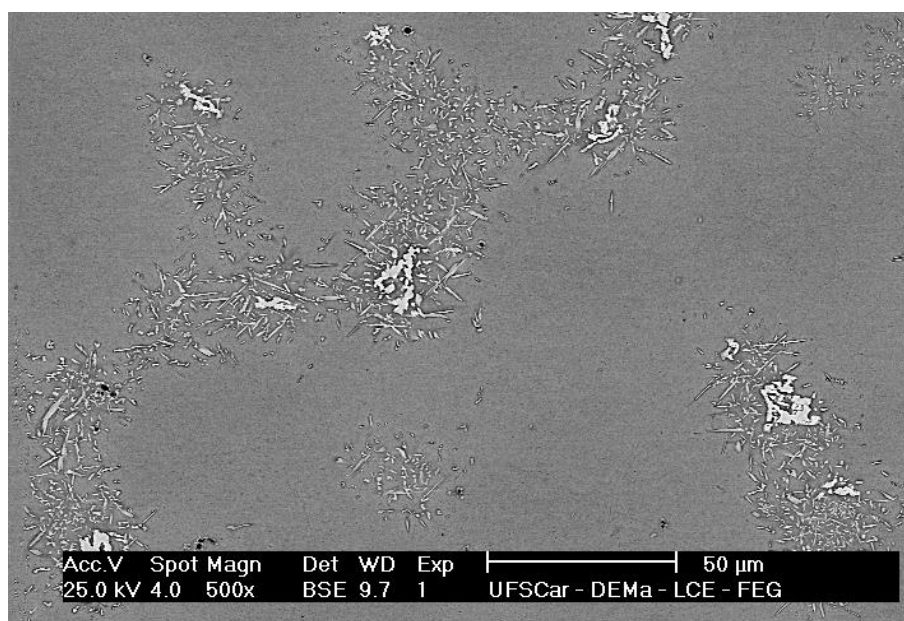


Figura 5.5 Microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura modo de detecção BSE para a amostra envelhecida por 720 h. Ataque Água Régia.

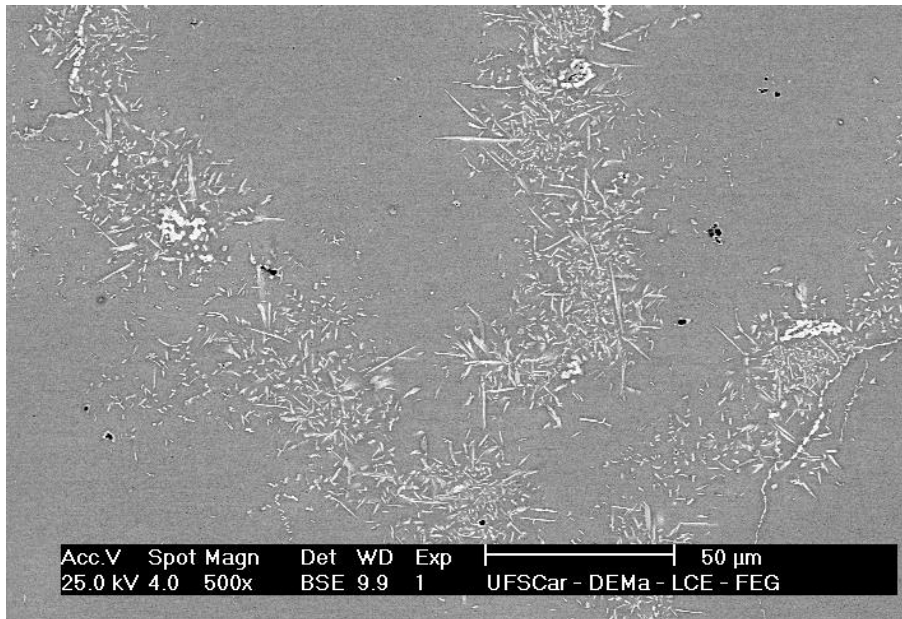


Figura 5.6 Microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura modo de detecção BSE para a amostra envelhecida por 960 h. Ataque Água Régia.

Como pode ser observado nas imagens, houve um acréscimo na quantidade de segunda fase em função do aumento do tempo de envelhecimento. A concentração de precipitados aumentou na seguinte ordem, 960 > 720 > 480 > 240 > bruta. A amostra bruta de fusão apresentou concentração de segunda fase igual a 0,24 %, enquanto que nas amostras envelhecidas essa concentração aumentou para 1,43 % (240 h), 3,98 % (480 h), 4,96 % (720 h) e 7,86 % (960 h). Comparando a amostra bruta de fusão com a amostra envelhecida por 960 horas, nota-se um aumento significativo na concentração de precipitados (0,24 % para 7,86 %), este acréscimo na concentração de precipitados está de acordo com o diagrama TTT apresentado por Turchi e colaboradores [1], que mostra uma concentração de 10 % de precipitação de fase P para 1000 horas de envelhecimento.

A composição química dos precipitados revelados por BSE (do inglês, back-scattered electrons) foi obtida por EDX no ponto P da Figura 5.7 (a) e está apresentada na Tabela 5.1. Os dados mostram uma variação de composição química em relação à matriz austenítica. O teor de molibdênio aumentou de 13,06 % em peso para 44,69 % em peso, e o conteúdo de níquel diminuiu de

69,07 % em peso para 40,18 % em peso. Ao contrário do molibdênio, a concentração de cromo no precipitado diminuiu em relação a matriz.

A Tabela 5.1 apresenta os resultados de EDX para os principais elementos químicos encontrados no precipitado, matriz e composição geral. As análises químicas obtidas por EDX indicam que esta segunda fase trata-se da fase topologicamente compacta P de estequiometria Cr₁₈Mo₄₂Ni₄₀ comumente encontrada em ligas do sistema Ni-Cr-Mo.

Tabela 5.1 Composições químicas (em % peso) obtidas por EDX nos pontos M (matriz), P (precipitado) e geral (imagem) mostrados na Figura 5.7 (a).

	Ni	Cr	Mo	Si	Mn
Precipitado	40,18	10,90	44,69	3,69	0,54
Matriz	69,07	16,47	13,06	0,49	0,91
Geral	65,86	16,20	16,09	0,99	0,86

Os elementos de liga que determinam a resistência à corrosão localizada em ligas resistentes à corrosão (LRC's) são principalmente cromo e molibdênio. O coeficiente utilizado para determinar quantitativamente o efeito desses elementos em aços e ligas à base de níquel é conhecido por PRE_N (número equivalente de resistência ao pite) e é dado por [62,87]:

$$PRE_N = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 16(\%N) \quad (\text{Aços}) \quad (5.1)$$

$$PRE_N = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) \quad (\text{Ligas de níquel}) \quad (5.2)$$

No caso da superliga UNS N26455 o valor do PRE_N calculado foi de 69,3, sendo aproximadamente 70% (69,02%) maior que o valor apresentado pelo aço inoxidável duplex 2507, que possui PRE_N de 41 [88]. Segundo a literatura [89], um valor de PRE_N acima de 38 deve ser suficiente para oferecer resistência à corrosão em água do mar. No entanto, as condições operacionais da indústria de exploração de petróleo apresentam outros agravantes que aumentam a

agressividade do ambiente, como flutuações de temperatura e presença de gases corrosivos. Neste caso, a utilização de ligas Ni-Cr-Mo com valores de PRE_N elevados como o caso da liga UNS N26455 é mais recomendável [88].

No entanto, este coeficiente leva em consideração apenas a composição química da liga. Pela análise dos resultados de MEV e EDX, é evidente que mudanças microestruturais ocorreram na superliga após os tratamentos térmicos de envelhecimento. Estas mudanças estão relacionadas principalmente com a formação/crescimento de uma fase rica em molibdênio. A Figura 5.7 (b), (c) e (d) mostra mapas da distribuição de cromo, níquel e molibdênio obtidos por EDX no precipitado e matriz.

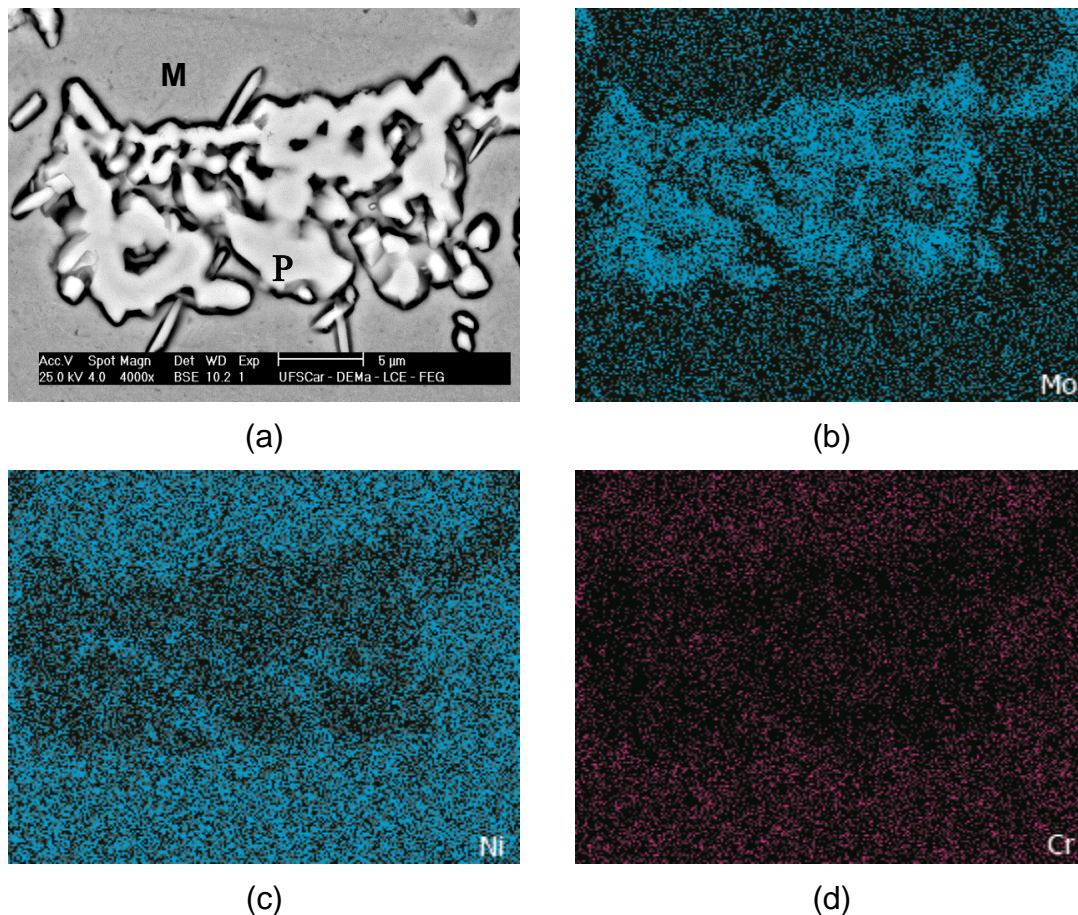


Figura 5.7 (a) Microestrutura do precipitado P obtida por MEV para uma amostra bruta de fusão, e mapas de distribuição de elementos químicos obtidos por EDX para: (b) molibdênio, (c) níquel e (d) cromo.

Segundo a literatura [33,90], altas concentrações de molibdênio em fases topologicamente compactas resultam em uma redução desse elemento em regiões adjacentes ao precipitado, que por sua vez implicam na redução da resistência à corrosão localizada do material. Alguns mecanismos são sugeridos para explicar o efeito do molibdênio no aumento da resistência à corrosão de aços inoxidáveis e ligas à base de níquel. Segundo Marcus [91], o molibdênio é um moderador de dissolução por possuir alta energia de ligação metal-metal, isto aumenta a barreira de energia para ativar a dissolução do metal. Newman [92] sugere que o molibdênio se localiza preferencialmente em posições de defeito como contornos de fase e contornos de grão, estas regiões são relacionadas como locais favoráveis à nucleação de pites ou frestas [43]. Pela análise dos mapas de elementos, nota-se que a região do precipitado é rica em molibdênio e empobrecida em níquel e cromo. Relacionando a concentração de molibdênio com a concentração de fase P no material, pode-se inferir que a precipitação de fase P também tem um papel importante na resistência à corrosão localizada do material.

5.2 Resistência à Corrosão

5.2.1 Efeito da Concentração de Cloretos, Temperatura e CO₂

O comportamento anódico da superliga UNS N26455 foi estudado em oito diferentes ambientes contendo cloretos. Cada ambiente foi resultado de uma combinação entre concentração de íons cloretos, temperatura e saturação de CO₂.

As Figuras 5.8 e 5.9 mostram curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas da liga UNS N26455 em solução concentrada de cloreto de sódio (100.000 e 180.000 ppm) a 25 °C e 45 °C, com e sem saturação de CO₂.

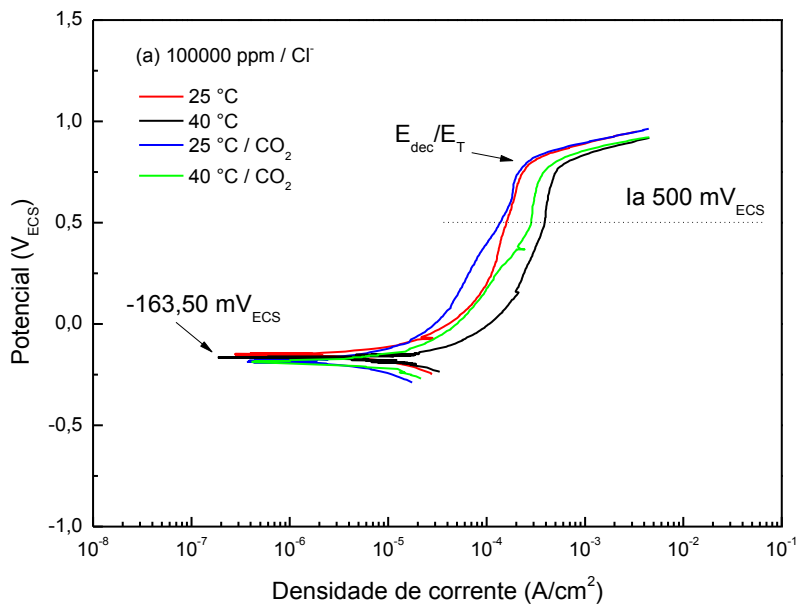


Figura 5.8 Curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas para a superliga UNS N26455 obtidas em solução de cloreto de sódio contendo 100.000 ppm de íons cloreto, a 25 °C e 40 °C, com e sem saturação de CO₂.

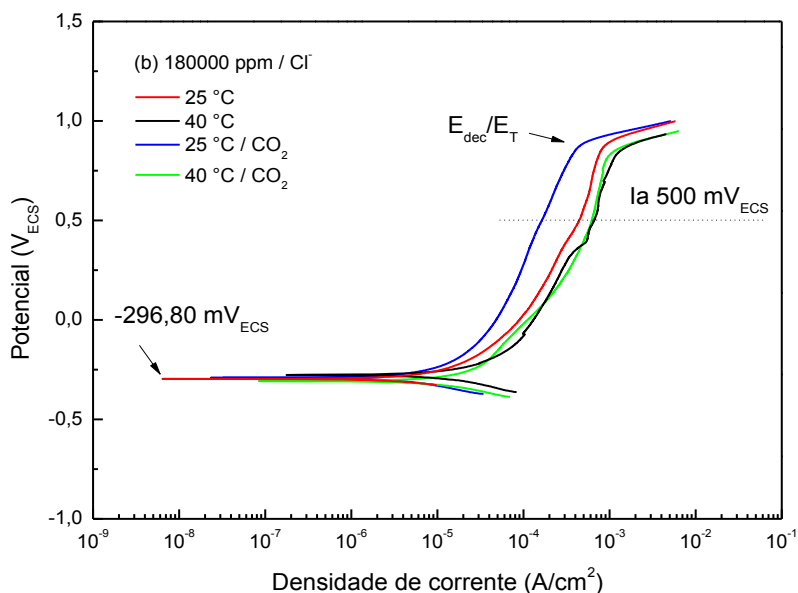


Figura 5.9 Curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas para a superliga UNS N26455 obtidas em solução de cloreto de sódio contendo 180.000 ppm de íons cloreto, a 25 °C e 40 °C, com e sem saturação de CO₂.

Como mostram os gráficos de polarização, o comportamento anódico da superliga à base de níquel nestas condições exibe uma região passiva pouco definida, mas com características comuns das apresentadas pelas superligas em soluções contendo cloretos [93].

As amostras apresentaram um aumento acentuado na densidade de corrente em potenciais acima de 700 mV_{ECS} para todas as condições ambientais estudadas. O aumento na densidade de corrente em elevados valores de potencial pode ser associado com a reação de decomposição da água (E_{dec}) [66], presença de pites (E_{pite}) [93], ou dissolução transpassiva do filme de óxido (E_T) [94]. A Figura 5.10 apresenta uma imagem obtida por MEV após ensaio potenciodinâmico em solução contendo 180.000 ppm de íons cloreto a 40 °C.

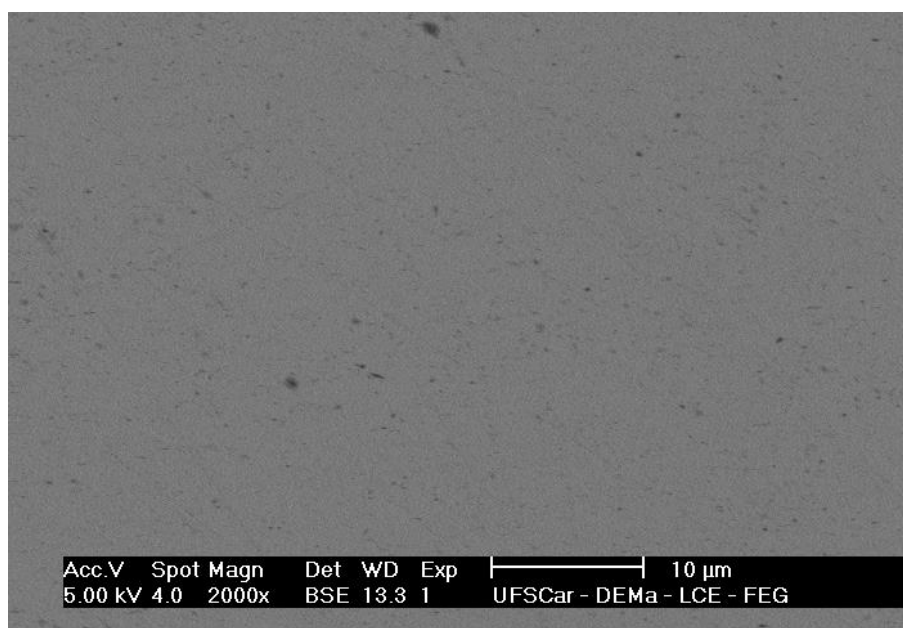
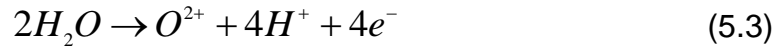


Figura 5.10 Morfologia superficial da liga UNS N26455 após testes potenciodinâmicos em solução contendo 180.000 ppm de íons cloreto a 40 °C, mostrando a microestrutura austenítica, precipitados P e ausência de pites.

A imagem apresentada na Figura 5.10 mostra a superfície do material isenta de pites. Assim, o aumento na densidade de corrente pode ser atribuído à reação de decomposição da água (reação 5.3) ocorrendo na superfície do eletrodo de trabalho, ou dissolução transpassiva do filme de óxido. Outro fator

que corrobora com este argumento, é o fato que o aumento da concentração de cloretos na solução não reduziu o valor de potencial de quebra, que é esperado quando se trata de aumento de corrente decorrente da corrosão por pites.



Com o aumento da concentração de cloretos na solução, os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) deslocaram na direção mais ativa com potenciais mais negativos, ou seja, para potenciais mais ativos. A densidade de corrente anódica a 500 mV_{ECS} (I_a) variou com o aumento da temperatura e com a presença de CO₂. Entretanto, somente o aumento da temperatura alterou a densidade de corrente anódica para valores mais elevados. A Tabela 5.2 mostra os valores de E_{dec}/E_T e de densidade de corrente anódica para todos os ambientes estudados.

Tabela 5.2 Potencial de pite e densidade de corrente anódica para a superliga UNS N26455 nos diferentes ambientes estudados.

	E_{dec}/E_T (mV _{ECS})		I_a 500 mV _{ECS} (A/cm ²)	
	100.000	180.000	100.000	180.000
Cl ⁻ (ppm)	100.000	180.000	100.000	180.000
25 °C	0,7767	0,8747	1,37x10 ⁻⁴	1,67x10 ⁻⁴
25 °C + CO ₂	0,7818	0,8684	1,58x10 ⁻⁴	4,44x10 ⁻⁴
40 °C	0,7606	0,8325	2,84x10 ⁻⁴	6,20x10 ⁻⁴
40 °C + CO ₂	0,7781	0,8391	3,93x10 ⁻⁴	6,61x10 ⁻⁴
Média	0,7743 ± 0,009	0,8537 ± 0,021		

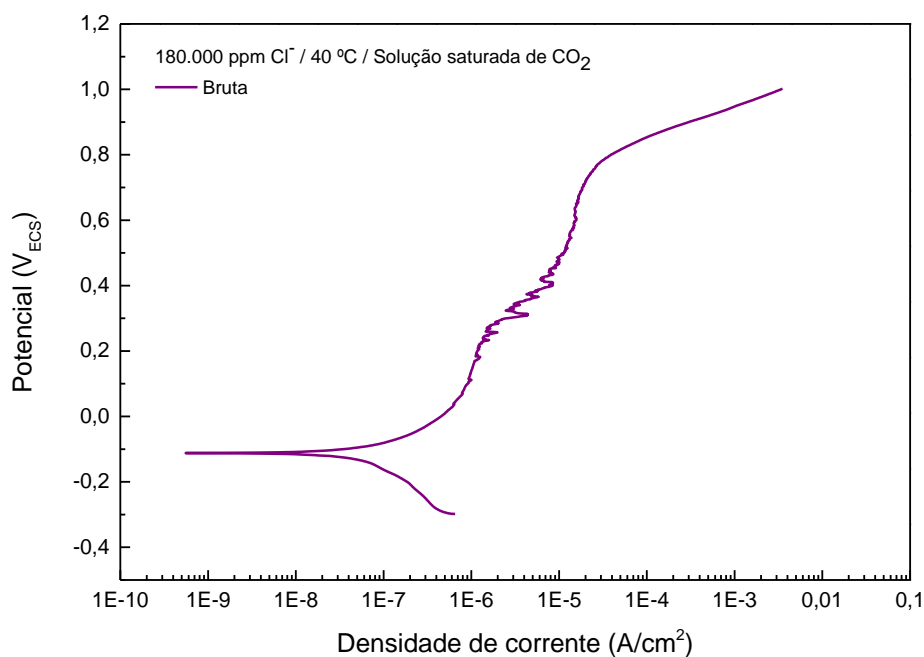
Apesar dos resultados mostrarem diferenças entre os potenciais E_{dec}/E_T e densidades de corrente anódicas nos diferentes ambientes, estas variações não foram significativas, com todos os valores de densidade de corrente anódica mostrados na Tabela 5.2 encontrando-se na mesma ordem de grandeza. Estes resultados demonstram a excelente resistência à corrosão apresentada pela liga

UNS N26455, independente das mudanças ambientais utilizadas neste estudo, como concentração de íons cloreto, presença de CO₂ e temperatura.

5.2.2 Efeito da Microestrutura na Resistência à Corrosão

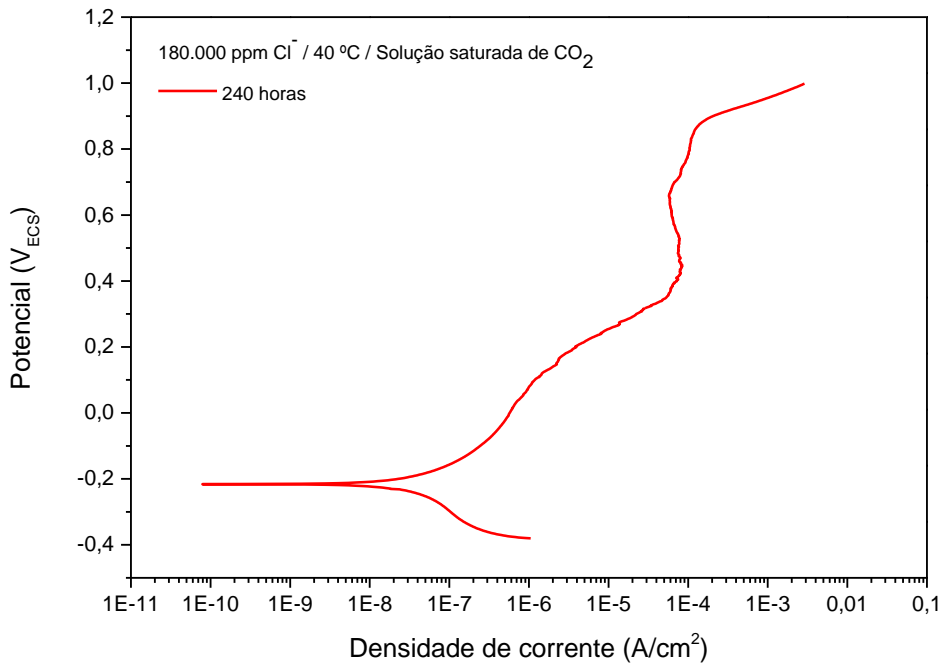
5.2.2.1 Polarização Anódica Potenciodinâmica

A Figura 5.11 (a) a (f) mostra curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas para a liga UNS N26455 em amostras com diferentes microestruturas: (a) bruta de fusão, e envelhecidas por: (b) 240 h, (c) 360 h, (d) 480 h, (e) 600 h, e (f) 840 h. Os testes foram realizados em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de Cl⁻ a 40 °C e saturação de CO₂ (condição mais agressiva encontrada anteriormente).

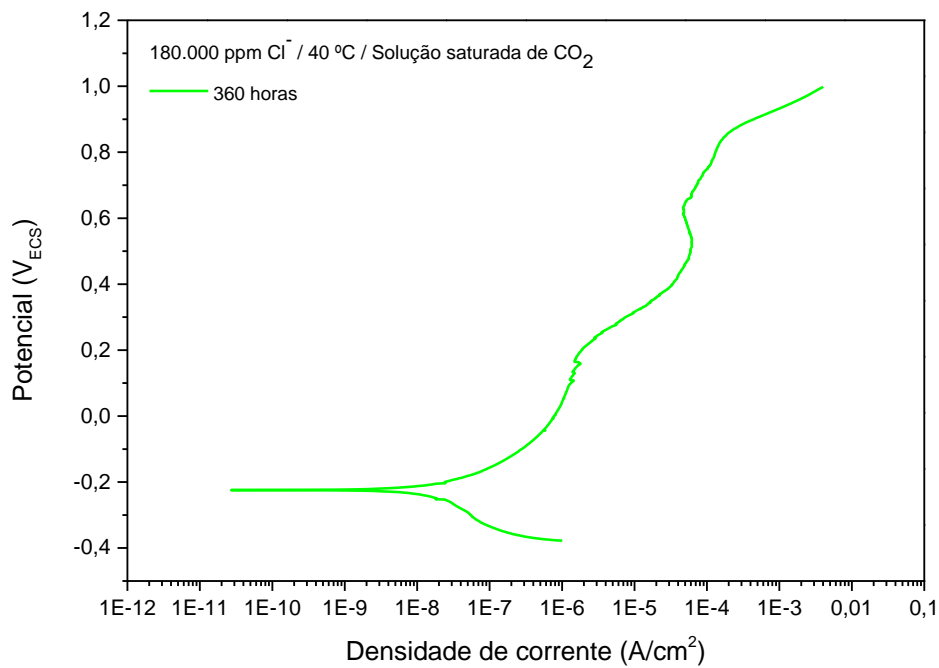


(a)

Figura 5.11 Curvas potenciodinâmicas em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons Cl⁻, com saturação de CO₂ a 40 °C para as amostras: (a) Bruta, e envelhecidas por: (b) 240, (c) 360, (d) 480, (e) 600, e (f) 840 horas.

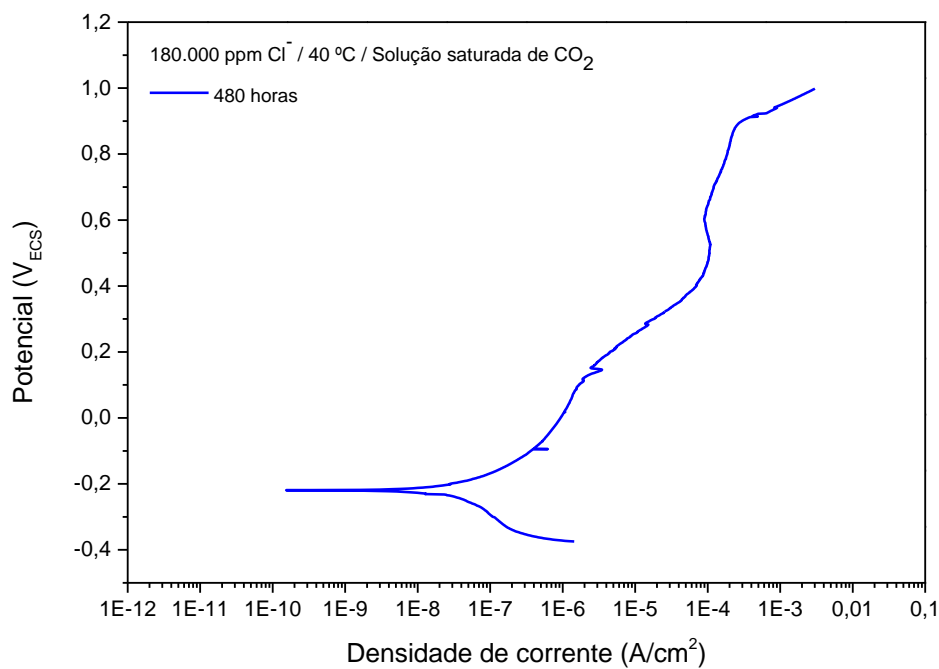


(b)

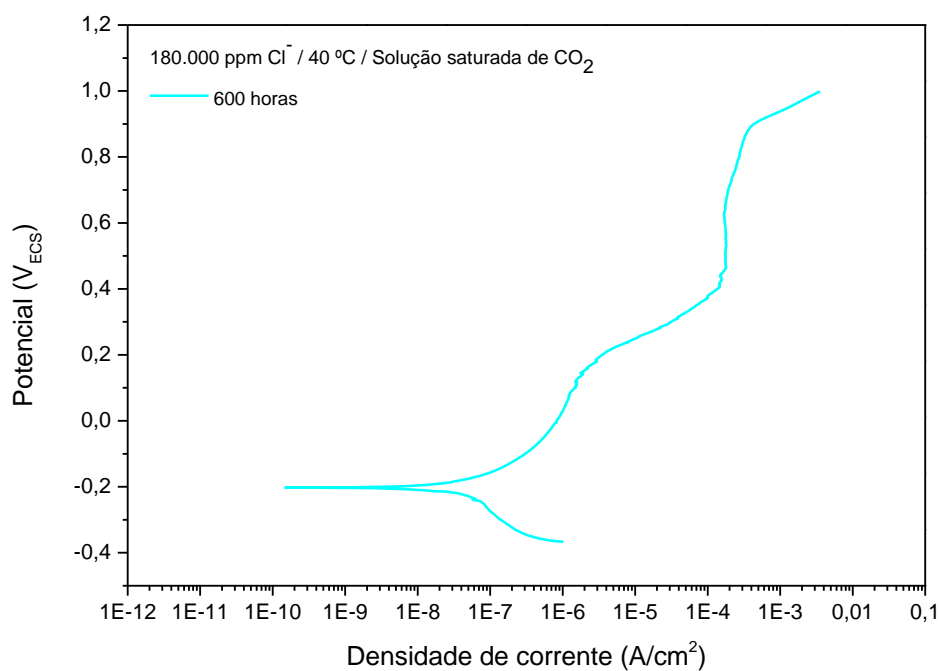


(c)

Figura 5.11 (continuação) Curvas potenciodinâmicas em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons Cl⁻, com saturação de CO₂ a 40 °C para as amostras: (a) Bruta, e envelhecidas por: (b) 240, (c) 360, (d) 480, (e) 600, e (f) 840 horas.

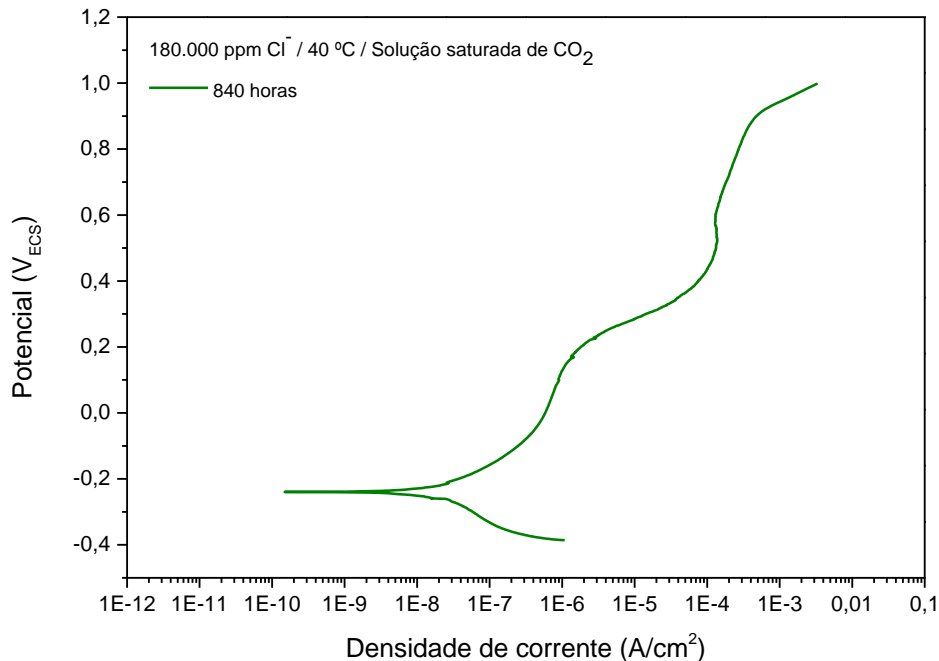


(d)



(e)

Figura 5.11 (continuação) Curvas potenciodinâmicas em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons Cl⁻, com saturação de CO₂ a 40 °C para as amostras: (a) Bruta, e envelhecidas por: (b) 240, (c) 360, (d) 480, (e) 600, e (f) 840 horas.



(f)

Figura 5.11 (continuação) Curvas potenciodinâmicas em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons Cl⁻, com saturação de CO₂ a 40 °C para as amostras: (a) Bruta, e envelhecidas por: (b) 240, (c) 360, (d) 480, (e) 600, e (f) 840 horas.

Como pode ser observado nas curvas de polarização, ocorre um aumento na densidade de corrente passiva quando o potencial atinge aproximadamente 250 mV_{ECS}. Este incremento na corrente progride até um determinado valor (diferente para cada microestrutura) e volta a estabilizar em correntes mais elevadas. Quando o potencial atinge aproximadamente 800 mV_{ECS}, outro aumento na densidade de corrente é observado. Mishra e Frankel [23], encontraram um comportamento anódico semelhante para a liga Alloy 22 em NaCl (1 M) a 90 °C, e atribuíram o primeiro aumento da densidade de corrente com a formação de frestas, enquanto que o segundo aumento de corrente foi associado com a dissolução transpassiva do filme de óxido.

Em potenciais acima de 450 mV_{ECS}, pelas curvas de polarização potenciodinâmicas apresentadas na Figura 5.11, nota-se uma pequena transição de comportamento ativo/passivo. Esta observação sugere que com o consumo

dos precipitados superficiais, a região exposta do eletrodo é totalmente formada pela matriz austenítica, e com a repassivação das regiões dissolvidas a densidade de corrente tende a diminuir.

A Figura 5.12 mostra uma análise comparativa entre as curvas obtidas para a amostra bruta de fusão e envelhecida por 840 h. Observa-se que o material apresenta duas regiões passivas separadas por uma região de dissolução ativa, e uma região transpassiva para potenciais acima de 900 mV_{ECS}. Também foi observado um deslocamento do potencial de corrosão para potenciais mais ativos e um aumento na densidade de corrente anódica com o aumento do tempo de envelhecimento.

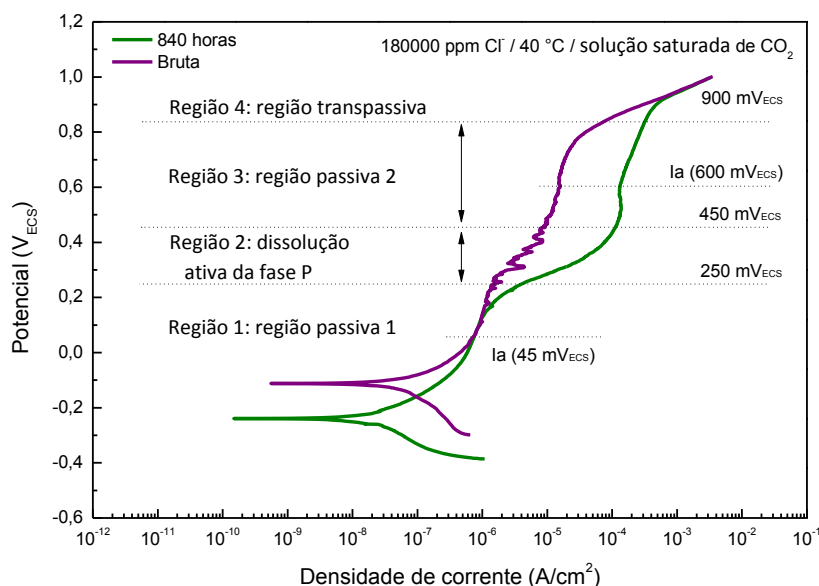


Figura 5.12 Comparação entre as curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas das amostras bruta de fusão e envelhecida por 840 horas, mostrando as duas regiões passivas, a região de dissolução ativa da fase P, e a região transpassiva.

A Tabela 5.3 mostra o potencial de corrosão e as densidades de corrente anódicas das duas regiões passivas definidas, sendo que para a primeira região passiva o valor de I_a foi definido no potencial de 45 mV_{ECS}, e o potencial de 600 mV_{ECS} foi utilizado como referência para obtenção de I_a da segunda região passiva.

Tabela 5.3 Potencial de corrosão e densidades de corrente anódica para as duas regiões passivas definidas.

Amostra	E_{corr} (mVsce)	I_a A/cm ² (45 mV _{SCE})	I_a A/cm ² (600 mV _{SCE})
		Região passiva 1	Região passiva 2
Bruta	-111,8	$6,61 \times 10^{-7}$	$1,58 \times 10^{-5}$
240 h	-215,8	$4,24 \times 10^{-7}$	$6,21 \times 10^{-5}$
360 h	-224,1	$5,41 \times 10^{-7}$	$5,01 \times 10^{-5}$
480 h	-219,2	$1,24 \times 10^{-6}$	$9,00 \times 10^{-5}$
600 h	-202,4	$1,08 \times 10^{-6}$	$1,07 \times 10^{-4}$
840 h	-239,5	$7,10 \times 10^{-7}$	$1,30 \times 10^{-4}$

A Figura 5.13 mostra uma curva que relaciona o potencial de corrosão com o tempo de tratamento térmico.

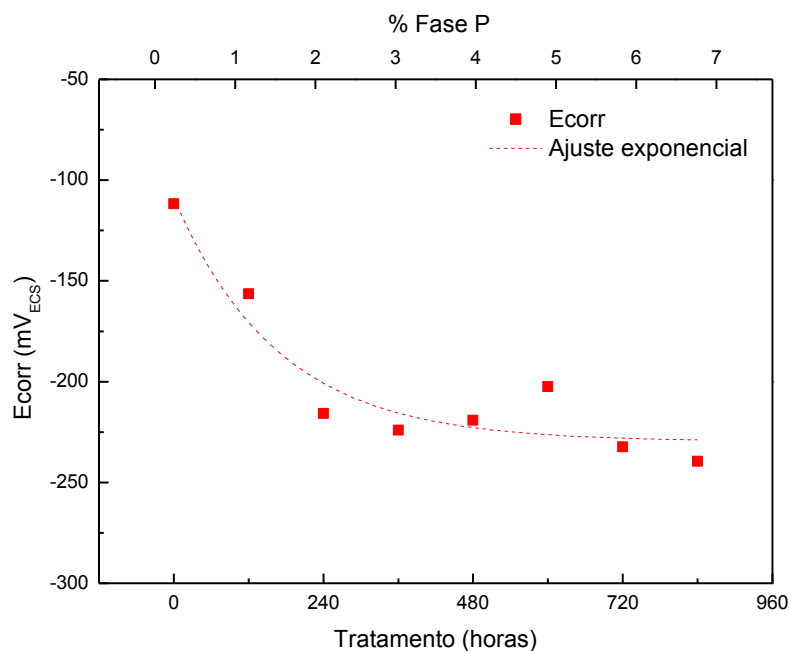


Figura 5.13 Potencial de corrosão (E_{corr}) em função do tempo de tratamento térmico em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons Cl^- , com saturação de CO_2 a 40 °C.

O gráfico mostra uma queda inicial do potencial de corrosão entre a amostra bruta e a amostra envelhecida por 240 h, a partir desse tempo de tratamento o potencial de corrosão continua diminuindo mas em uma escala menor. A diferença do potencial de corrosão entre a amostra bruta de fusão e a amostra envelhecida por 240 h foi de 104 mV, enquanto que uma diferença de apenas 23,7 mV foi obtida entre a amostra envelhecida por 240 h e a amostra tratada por 840 h.

Ao compararmos a redução do potencial de corrosão apresentado na Figura 5.13 com o diagrama TTT mostrado na Figura 3.4, notamos que existe uma relação entre o potencial de corrosão com a concentração de precipitados P. A concentração de precipitados aumenta em escala logarítmica em função do tempo de envelhecimento, enquanto que a diminuição do potencial de corrosão apresenta um decaimento exponencial.

As mudanças no potencial de corrosão para valores mais negativos é influenciado por um dos dois fatores: o favorecimento de processos anódicos na superfície do eletrodo, ou a restrição de processos catódicos na superfície do eletrodo [95]. O modelo PDM desenvolvido por Macdonald e colaboradores [41] é amplamente empregado na literatura [67,96,97], e pode ser utilizado para justificar a queda no potencial de corrosão observado na Figura 5.13. Segundo o modelo PDM, o crescimento do filme passivo é governado por reações ocorrendo nas interfaces metal/filme e filme/solução, conforme Figura 5.14.

Baseado no modelo PDM, os defeitos pontuais predominantes em um filme passivo tipo-p são as vacâncias de cátions, enquanto que os defeitos pontuais dominantes em um filme tipo-n são vacâncias de oxigênio e/ou cátions intersticiais. Assim, é possível que o aumento na concentração de precipitados P esteja alterando a concentração de doadores ou aceptores no filme passivo e por sua vez modificando o potencial de corrosão para potenciais mais ativos. O efeito da concentração da fase P na concentração de doadores e aceptores será discutida nos resultados das análises de Mott-Schottky.

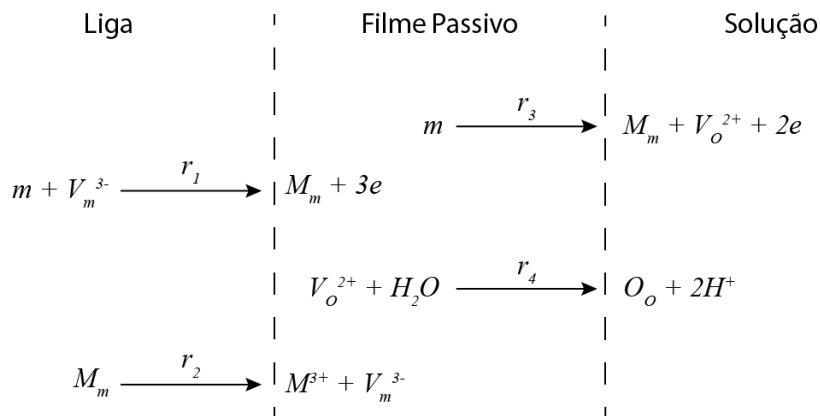


Figura 5.14 Representação esquemática de processos eletroquímicos que podem ocorrer dentro do filme passivo de acordo com o modelo PDM. m = átomos metálicos, M_m = cátions metálicos no filme, O_o = íons oxigênio no filme, V_m^{3-} = vacância de cátion, V_o^{2+} = vacância de íons oxigênio, M^{3+} = íons metálicos em solução. Adaptado de [98].

A Figura 5.15 relaciona a densidade de corrente anódica a 45 mV_{ECS} e a 600 mV_{ECS} em função do tempo de envelhecimento.

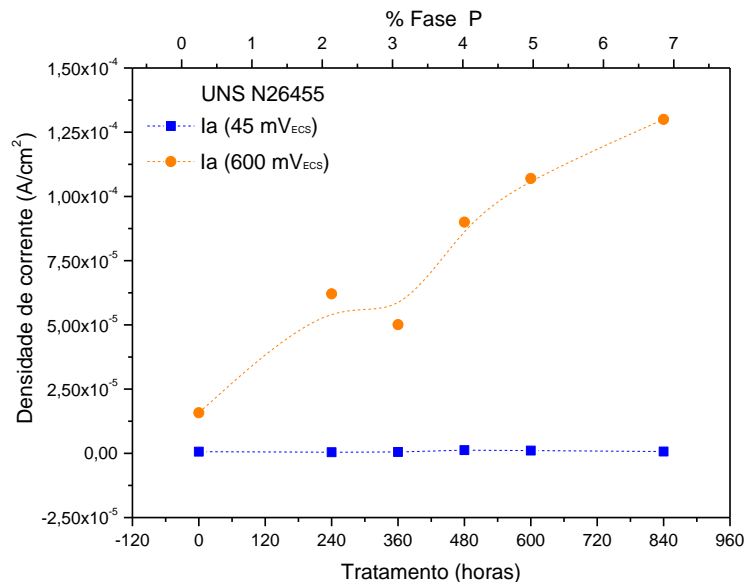
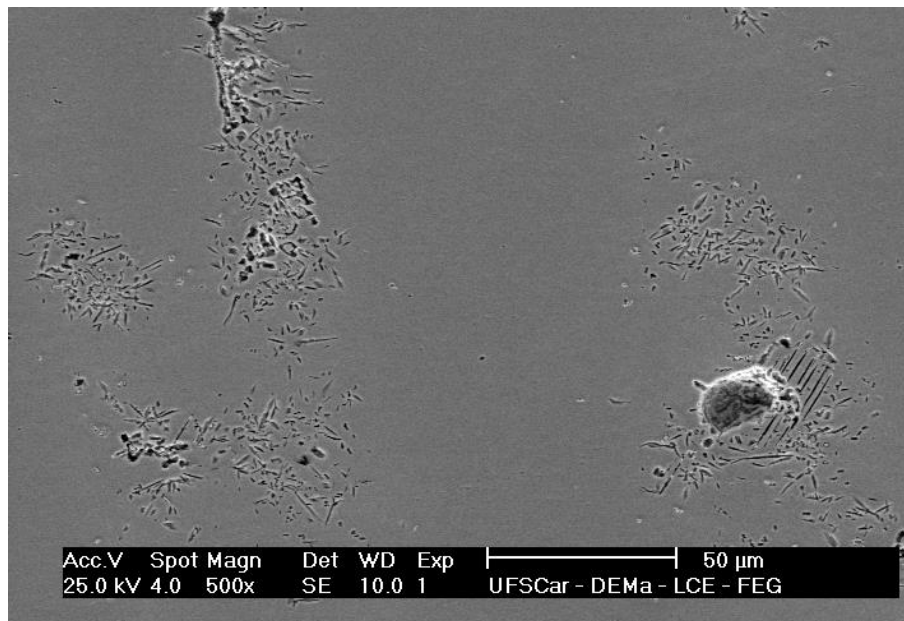


Figura 5.15 Densidade de corrente anódica a 45 mV_{ECS} e 600 mV_{ECS} versus o tempo de tratamento térmico em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons Cl⁻, com saturação de CO₂ a 40 °C.

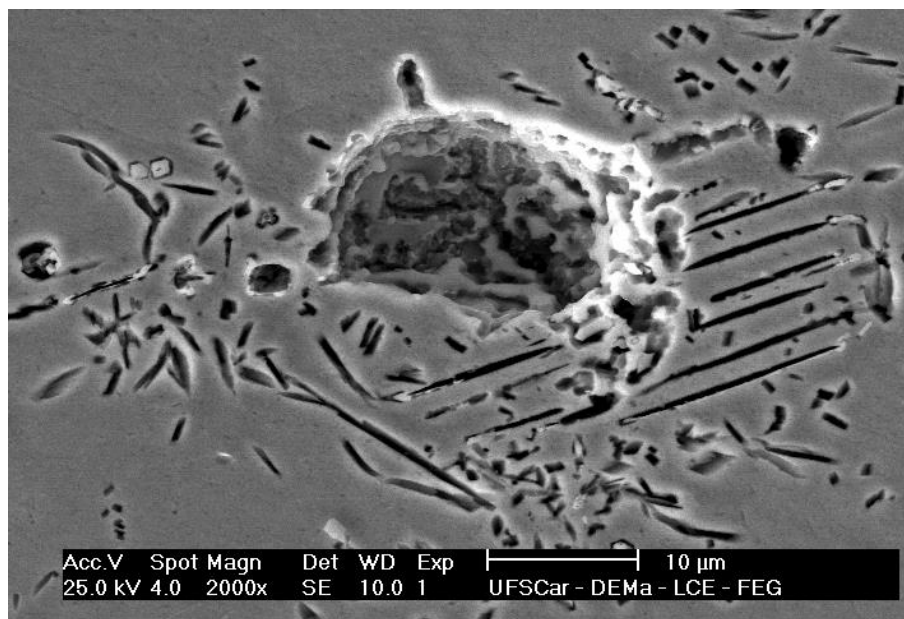
A 45 mV_{ECS}, definido como primeira região passiva, a densidade de corrente não apresentou variações significativas, sendo praticamente constante para todas as microestruturas. Em 600 mV_{ECS}, a densidade de corrente anódica experimentou um aumento com o aumento da concentração de precipitados P, sendo que para a amostra bruta de fusão, i_a 45 mV_{ECS} foi muito próximo de i_a 600 mV_{ECS}. Esta semelhança entre as duas regiões passivas encontradas para a amostra bruta de fusão pode ser justificada pela baixa concentração de precipitados na microestrutura bruta de fusão. A medida que a concentração de fase P na microestrutura da liga aumenta, a densidade de corrente anódica também aumenta. Este comportamento pode ser justificado pela dissolução anódica da fase P ocorrendo em potenciais acima de 200 mV_{ECS} e, obviamente, quanto maior a concentração de fase P maior a corrente de dissolução.

As Figuras 5.16 e 5.17 mostram micrografias obtidas por MEV das amostras envelhecidas por 360 h e 840 h após ensaios potenciodinâmicos. A análise das micrografias confirma a hipótese de dissolução anódica da fase P durante os ensaios de polarização anódicos potenciodinâmicos. Em ambas as imagens, o único ataque presente na liga foi na região dos precipitados, enquanto que na matriz austenítica não se observa corrosão localizada.

Os resultados obtidos nos testes de polarização anódicos potenciodinâmicos avaliando o efeito da microestrutura no comportamento anódico da superliga UNS N26455 mostraram que esta superliga apresenta excelente resistência ao pite, mesmo em condições tão agressivas quanto as estudadas, como altas concentrações de íons cloreto, saturação de CO₂ e temperaturas de 40 °C. A concentração de fase P afetou o comportamento anódico do material, deslocando o potencial de corrosão para potenciais mais ativos e aumentando a densidade de corrente anódica em potenciais acima de 200 mV_{ECS}. No entanto, após a dissolução completa da fase P ocorreu a repassivação da região dos precipitados e a densidade de corrente anódica estabilizou definindo uma segunda região passiva.

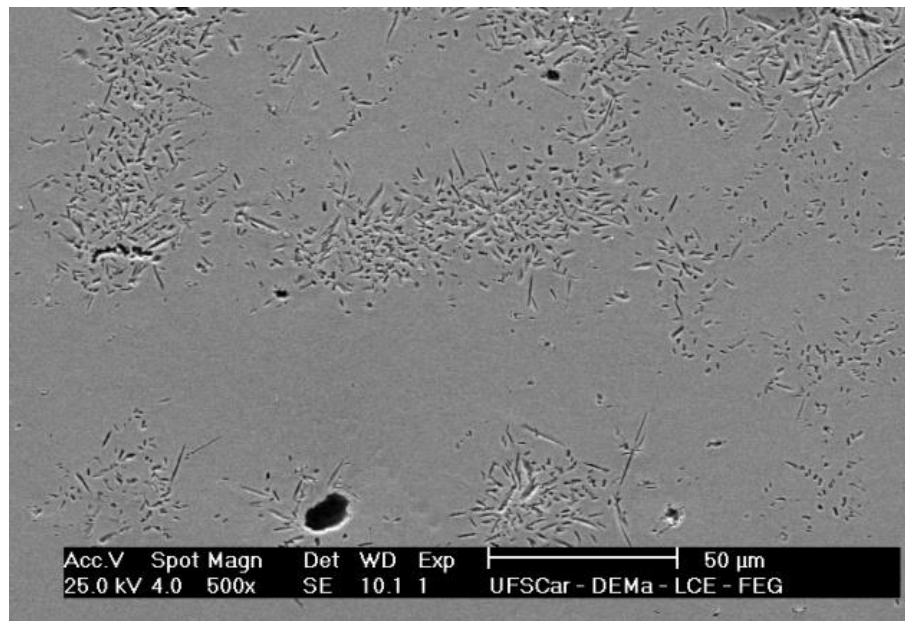


(a)

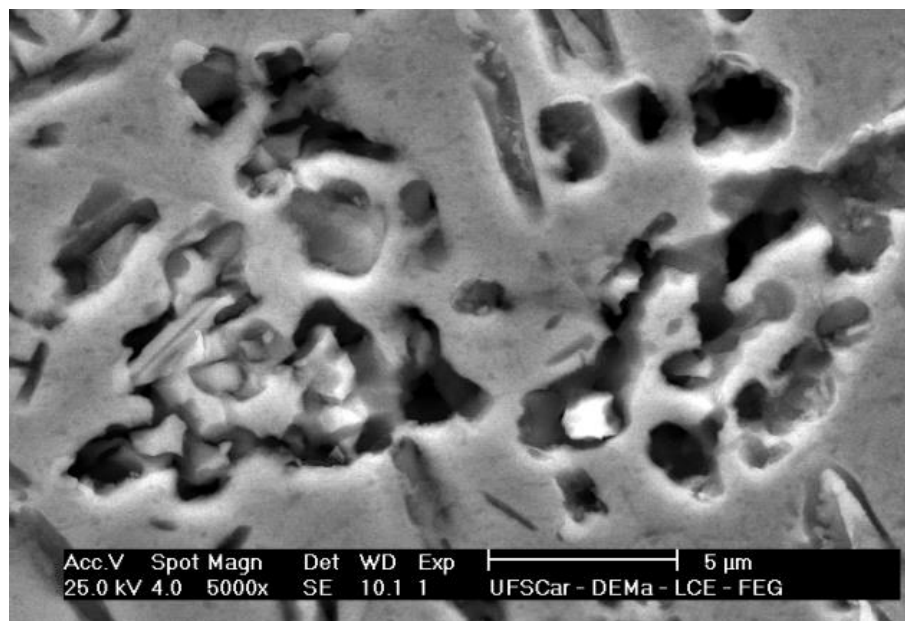


(b)

Figura 5.16 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura modo de detecção SE para a liga UNS N26455 submetida a 360 horas de envelhecimento após ensaio eletroquímico de polarização anódica potenciodinâmica em solução saturada de CO_2 contendo 180.000 ppm Cl^- a 40 °C.



(a)



(b)

Figura 5.17 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura modo de detecção SE para a liga UNS N26455 submetida a 840 horas de envelhecimento após ensaio eletroquímico de polarização anódica potenciodinâmica em solução saturada de CO_2 contendo 180.000 ppm Cl^- a 40 °C.

5.2.2.2 Polarização Potenciodinâmica Cíclica (PPC)

As Figuras 5.18 a 5.20 apresentam curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas cíclicas para a liga UNS N26455 nas condições bruta de fusão e envelhecida por 480 e 960 horas, respectivamente. A solução utilizada nos ensaios foi NaCl com concentração de 180.000 ppm de íons cloreto a 75 °C. A temperatura de 75 °C foi utilizada nos ensaios PPC com o intuito de favorecer a formação de pites em um potencial inferior ao de decomposição da água.

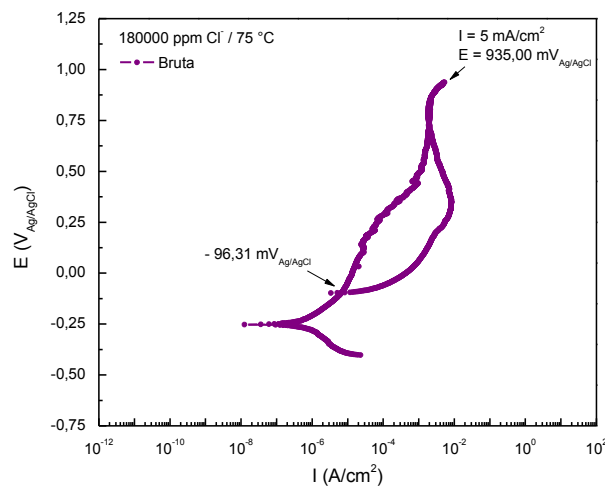


Figura 5.18 Curva de polarização potenciodinâmica cíclica da amostra bruta de fusão em solução contendo 180.000 ppm Cl⁻ a 75 °C.

A Tabela 5.4 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização cíclicas.

Tabela 5.4 Potenciais de dissolução, de repassivação e potencial a 500 mV_{Ag/AgCl} para as amostras bruta de fusão e envelhecidas por 480 e 960 horas.

Amostra	E _{dissP} (mV _{Ag/AgCl})	E _r (mV _{Ag/AgCl})	E a 5 mA/cm ² (mV _{Ag/AgCl})
Bruta	218,30	- 96,31	935,00
480 h	205,10	- 103,60	413,00
960 h	184,00	- 76,74	340,00

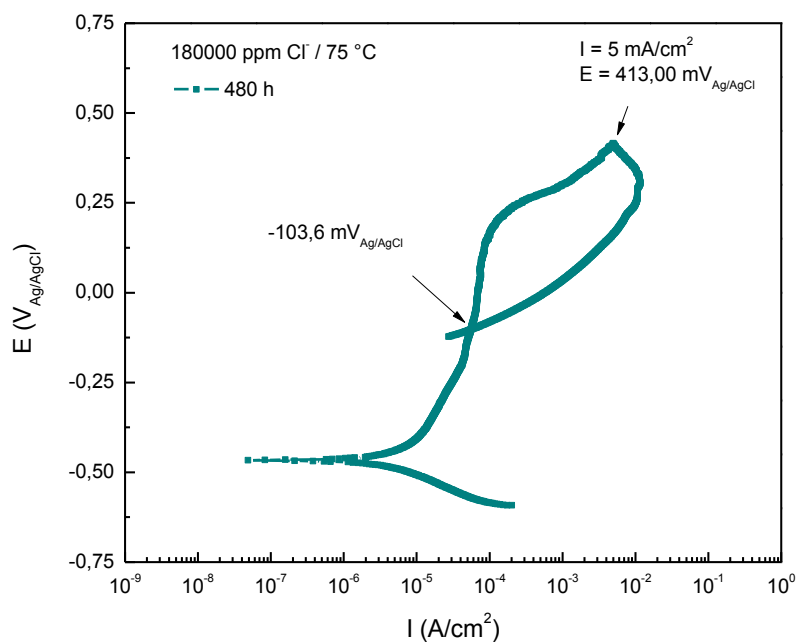


Figura 5.19 Curva de polarização potenciodinâmica cíclica da amostra envelhecida por 480 horas em solução contendo 180.000 ppm Cl⁻ a 75 °C.

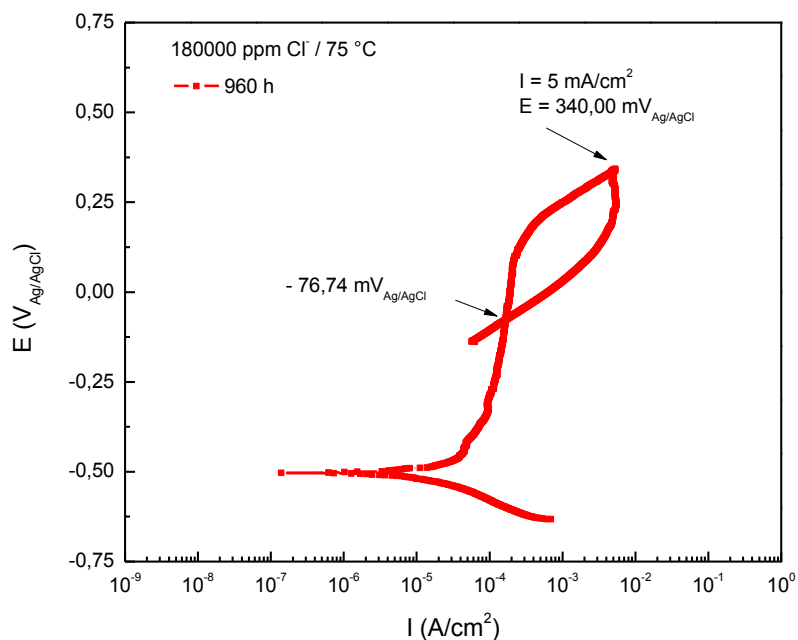


Figura 5.20 Curva de polarização potenciodinâmica cíclica da amostra envelhecida por 960 horas em solução contendo 180.000 ppm Cl⁻ a 75 °C.

Pelas curvas apresentadas nas Figuras 5.18 a 5.20, observa-se um aumento na densidade de corrente em potenciais acima de 180 mV_{Ag/AgCl}, que corresponde ao potencial de dissolução ativa da fase P. Observa-se também, que para a amostra bruta de fusão (Figura 5.18), a densidade de corrente limite de 5 mA/cm² (definida nos parâmetros de ensaio) foi atingida apenas quando o potencial alcançou um valor de 935 mV_{Ag/AgCl}, alcançando a região transpassiva do filme e de decomposição da água. Nas amostras submetidas a 480 e 960 horas de tratamento térmico, essa densidade de corrente foi atingida em 413 e 340 mV_{Ag/AgCl}, respectivamente (Figuras 5.19 e 5.20). Outro fato observado, foi que o potencial de repassivação não apresentou mudanças significativas entre as microestruturas analisadas, sendo que o valor médio obtido foi de -91,58 mV_{Ag/AgCl}, com desvio padrão de 13,13 mV. A Figura 5.21 apresenta uma curva que relaciona o potencial obtido a 5 mA/cm² e o potencial de repassivação com o tempo de envelhecimento (% fase P).

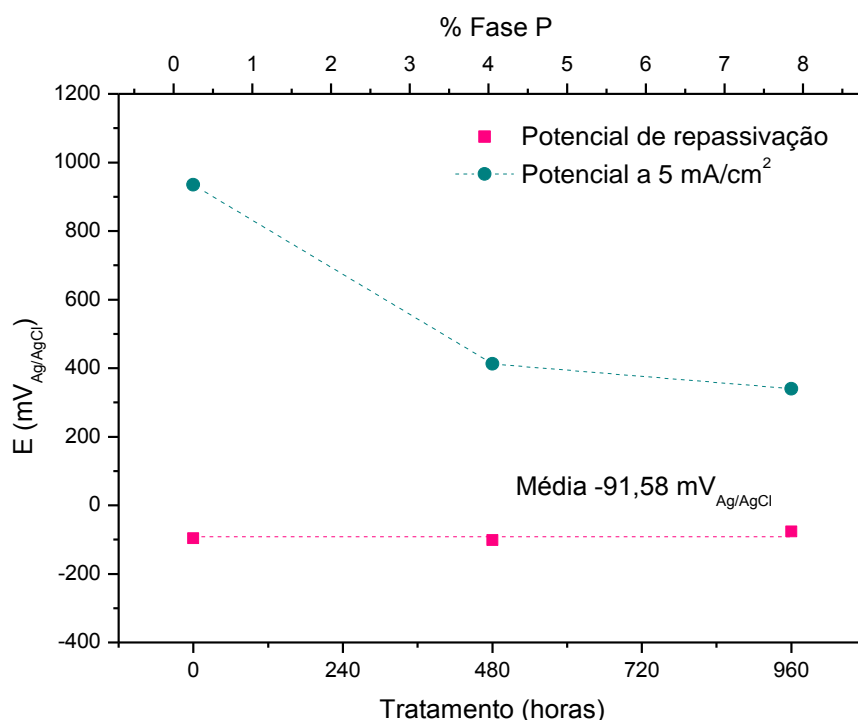


Figura 5.21 Potencial de repassivação e potencial a 5 mA/cm² em função do tempo de tratamento térmico obtidos em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons cloreto a 75 °C.

O decaimento do potencial medido a 5 mA/cm^2 em função do tempo de envelhecimento (Figura 5.21), está de acordo com os resultados encontrados nos ensaios de polarização anódica potenciodinâmica. O aumento na concentração de precipitados, implica em um aumento na densidade de corrente de dissolução ativa que está relacionada com a dissolução da fase P. Assim, as amostras com menores teores de fase P alcançam a densidade de corrente limite definida no ensaio PPC em valores de potenciais mais altos.

Pela Figura 5.21, nota-se ainda que o aumento no percentual de precipitados na microestrutura da liga não altera o potencial de repassivação. Considerando que o potencial de repassivação é obtido após a dissolução ativa da fase P, e assumindo que a fase P foi totalmente dissolvida antes da medida do potencial de repassivação, é coerente obter valores de E_r semelhantes para todas as microestruturas, visto que o potencial medido é o da matriz austenítica isenta de precipitados.

5.2.2.3 Polarização Potenciostática

As Figuras 5.22 a 5.24 mostram os resultados de polarização potenciostática para a amostra bruta de fusão e para as amostras envelhecidas por 480 e 960 h. As curvas foram obtidas em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons cloreto a $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Foram realizados ensaios potenciostáticos na faixa de potencial entre $-300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ até $200 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ com intervalo de $100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ entre os testes.

Para a amostra bruta de fusão (Figura 5.22), em toda a faixa de potencial analisada, a densidade de corrente apresentou um decaimento em função do tempo de ensaio. A região ampliada da Figura 5.22 mostra que nas amostras analisadas a $100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $200 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, as curvas apresentaram alguns picos de corrente. Estes picos estão relacionados com correntes transientes ocorrendo devido à dissolução localizada do metal [43]. Por outro lado, não foi possível determinar o tempo de indução durante todo o período de ensaio.

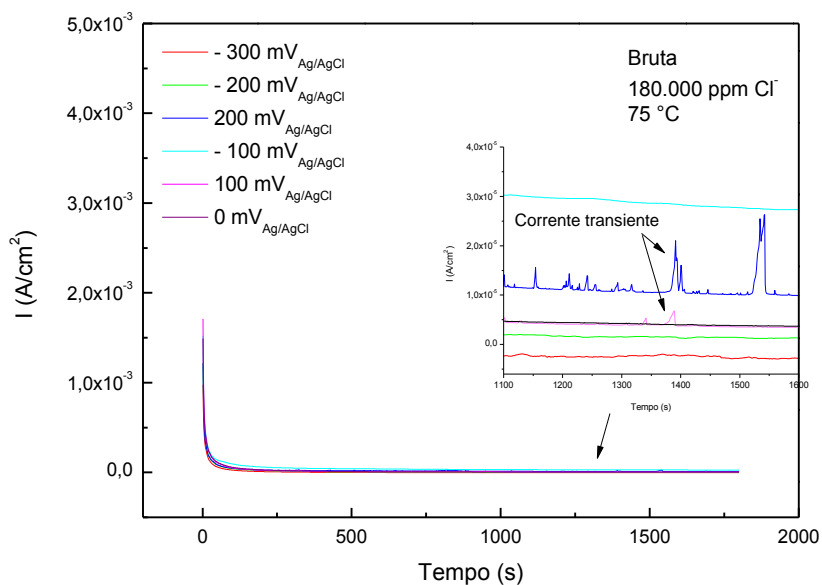


Figura 5.22 Curvas de polarização potencioestáticas para a amostra bruta de fusão obtidas em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons cloreto a 75 °C na faixa de potencial entre $-300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $200 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

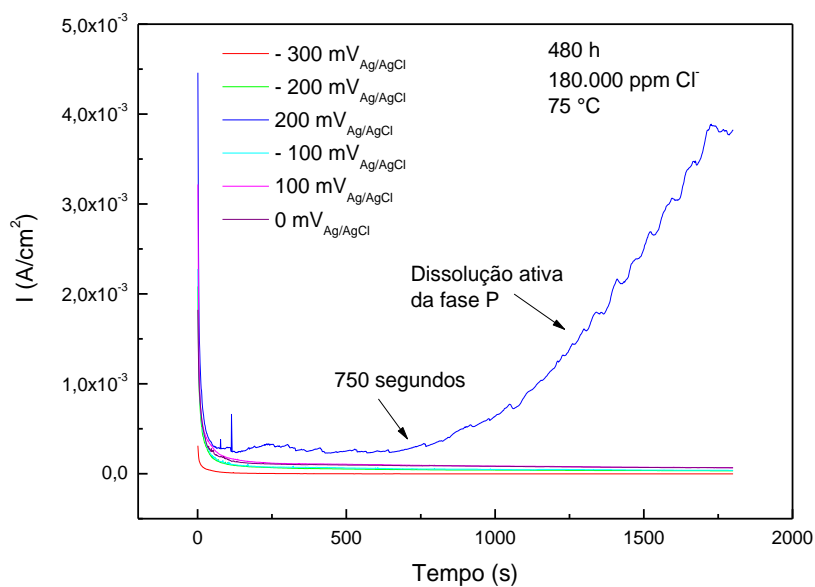


Figura 5.23 Curvas de polarização potencioestáticas para a amostra envelhecida por 480 h obtidas em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons cloreto a 75 °C na faixa de potencial entre $-300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $200 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

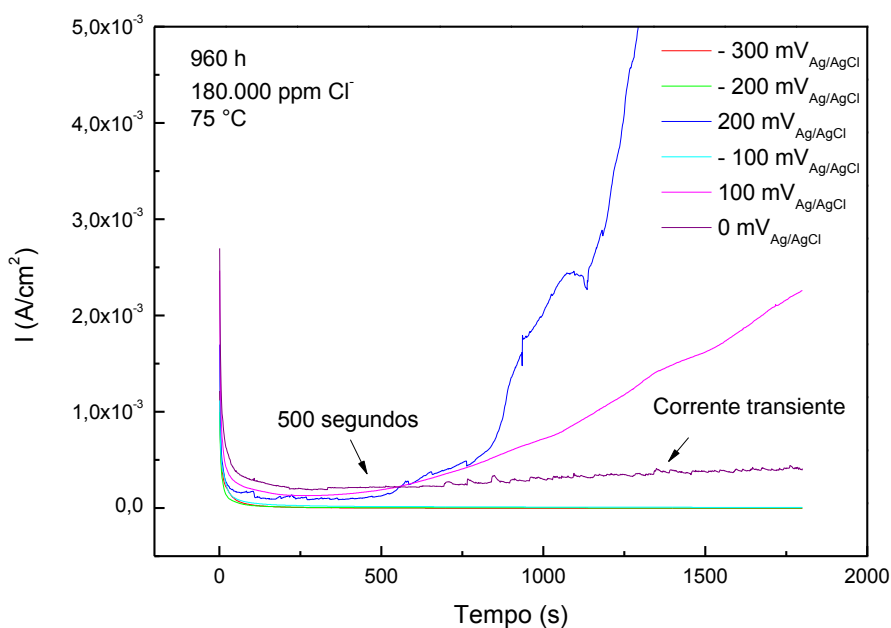


Figura 5.24 Curvas de polarização potencioestáticas para a amostra envelhecida por 960 h obtidas em solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons cloreto a 75 °C na faixa de potencial entre $-300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $200 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

Para o material envelhecido por 480 h (Figura 5.23), também foi observado um decaimento na densidade de corrente em função do tempo de ensaio. Entretanto, a queda da corrente foi observada apenas para as amostras analisadas na faixa de potencial entre $-300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. O material polarizado a $200 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ apresentou um aumento na densidade de corrente a partir de aproximadamente 750 segundos de polarização. Este aumento sugere que esteja ocorrendo a dissolução ativa da fase P na superfície do material.

O material envelhecido por 960 h apresentou resultados potencioestáticos diferentes, conforme Figura 5.24. A curva no potencial de $0 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ mostrou picos de corrente transiente, fato que não foi observado nas amostras brutas e tratadas por 480 h. Em $100 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e $200 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, o material apresentou um aumento na densidade de corrente em aproximadamente 500 segundos de ensaio, diferente da amostra envelhecida por 480 h em que o aumento da corrente ocorreu apenas em $200 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ a partir de 750 segundos.

Estes resultados sugerem que ocorreram modificações no filme passivo para as diferentes microestruturas analisadas. As amostras com maiores concentrações de precipitados P foram mais susceptíveis à dissolução ativa.

Segundo a literatura [44,80,97], o índice k apresentado na equação 4.2 obtido a partir das curvas $\log i$ versus $\log t$ representa as características de formação do filme passivo. Quando $k = -1$, indica a formação de um filme passivo compacto e altamente protetor, enquanto que $k = -0,5$ indica a presença de um filme passivo poroso. As Figuras 5.25 a 5.27 mostram as curvas $\log i$ versus $\log t$ para as amostras bruta de fusão e envelhecidas por 480 e 960 h nos potenciais $0 V_{Ag/AgCl}$, $100 mV_{Ag/AgCl}$ e $200 mV_{Ag/AgCl}$.

Ocorreram diferenças nas inclinações das curvas entre as amostras estudadas. A amostra bruta de fusão analisada a $0 V_{Ag/AgCl}$ apresentou dois estágios de formação do filme passivo, um primeiro estágio com índice $k = -0,70$, que caracteriza a formação inicial do filme passivo, e um segundo estágio com índice $k = -1,1$, que caracteriza o crescimento de um filme passivo compacto. No mesmo potencial, a amostra envelhecida por 480 h apresentou índice $k = -0,64$ e a amostra envelhecida por 960 h o índice k foi $-0,47$. Nota-se que o mecanismo de crescimento do filme passivo para as amostras com maiores concentrações de precipitados P foram similares, ambas com valor de k próximos de $-0,5$.

Os resultados obtidos a $100 mV_{Ag/AgCl}$ e $200 mV_{Ag/AgCl}$ (Figuras 5.26 e 5.27) foram semelhantes aos resultados alcançados a $0 V_{Ag/AgCl}$ (Figura 5.25). A amostra bruta de fusão apresentou índices com valores próximos de -1 e as amostras envelhecidas apresentaram índices próximos de $-0,5$. A Tabela 5.5 apresenta os valores de k obtidos para todas amostras em todos os potenciais estudados.

Tabela 5.5 Índices k obtidos das curvas log i vs log t para as amostras brutas de fusão em e envelhecidas por 480 h e 960 h nos potenciais 0 $V_{Ag/AgCl}$, 100 $mV_{Ag/AgCl}$ e 200 $mV_{Ag/AgCl}$.

Amostra	Bruta	480 h	960 h
0 $V_{Ag/AgCl}$	- 0,7 e - 1,1	- 0,64	- 0,47
100 $mV_{Ag/AgCl}$	- 0,82 e -1,1	- 0,62	- 0,53
200 $mV_{Ag/AgCl}$	-0,83	- 0,73	- 0,63

As inclinações positivas apresentadas pela amostra tratada por 480 h no potencial de 200 $mV_{Ag/AgCl}$ e na amostra envelhecida por 940 h nos potenciais 0 $V_{Ag/AgCl}$, 100 $mV_{Ag/AgCl}$ e 200 $mV_{Ag/AgCl}$ representam a dissolução ativa da fase P ocorrendo nestes potenciais.

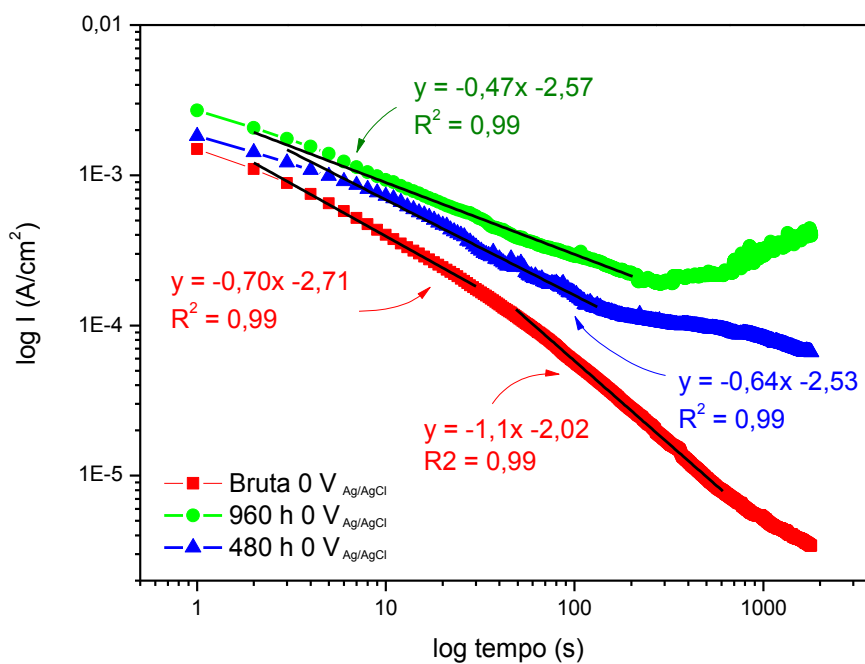


Figura 5.25 Curvas log i vs log t para as amostras bruta de fusão e envelhecidas por 480 e 960 h a 0 $V_{Ag/AgCl}$ em solução de NaCl com 180.000 ppm de Cl⁻ a 75 °C.

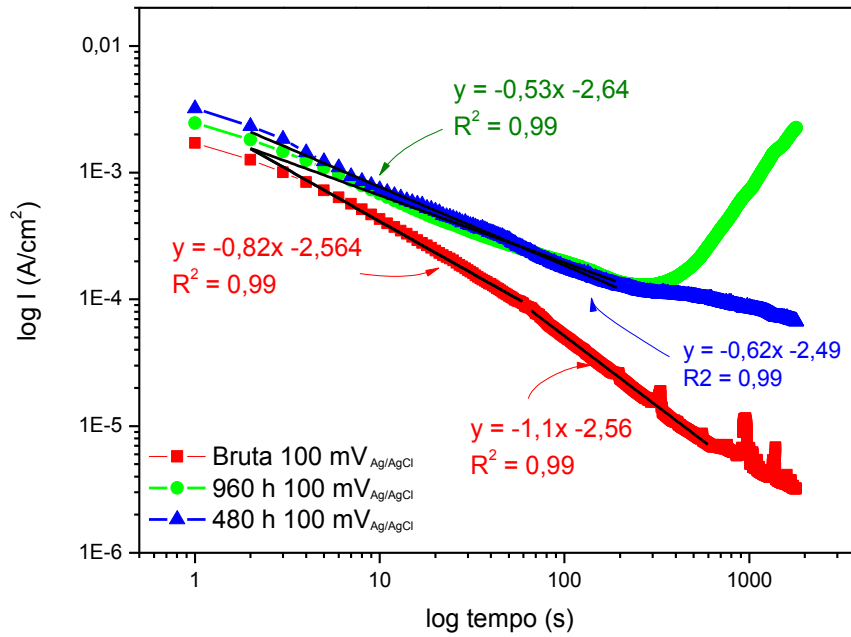


Figura 5.26 Curvas log i vs log t para as amostras bruta de fusão e envelhecidas por 480 e 960 h a 100 mV_{Ag/AgCl} em solução de NaCl com 180.000 ppm de Cl⁻ a 75 °C.

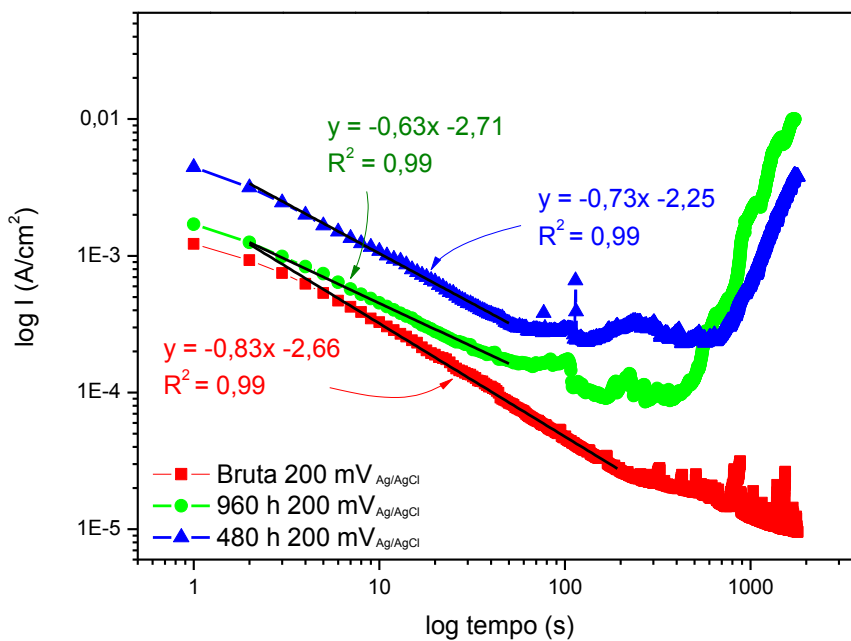


Figura 5.27 Curvas log i vs log t para as amostras bruta de fusão e envelhecidas por 480 e 960 h a 200 mV_{Ag/AgCl} em solução de NaCl com 180.000 ppm de Cl⁻ a 75 °C.

A Figura 5.28 (a) a (d) mostra os resultados obtidos por EDX ao longo da linha evidenciada na Figura 5.28 (e). Como pode ser observado, as regiões da matriz adjacentes ao precipitado são empobrecidas em molibdênio, enquanto que a região do precipitado adjacente à matriz é rica em molibdênio e empobrecida em cromo e níquel. Se analisarmos essas diferenças em termos de PRE_N , observamos que o número equivalente de resistência ao pite se altera ao longo da interface matriz/precipitado. Sendo a influência do molibdênio no PRE_N 3,3 vezes maior que a do cromo (equação 5.2) e considerando que na interface matriz/precipitado o teor de Mo diminui drasticamente, pode-se esperar valores de PRE_N nessas regiões tão baixos quanto o dos aços inoxidáveis. Estas afirmações estão de acordo com a imagem apresentada na Figura 5.29.

A Figura 5.29 (a) e (b) apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra envelhecida por 960 h após ensaio potencioestático a $200 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Ao contrário das amostras submetidas aos ensaios de polarização anódica potenciodinâmica que apresentaram dissolução completa da fase P, nos ensaios potencioestáticos foi possível observar o início do ataque corrosivo devido ao curto tempo de ensaio. Pela análise das imagens, pode-se observar que o início do ataque ocorre na interface precipitado/matriz, como mostra a Figura 5.29 (a). Na Figura 5.29 (b), além do ataque localizado nos contornos de fase, é possível verificar a ausência de pites na matriz austenítica. Estas observações indicam que as regiões da microestrutura do material que não sofreram modificação na composição química são mais resistentes à corrosão localizada, enquanto que nas regiões de interface onde um gradiente de composição está presente, o material é susceptível à dissolução localizada.

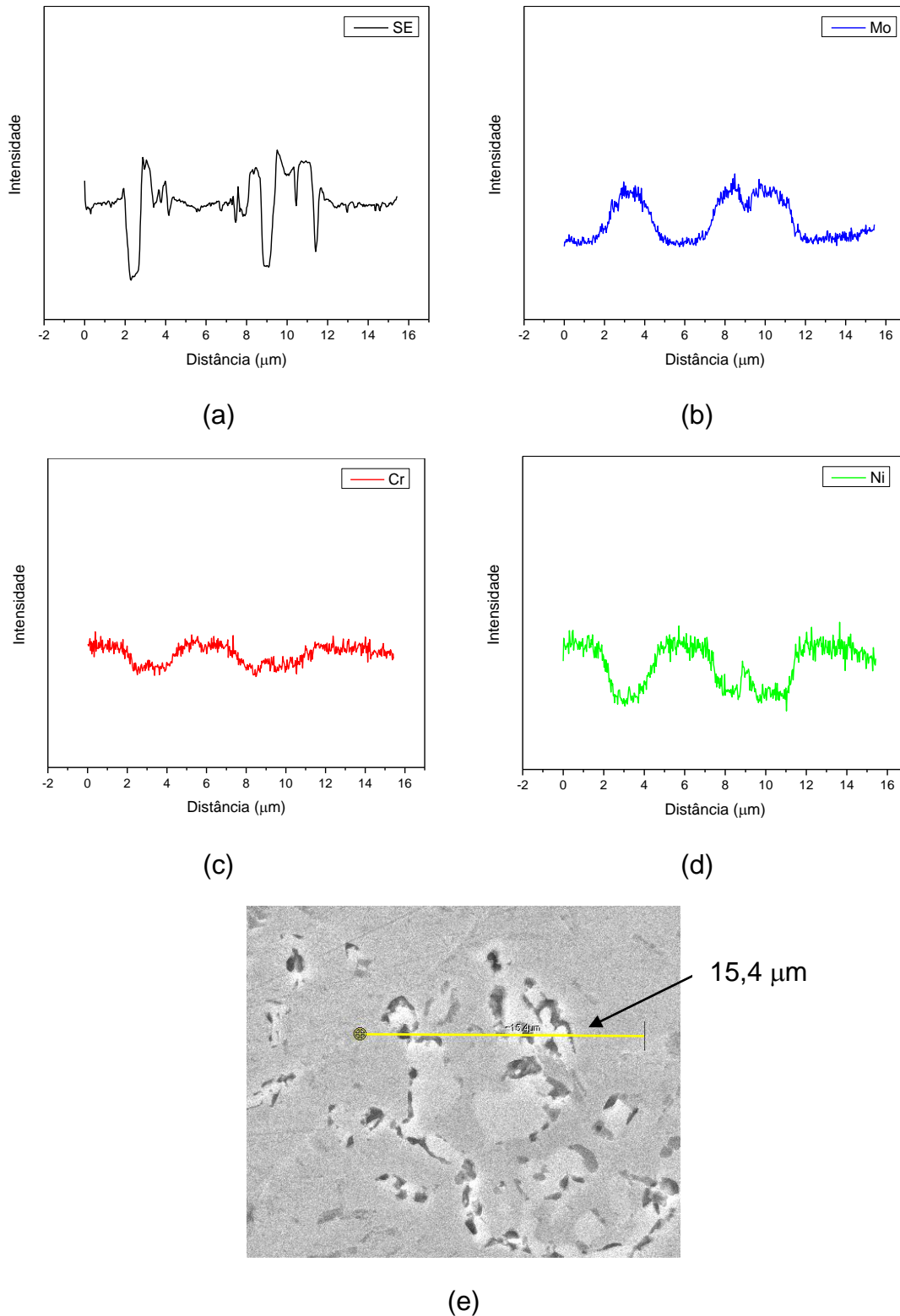
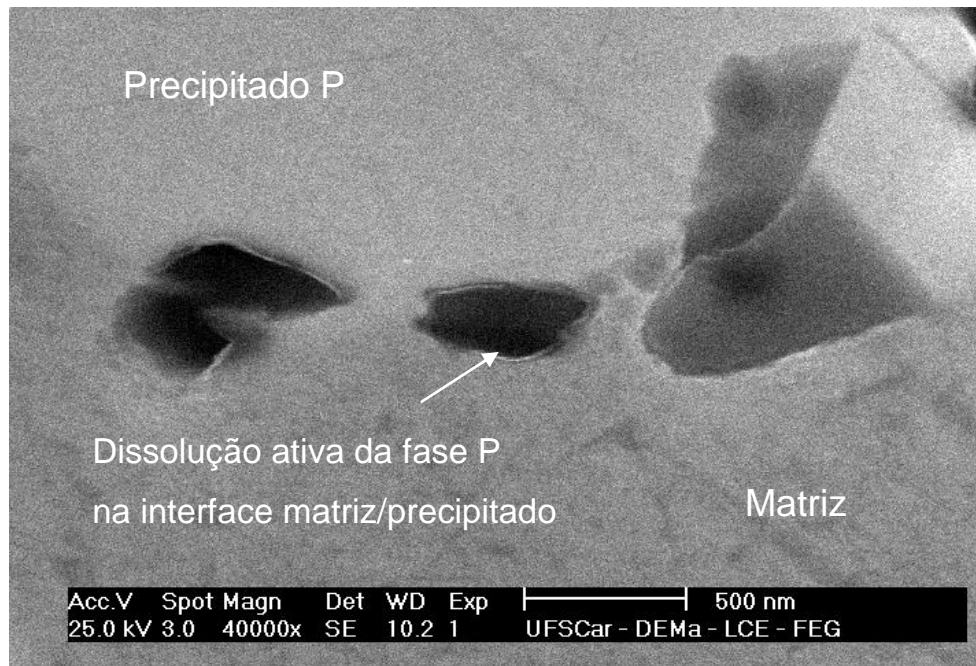
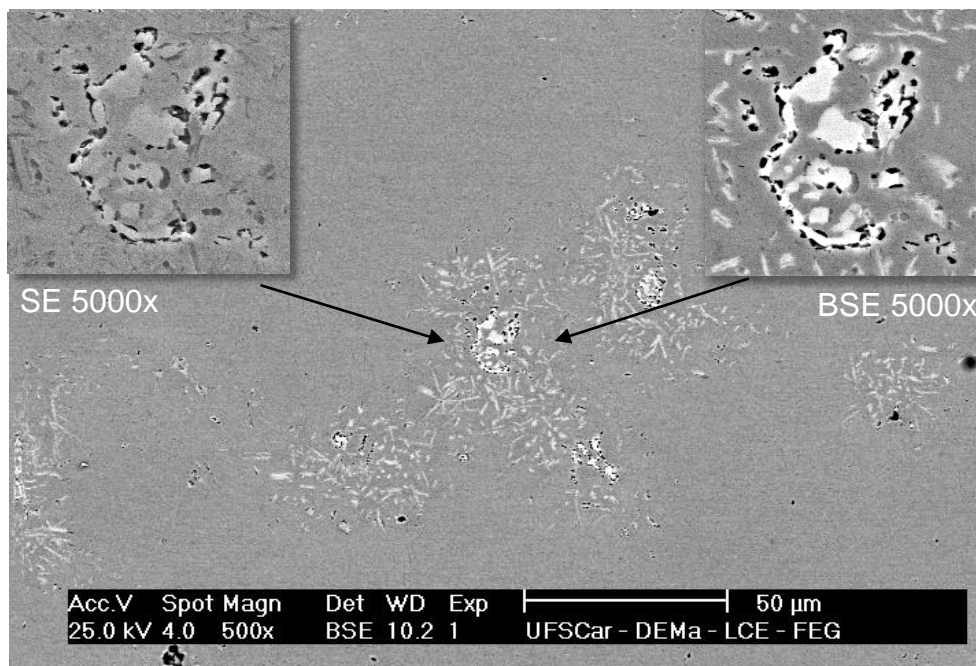


Figura 5.28 Linhas de varredura obtidas por EDX para o modo SE (a), molibdênio (b), cromo (c), níquel (d), e micrografia obtida por MEV indicando a posição de varredura (e).



(a)



(b)

Figura 5.29 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga UNS N26455 submetida a 960 horas de envelhecimento após ensaio eletroquímico de polarização potencioestática a $200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ em solução contendo 180.000 ppm Cl^- a $75 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.3 Efeito da Microestrutura na Corrosão por Frestas

5.2.3.1 Ensaio Gravimétricos

Os ensaios gravimétricos foram realizados em solução de cloreto férrico 6% a 60 °C nas amostras bruta de fusão e envelhecidas por 240, 480, 720 e 960 horas. O gráfico da Figura 5.30 mostra os resultados de perda de massa por unidade de área em função do tempo de tratamento térmico.

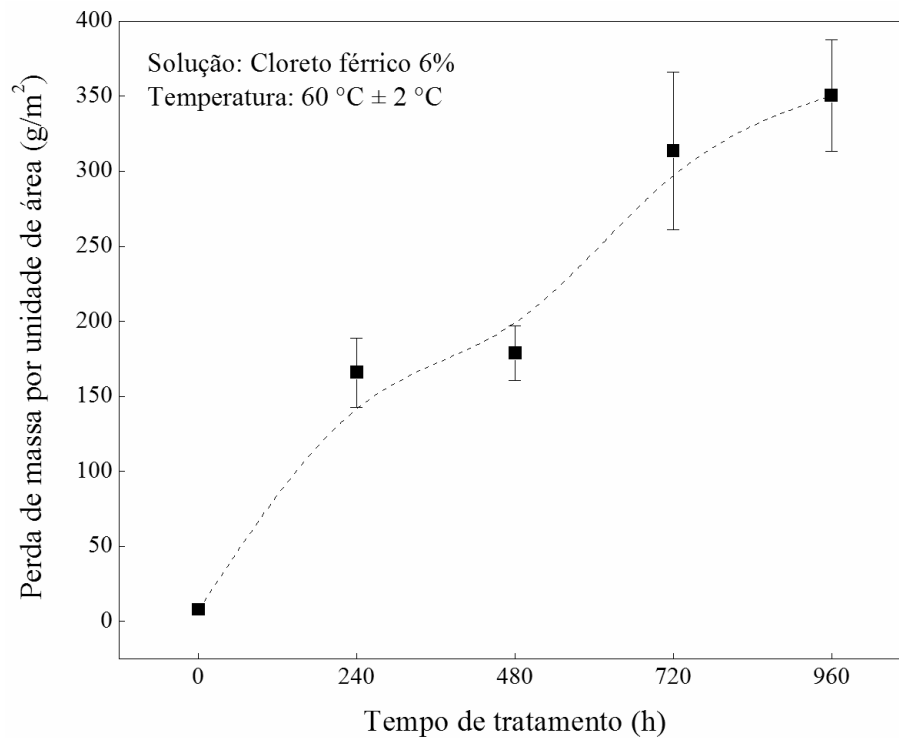


Figura 5.30 Influência do tempo de envelhecimento na perda de massa por unidade de área da superliga UNS N26455 em FeCl₃ 6% a 60 °C.

Os resultados experimentais mostram que a perda de massa é maior nas amostras submetidas em tempos maiores de envelhecimento, seguindo um crescimento aproximadamente logarítmico. O valor da perda de massa por unidade de área aumentou de 7,93 g/m² no material bruto de fusão para 165,92 g/m² na amostra envelhecida por 240 h. Para tempos maiores de

envelhecimento, o material tratado por 960 h apresentou perda de massa apenas 11,84% maior que a amostra submetida por 720 h de ensaio.

Este comportamento pode estar relacionado aos diferentes percentuais de fase P presentes na liga decorrentes dos diferentes tempos de tratamento térmico. Esta tendência também pode ser observada na imagem óptica da superfície das amostras após ataque em cloreto férrico 6% a 60 °C, como mostra a Figura 5.31.

Em geral, nas condições de ensaio as amostras submetidas em tempos maiores de tratamento sofreram ataques localizados mais severos. O material bruto de fusão apresentou frestas apenas na região de contato com o formador de fresta de PTFE, enquanto que a partir de 240 h de tratamento foram observadas frestas também nas regiões de contato com os O-rings de borracha.

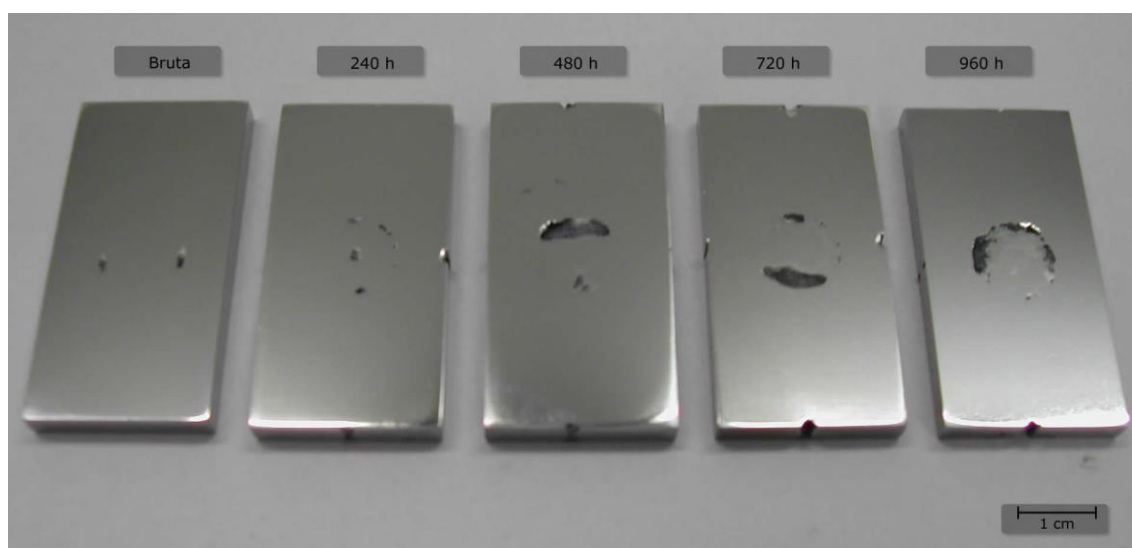


Figura 5.31 Imagem óptica das amostras após ataque em cloreto férrico 6% a 60 °C por 72 h.

A Figura 5.32 mostra a morfologia do ataque corrosivo apresentado pela superliga nos diferentes tempos de tratamento térmico.

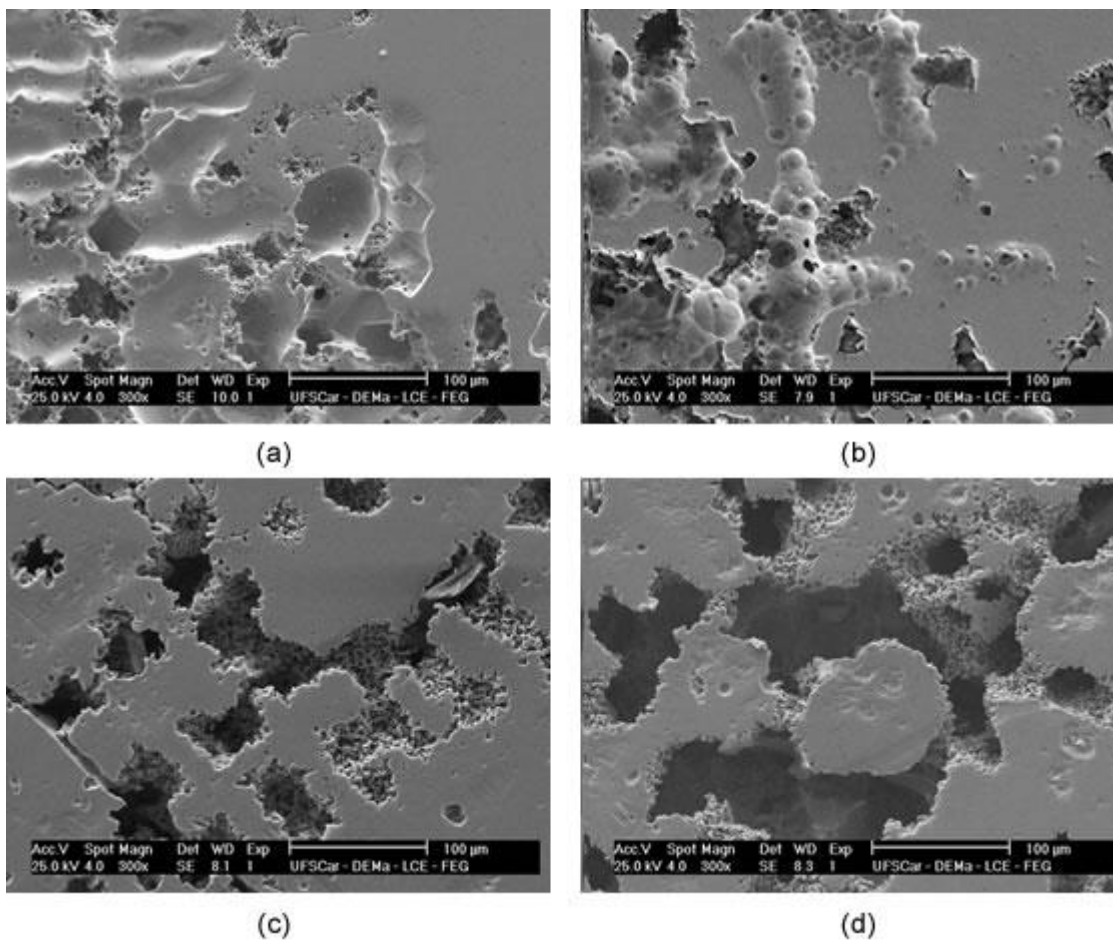


Figura 5.32 Micrografias obtidas por SE das amostras envelhecidas por: (a) 240 h, (b) 480 h, (c) 720 h e (d) 960 h, respectivamente.

O material apresentou ataque localizado severo em todas as condições analisadas, aumentando o grau de severidade com o aumento do tempo de tratamento térmico. A morfologia do ataque corrosivo em forma de cavidades interconectadas indica que alguns precipitados P também podem apresentar esta característica na microestrutura do material. É importante destacar que após ataque em cloreto férrico 6% a 60 °C, nenhuma das amostras apresentou precipitados P nas regiões adjacentes a fresta.

Segundo Azuma e colaboradores [99], a quebra do filme passivo iniciado pela formação de pites é predominante em soluções contendo cloreto férrico. Este tipo de ataque é consequência da quebra localizada do filme passivo pela ação de íons cloreto na interface matriz/precipitado [45]. Muitos estudos demonstraram a influência do molibdênio na resistência à corrosão de aços e

ligas de níquel [66,67,76,99]. O mecanismo exato no qual o molibdênio melhora a resistência à corrosão localizada das ligas de níquel não está completamente estabelecido. No entanto, uma das teorias aceitas é que o molibdênio ocupa preferencialmente posições de defeitos da estrutura do metal que poderiam atuar como sítios de dissolução, como contornos de grão e contornos de fase [67]. Os precipitados topologicamente compactos (P) apresentaram uma diferença expressiva nos seus teores de molibdênio em relação à matriz austenítica (44,69 % em peso no precipitado para 13,06 % em peso na matriz). Esta variação promove a redução do teor de molibdênio da matriz nas regiões de interfase [1]. Este empobrecimento de molibdênio sugere que o início da dissolução da superliga ocorreu nestas regiões.

A dissolução do metal na região de interface matriz/precipitado pode provocar o destacamento dos precipitados e desta forma justificar a ausência de segunda fase nas micrografias mostradas na Figura 5.32. Outra hipótese que não pode ser descartada é a corrosão galvânica ocorrendo entre a matriz austenítica e os precipitados P. A fase topologicamente compacta P apresenta alta densidade de átomos empacotados, 56 por célula unitária [12], enquanto que a matriz austenítica CFC apresenta estrutura cristalina menos compacta com 4 átomos por célula unitária. Estas diferenças de composição e estrutura cristalina entre as fases podem favorecer a dissolução seletiva da fase mais ativa.

5.2.3.2 Determinação do Potencial de Repassivação de Frestas

As Figuras 5.33 a 5.35 mostram as curvas (THE) para as amostras brutas de fusão e envelhecidas por 480 e 960 horas. O eletrólito utilizado nos ensaios foi solução de NaCl contendo 180.000 ppm de íons cloreto a 75 °C. A condição de ensaio escolhida foi a mesma daquela utilizada nos ensaios PPC para possibilitar a comparação entre os potenciais de repassivação. Pelo método THE, o potencial de repassivação de frestas (E_{rf}) é definido como o potencial no qual a densidade de corrente permanece constante durante um período de duas horas [21].

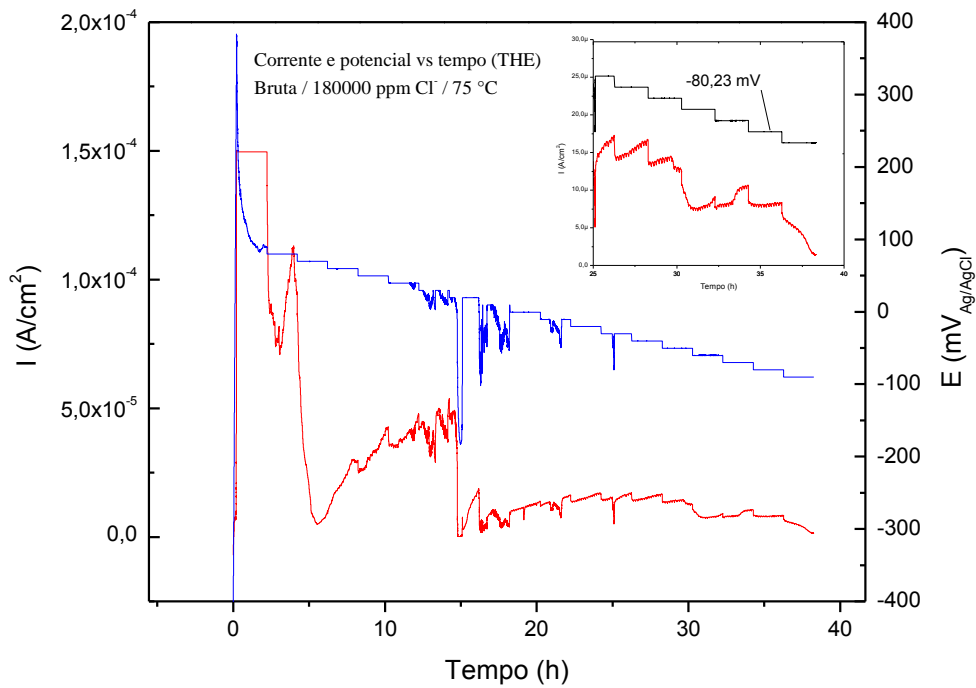


Figura 5.33 Curvas corrente e potencial vs. Tempo (THE) para a amostra bruta de fusão em solução contendo 180000 ppm Cl⁻ a 75 °C.

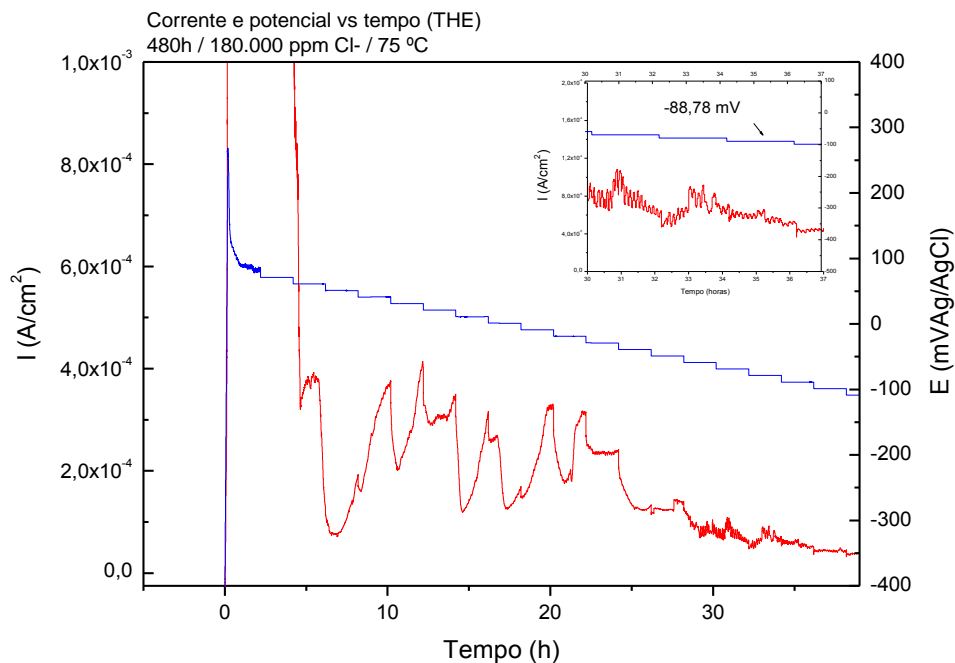


Figura 5.34 Curvas corrente e potencial vs. Tempo (THE) para a amostra envelhecida por 480 h em solução contendo 180000 ppm Cl⁻ a 75 °C.

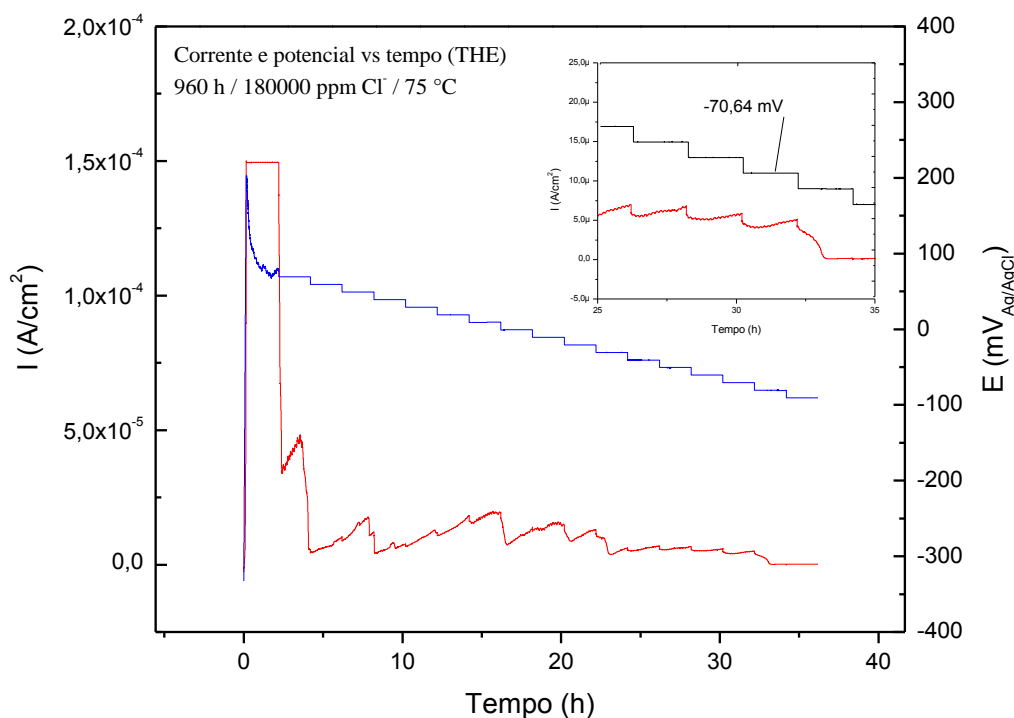


Figura 5.35 Curvas corrente e potencial vs. Tempo (THE) para a amostra envelhecida por 960 h em solução contendo 180000 ppm Cl^- a 75 °C.

O efeito da microestrutura no potencial de repassivação de frestas não apresentou diferenças significativas nas condições analisadas. As amostras apresentaram tecnicamente o mesmo potencial de repassivação, sendo - 80,23 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para a amostra bruta, - 88,78 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para a amostra envelhecida por 480 h e - 70,64 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para a amostra tratada por 960 horas. O valor médio encontrado foi - 79,88 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ com desvio padrão de 9,07 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

Estes resultados são coerentes com os encontrados na literatura. Evans e colaboradores [19], utilizando a técnica THE em ligas Ni-Cr-Mo (Alloy 22) em solução de cloreto de cálcio (5 M) a 90 °C, obtiveram um valor médio de E_{rf} de - 129,66 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, valores que são próximos aos obtidos neste trabalho. Mishra e Frankel [23], estudaram o potencial de repassivação de frestas da liga Alloy 22 em soluções com diferentes concentrações de NaCl (0,1 a 4 M) a 90 °C. Os autores utilizaram diferentes técnicas para determinação do E_{rf} e obtiveram valores variando entre - 123 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e - 23 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. As diferenças do E_{rf} encontradas entre os diferentes trabalhos pode ser justificada pela diferença de

composição entre a liga alloy 22 e a liga UNS N26455. Outro fator que contribuiu neste sentido é a concentração de íons Cl^- utilizada em cada estudo. Segundo Carranza e colaboradores [100], E_{rf} diminui com o aumento da concentração de Cl^- na solução obedecendo uma relação do tipo:

$$E = A - B \log[Cl^-] \quad (5.4)$$

Comparando o potencial de repassivação de fresta médio obtido nos ensaios THE com o potencial de repassivação apresentados na Figura 5.21 (ensaios de polarização cíclica), verifica-se uma diferença entre as médias de apenas 11,7 mV. Esta semelhança sugere que o potencial de repassivação obtido pelo método THE é equivalente ao potencial de repassivação obtido pelo método PPC. Da mesma forma que nos ensaios de polarização cíclica, a repassivação do material ocorreu após dissolução completa dos precipitados P. Assim, o potencial de repassivação medido foi da superfície do eletrodo que estava livre de precipitados. Esta analogia justifica a semelhança encontrada entre os valores obtidos nos dois tipos de ensaio.

Segundo a literatura [21], a corrosão por frestas é esperada quando o potencial de corrosão é igual ou superior ao potencial de repassivação de frestas. Na condição estudada, o potencial de corrosão foi na ordem de $-300 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ e diminuiu com o aumento da concentração de fase P, enquanto que o potencial de repassivação de frestas foi aproximadamente constante para todas as microestruturas. Esta análise sugere que mesmo em condições tão agressivas quanto as submetidas neste trabalho, a superliga UNS N26455 apresenta excelente resistência à corrosão por frestas mesmo com o aumento da concentração de precipitados P.

Os resultados de THE mostraram que o valor de E_{rf} é independente da concentração de fase P presente na liga, e por sua vez a resistência à corrosão por frestas não é afetada pela presença destes precipitados. Por outro lado, os ensaios gravimétricos mostraram que quanto maior a concentração de fase P na microestrutura da liga, maior o ataque localizado sofrido pelo material. Esta discrepância está relacionada com o fato que o E_{rf} é medido após a dissolução

dos precipitados, enquanto que os ensaios gravimétricos medem a soma dos efeitos do ataque localizado e da dissolução da fase P. Assim, apesar dos potenciais de repassivação de fresta serem aproximadamente os mesmos para todas as microestruturas analisadas, a concentração de precipitados P tem um papel negativo na corrosão por frestas da liga UNS N26455.

5.2.4 Efeito da Microestrutura nas Propriedades do Filme Passivo

5.2.4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados no potencial de circuito aberto e a 0 V_{Ag/AgCl}. O potencial de 0 V_{Ag/AgCl} foi selecionado baseado nas curvas pontenciodinâmicas que mostraram uma região passiva estável para todas as condições microestruturais estudadas. A solução utilizada nos ensaios foi NaCl com concentração de 180.000 ppm de íons cloreto a 75 °C, mesma condição utilizada nos ensaios PPC, THE e polarização potencioestática.

A Figura 5.36 mostra os circuitos elétricos equivalentes (CEE's) utilizados para modelar os dados obtidos nos ensaios de EIS. Estes modelos são frequentemente utilizados para descrever o comportamento de impedância de ligas do sistema Ni-Cr-Mo [33,101], e apresentaram resultados satisfatórios em relação aos dados experimentais obtidos. Segundo a literatura [102,103], ajustes aceitáveis apresentam valores de chi-quadrado (χ^2) na ordem de 10^{-3} ou inferiores. No caso dos CEE's utilizados, todos os valores de χ^2 obtidos estão na ordem de 10^{-3} e 10^{-4} e são apresentados na Tabela 5.6.

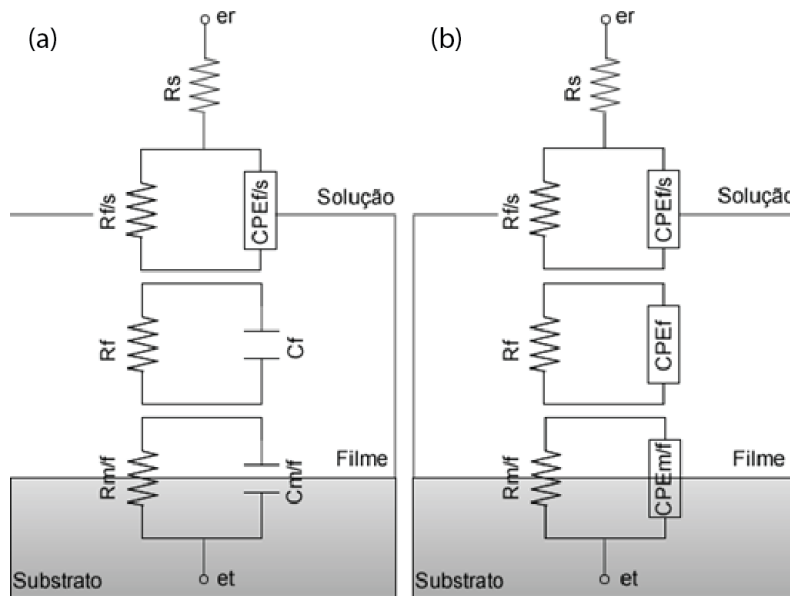


Figura 5.36 Circuitos elétricos equivalentes utilizados para o ajuste das curvas de EIS para obtenção dos parâmetros de impedância.

No CEE apresentado na Figura 5.36 (a), $R_{m/f}$ e $C_{m/f}$ representam as contribuições resistivas e capacitivas da interface metal/filme, R_f e C_f as propriedades elétricas do filme passivo, e $R_{f/s}$ e $CPE_{f/s}$ representam os processos que ocorrem na interface filme/solução. Analogamente, o CEE mostrado na Figura 5.36 (b) apresenta a mesma interpretação física do caso anterior, no entanto, as capacitâncias $C_{m/f}$ e C_f foram substituídas por CPE's (elemento constante de fase).

O elemento constante de fase é frequentemente utilizado em circuitos elétricos equivalentes para o ajuste dos dados experimentais de impedância [52]. A interpretação física do uso de CPE's não é clara, no entanto os CPE's são normalmente associados com heterogeneidades superficiais do eletrodo [104–106].

A capacitância efetiva (C_{ef}) pode ser obtida a partir dos parâmetros do CPE pela seguinte equação (5.5) [105]:

$$C_{ef} = Q^{1/n} R_f^{(1-n)/n} \quad (5.5)$$

onde:

n é um índice que indica quanto o CEE está próximo de um capacitor ideal ($n = 1$) ou de um elemento de Warburg ($n = 0,5$);
 Q é a capacitância do CPE quando $n = 1$.

A resistência à polarização (R_p) foi definida como a soma das resistências individuais dos CEE's utilizados ($R_p = R_{f/s} + R_f + R_{m/f}$). A partir dos valores de R_p obtidos no potencial de circuito aberto, foi calculada a taxa de corrosão uniforme (TC) da superliga para as diferentes microestruturas analisadas. As constantes de Tafel, β_A e β_C , foram assumidas por $\pm 0,12$ V/Década. Estes valores não representam um mecanismo de corrosão específico, simplesmente são os comumente utilizados na literatura [33]

A taxa de corrosão foi calculada utilizando as equações (5.6) e (5.7):

$$TC(mm/ano) = \frac{Ki_{corr}EW}{\rho} \quad (5.6)$$

$$i_{corr} = \frac{\beta_A\beta_C}{2,3R_p(\beta_A + \beta_C)} \quad (5.7)$$

onde:

i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão;

EW é o peso equivalente (23,28) [107];

ρ é a densidade do material (8,64 g/cm³);

K é um fator de conversão ($3,27 \times 10^{-3}$ $\mu\text{m.g/ano} \cdot \mu\text{A.cm}$ [107]).

O diagrama de Bode é constituído por dois gráficos, o primeiro relaciona o módulo da impedância ($|Z|$) com a frequência, enquanto que o segundo relaciona a frequência com o ângulo de fase ($-\theta$). Em ambos os gráficos a frequência é apresentada na escala logarítmica. As Figuras 5.37 e 5.38 apresentam os diagramas de Bode da liga UNS N26455 bruta e envelhecida por 480 h e 960 h em solução contendo 180.000 ppm de íons cloreto a 75 °C nos potenciais E_{ca} e 0 $V_{Ag/AgCl}$.

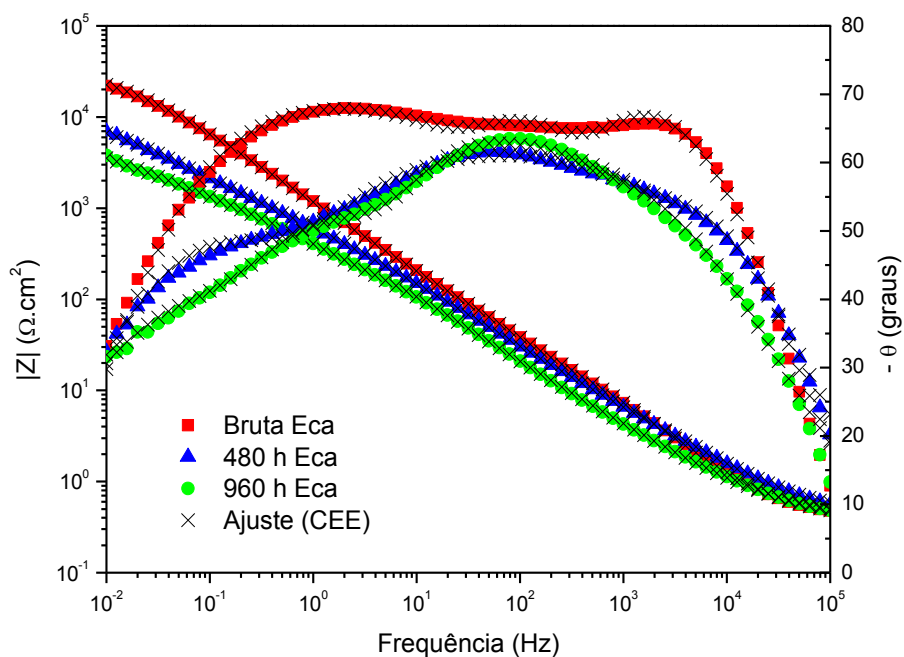


Figura 5.37 Diagramas de Bode para a amostra bruta de fusão e envelhecidas por 480 e 960 horas em solução de NaCl com 180.000 ppm de íons Cl^- a 75 °C obtidas no potencial de circuito aberto.

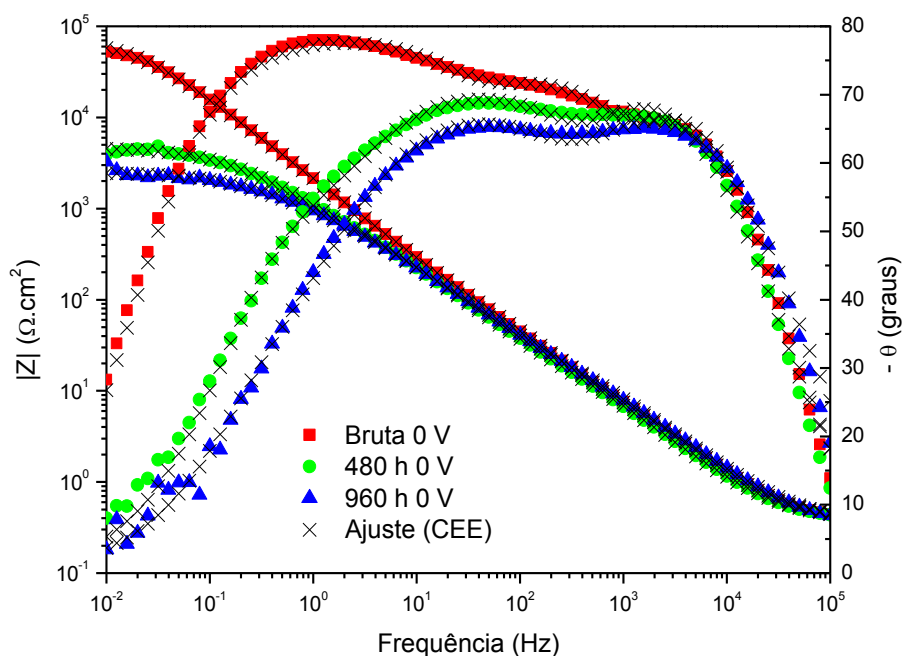


Figura 5.38 Diagramas de Bode para a amostra bruta de fusão e envelhecidas por 480 e 960 horas em solução de NaCl com 180.000 ppm de íons Cl^- a 75 °C obtidas no potencial 0 V_{Ag/AgCl}.

Em todos os casos, em frequências acima de 10^4 Hz, as amostras exibiram uma região de baixa impedância com ângulo de fase ($-\theta$) tendendo a 0 graus, indicando que a impedância (Z) nesta faixa de frequência é dominada pela resistência do eletrólito.

Pelos valores obtidos para o módulo de Z ($|Z|$) nos dois potenciais estudados (E_{ca} e $0 V_{Ag/AgCl}$), observa-se que as amostras apresentam valores de $|Z|$ em baixas frequências na mesma ordem de grandeza. A amostra bruta de fusão apresentou $|Z|$ na ordem de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ no E_{ca} e a $0 V_{Ag/AgCl}$, enquanto que as amostras envelhecidas apresentaram $|Z|$ na ordem de $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ nos dois potenciais. Estes resultados indicam que o filme passivo formado no potencial de corrosão apresenta características de condução semelhantes ao filme passivo formado a $0 V_{Ag/AgCl}$. Por outro lado, as amostras envelhecidas mostraram comportamentos de impedância diferentes do apresentado pela amostra bruta de fusão. Na faixa de frequência entre 0,01 e 1 Hz, o valor de $|Z|$ para as amostras envelhecidas foi aproximadamente uma ordem de grandeza menor que o da amostra bruta de fusão, e este comportamento sugere que o filme de óxido das amostras envelhecidas permite a transferência de carga através do óxido com maior facilidade, indicando que as amostras com maiores concentrações de precipitados P possuem menor resistência à corrosão quando comparadas com a amostra bruta de fusão que possui baixos teores de precipitado P.

O diagrama de Nyquist apresenta no eixo das abscissas os valores do componente real da impedância do sistema (Z') e no eixo das ordenadas o componente imaginário (Z''). É possível a partir do diagrama de Nyquist estimar com um certo grau de confiança alguns parâmetros de impedância do circuito equivalente analisado, como por exemplo, a resistência da solução (R_s) e a resistência à polarização (R_p) [106,108]. As Figuras 5.39 e 5.40 apresentam os diagramas de Nyquist obtidos no potencial de circuito aberto e a $0 V_{Ag/AgCl}$ respectivamente, para as amostras bruta de fusão e envelhecidas por 480 e 960 horas.

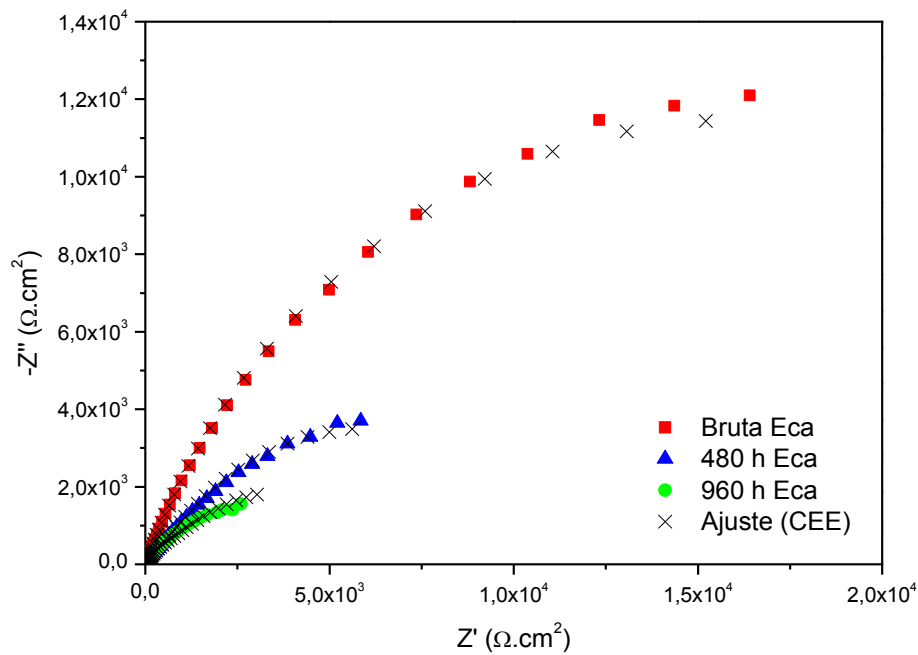


Figura 5.39 Diagramas de Nyquist para as amostras brutas de fusão e envelhecidas por 480 e 960 horas em solução de NaCl com 180.000 ppm de íons Cl^- a 75°C obtidas no potencial de circuito aberto.

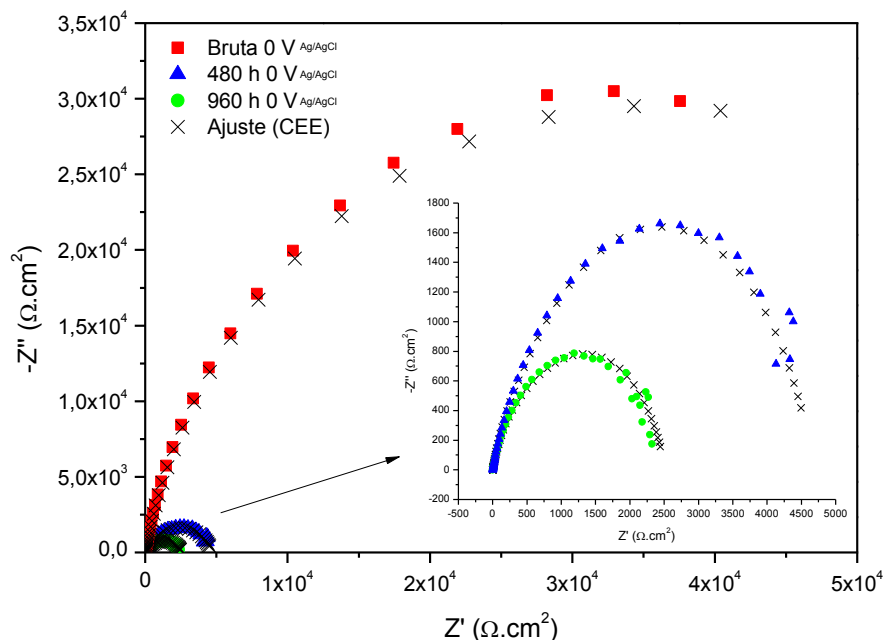


Figura 5.40 Diagramas de Nyquist para as amostras brutas de fusão e envelhecidas por 480 e 960 horas em solução de NaCl com 180.000 ppm de íons Cl^- a 75°C obtidas no potencial $0\text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$.

Como pode ser observado, as curvas são caracterizadas por semi-arcos capacitivos abertos, indicando mecanismos de corrosão similares. Houve diferenças no diâmetro dos semi-arcos capacitivos para todas as microestruturas estudadas. Este diâmetro está diretamente relacionado com a resistência à polarização do material e representa mudanças nas características do filme passivo [80]. A partir dos dados obtidos pela análise dos CEE's, foi calculado a resistência à polarização de todas as amostras, que por sua vez aumentou na seguinte ordem: bruta > 480 h > 960 h. Analogamente, a taxa de corrosão calculada no potencial de corrosão aumentou na ordem contrária: 960 h > 480 h > bruta. A resistência à polarização está relacionada com a resistência ao transporte de cargas através do filme passivo, e por sua vez, quanto maior a condução eletrônica e iônica no filme, maior a taxa de corrosão. A Tabela 5.6 mostra todos os parâmetros de impedância obtidos e a taxa de corrosão calculada.

A Figura 5.41 relaciona R_p em função da microestrutura para os dois potenciais estudados. A resistência à polarização apresentada pela amostra bruta de fusão no potencial de circuito aberto foi aproximadamente 50% menor que no potencial $0 V_{Ag/AgCl}$. Esta diferença está de acordo com os resultados obtidos por Priyantha e colaboradores [101], que estudaram o aumento de R_p em função do potencial para ligas do sistema Ni-Cr-Mo em solução saturada de NaCl a 80 °C. Os resultados mostraram que R_p aumenta em função do potencial até aproximadamente 400 mV_{SHE} e depois diminui em potenciais mais elevados. Segundo os autores, o aumento de R_p em função do potencial está relacionado com o crescimento do filme de óxido, e acima de 400 mV_{SHE} o potencial está próximo da região transpassiva onde a impedância interfacial diminui com a redução da espessura do filme.

Tabela 5.6 Valores dos parâmetros de impedância obtidos para a liga UNS N26455 bruta de fusão e envelhecida por 480 e 960 h em NaCl com 180.000 ppm de íons cloreto a 75 °C nos potenciais E_{CA} e 0 $V_{Ag/AgCl}$.

Material	Bruta	480 h	960 h	Bruta	480 h	960 h
Potencial	E_{CA}			0 $V_{Ag/AgCl}$		
Interface Metal/Filme						
R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	2,68	$11,45 \times 10^3$	$6,84 \times 10^3$	$71,13 \times 10^3$	$4,34 \times 10^3$	$1,94 \times 10^3$
n	-	0,70	0,64	0,88	0,81	0,77
Q (S^*s^n/cm^2)	-	$6,85 \times 10^{-4}$	$1,24 \times 10^{-3}$	$9,39 \times 10^{-5}$	$2,33 \times 10^{-4}$	$3,79 \times 10^{-4}$
C/eq ($F \cdot \text{cm}^{-2}$)	$9,82 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$1,27 \times 10^{-4}$	$2,34 \times 10^{-4}$	$3,46 \times 10^{-4}$
Filme						
R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	12,63	395,20	420,70	17,68	321,50	571,80
n	-	0,71	0,80	0,86	0,82	0,80
Q (S^*s^n/cm^2)	-	$7,27 \times 10^{-4}$	$1,53 \times 10^{-3}$	$3,74 \times 10^{-4}$	$3,95 \times 10^{-4}$	$2,90 \times 10^{-4}$
C/eq ($F \cdot \text{cm}^{-2}$)	$3,46 \times 10^{-4}$	$4,37 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-4}$	$2,51 \times 10^{-4}$	$1,85 \times 10^{-4}$
Lss (nm)	0,077	0,061	0,019	0,161	0,106	0,144
Interface Filme/Solução						
R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$32,68 \times 10^3$	0,50	43,82	1,72	2,37	3,35
n	0,78	0,90	0,94	0,94	0,98	0,94
Q (S^*s^n/cm^2)	$2,03 \times 10^{-4}$	$2,90 \times 10^{-4}$	$6,18 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-4}$	$1,58 \times 10^{-4}$
C/eq ($F \cdot \text{cm}^{-2}$)	$3,47 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-4}$	$4,91 \times 10^{-4}$	$5,83 \times 10^{-5}$	$1,09 \times 10^{-4}$	$8,22 \times 10^{-5}$
Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0,41	0,43	0,38	0,41	0,38	0,34
Parâmetros Calculados						
Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$32,69 \times 10^3$	$11,84 \times 10^3$	$6,94 \times 10^3$	$71,15 \times 10^3$	$4,66 \times 10^3$	$2,51 \times 10^3$
i_{corr} (A/cm^2)	$0,80 \times 10^{-6}$	$2,20 \times 10^{-6}$	$3,80 \times 10^{-6}$			
TC ($\mu\text{m}/\text{ano}$)	7,03	19,41	33,12			
χ^2	$9,78 \times 10^{-4}$	$3,47 \times 10^{-4}$	$6,73 \times 10^{-4}$	$6,95 \times 10^{-4}$	$1,61 \times 10^{-3}$	$2,07 \times 10^{-3}$

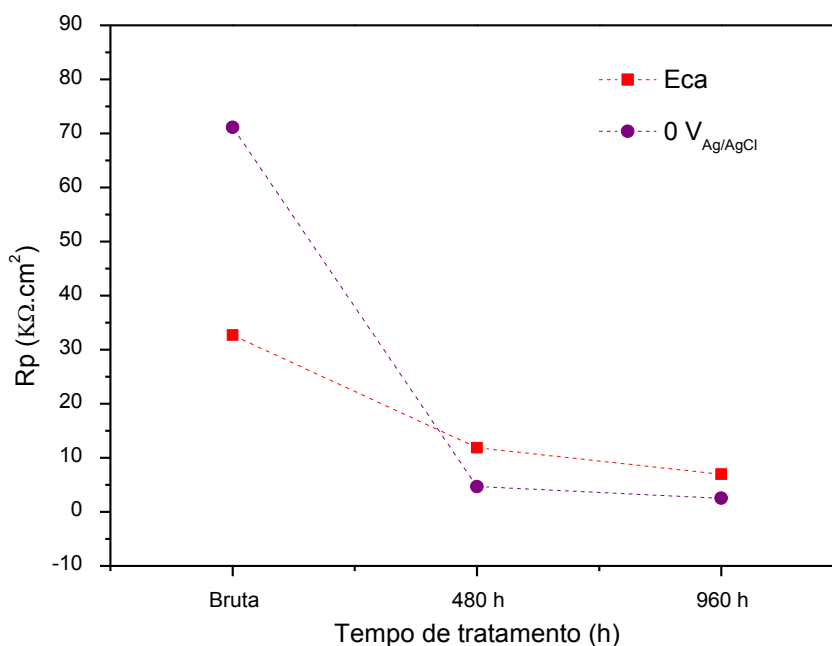


Figura 5.41 Variação da resistência à polarização em função do tempo de tratamento térmico obtida dos ensaios de impedância eletroquímica no potencial de circuito aberto e a $0 V_{Ag/AgCl}$.

Por outro lado, as amostras envelhecidas termicamente apresentaram um aumento de R_p em função do potencial. Esta mudança de comportamento observada entre a amostra bruta de fusão e as amostras envelhecidas, sugere que a concentração de fase P na microestrutura da liga afeta o crescimento do filme passivo. Sendo o filme formado a $0 V_{Ag/AgCl}$ menos protetor, e possivelmente mais defeituoso, para ligas com maiores teores de precipitado.

As medidas de EIS são comumente relacionadas com a espessura do filme passivo formado. A espessura do filme no estado estacionário é dada por [109]:

$$L_{SS} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{C_{ef}} \quad (5.8)$$

onde:

L_{SS} é a espessura do filme passivo no estado estacionário;

ε é a constante dielétrica do filme de óxido (para ligas do sistema Ni-Cr-Mo é frequentemente atribuído o valor 30 [26,68]);

ε_0 é a permissividade do vácuo ($8,854 \times 10^{-14}$ F/cm);

C_{ef} é a capacitância efetiva do filme passivo.

Uma vez que a constante dielétrica do filme de óxido não está bem definida, e erros associados ao ajuste do CEE para o cálculo da capacitância equivalente podem estar presentes, é difícil obter a espessura do filme de maneira precisa. No entanto, este procedimento é frequentemente utilizado [105,110–112] e pode dar uma estimativa de como a espessura do filme está mudando em função da microestrutura da liga e do potencial aplicado.

Os valores de L_{ss} obtidos estão apresentados na Tabela 5.6. Como esperado, a espessura do filme de óxido formado aumentou com o aumento do potencial aplicado. Entretanto, se compararmos a espessura do filme com a resistência à polarização da liga, nota-se que nas amostras envelhecidas por 480 e 960 horas, a espessura do filme foi maior a 0 $V_{Ag/AgCl}$, mas a resistência à polarização foi menor neste potencial. Ao contrário da amostra bruta de fusão que apresentou espessura e R_p maiores em potenciais mais elevados. Esta observação sugere que com o aumento de concentração de precipitados P na microestrutura da liga, o filme de óxido formado é menos protetor, mesmo que esse filme seja mais espesso.

5.2.4.2 Curvas Mott-Schottky (MS)

Os filmes passivos formados nas superfícies de metais e ligas, na maioria dos casos apresentam comportamento semicondutor. No caso das ligas Ni-Cr-Mo, este filme é formado principalmente por Cr_2O_3 que apresenta características semicondutoras do tipo-n [26,68]. A estabilidade de um filme passivo está relacionada com suas propriedades semicondutoras, como o tipo de semicondutividade e sua capacitância interfacial. A capacitância interfacial pode ser obtida por:

$$C = \frac{-1}{\omega Z''} \quad (5.9)$$

Assumindo que a capacitância interfacial (C) é igual a capacitância da região de carga espacial (C_{ce}), o que é válido para frequências suficientemente altas [58]. Estas propriedades podem ser obtidas pela análise Mott-Schottky que relaciona C_{ce} com o potencial de eletrodo conforme a seguinte equação (5.10):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N} \left(E - E_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad (5.10)$$

onde:

ϵ é a constante dielétrica do filme passivo (12 para o Cr_2O_3 [80]);

ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,854 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$);

e é a carga elementar ($-e$ para elétron e $+e$ para buraco; $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$);

N é a densidade de aceptores (N_a) ou doadores (N_d);

E_{bp} é o potencial de banda plana;

k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$);

T é a temperatura absoluta;

E é o potencial aplicado em Volts.

Pela equação (5.10), na curva capacitância em função do potencial de eletrodo, a relação $1/C^2$ versus E deve ser linear e apresentar uma inclinação positiva para um semiconductor tipo-n e uma inclinação negativa para um semiconductor tipo-p. Assim, a densidade de aceptores ou doadores é inversamente proporcional a magnitude da inclinação da reta $1/C^2$ versus E , e pode ser expressa por [96–98,113]:

$$N(N_d N_a) = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 S} \quad (5.11)$$

onde:

S é a magnitude da inclinação da curva Mott-Schottky na região linear de interesse.

As análises Mott-Schottky apresentadas neste trabalho foram realizadas a $0 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Este potencial foi selecionado por apresentar uma região passiva estável para todas as condições de ambiente e microestruturais estudadas. A Figura 5.42 mostra as curvas Mott-Schottky obtidas para o filme passivo formado na superfície das amostras bruta de fusão e tratadas a 480 e 960 horas, respectivamente.

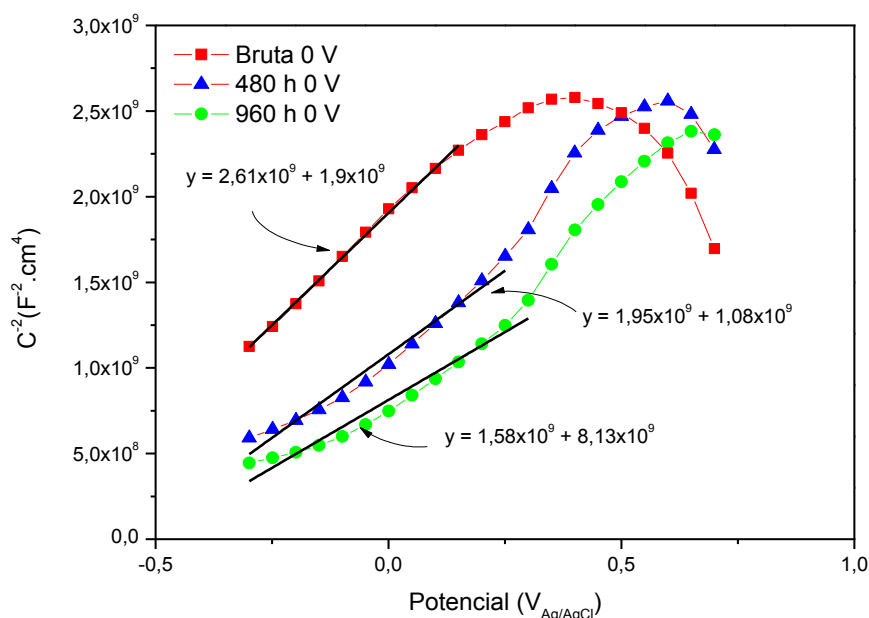


Figura 5.42 Curva Mott-Schottky das amostras bruta de fusão e envelhecidas por 480 e 960 horas obtidas em solução de cloreto de sódio com concentração de 180.000 ppm de íons cloreto a $75 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os gráficos $1/C^2$ vs E mostram regiões lineares com inclinação positiva para todas microestruturas analisadas, sendo que esta região cobre a maior parte da faixa de potencial analisada (de $-300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ até aproximadamente $300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$). Acima de $300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ocorre mudanças no comportamento semicondutor do filme passivo, no entanto, nenhuma região linear é bem definida. Estes dados confirmam um comportamento semicondutor tipo-n para o filme passivo formado em potenciais menores que $300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e está de acordo com a estrutura eletrônica de filmes passivos formados por Cr_2O_3 [68].

A partir das retas mostradas nos gráficos (Figura 5.42), foram calculadas as densidades de doadores (N_d) para as três microestruturas estudadas. As densidades de doadores do filme passivo formado em NaCl foram $4,51 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ para a amostra bruta de fusão, $6,03 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ para a amostra envelhecida por 480 h e $7,45 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ para a amostra envelhecida por 960 h. Estes valores estão coerentes com os obtidos na literatura para ligas de níquel em NaCl [44].

A Figura 5.43 mostra um gráfico que relaciona a densidade de doadores com a microestrutura da liga. Como pode ser observado no gráfico, a densidade de doadores aumenta com o aumento do tempo de envelhecimento e por sua vez com o aumento da concentração de fase P presente na microestrutura do material.

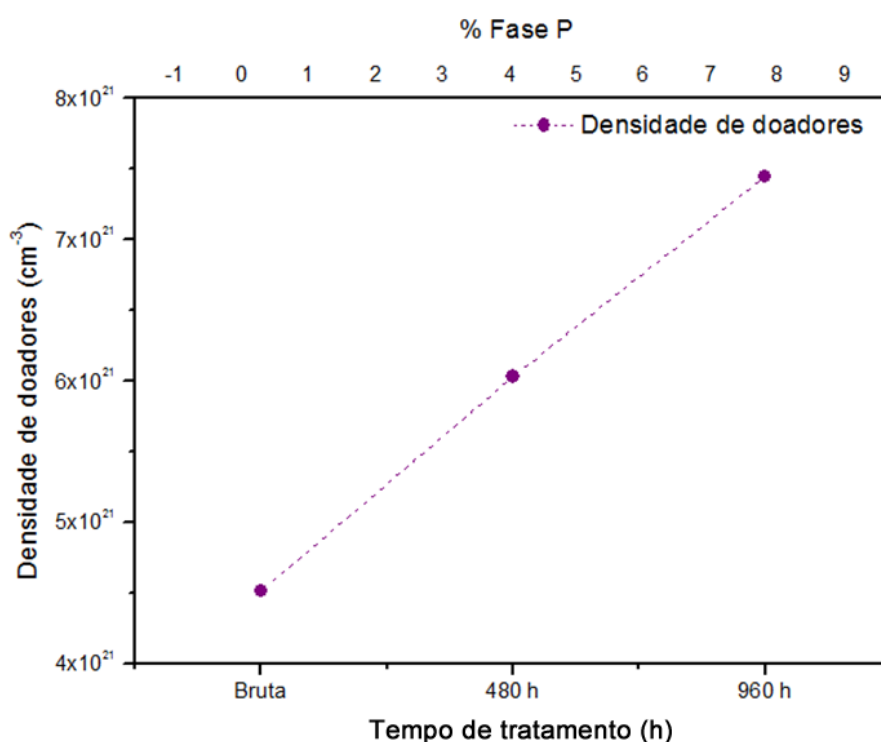


Figura 5.43 Variação da densidade de doadores em função do tempo de tratamento térmico.

Os resultados obtidos pelas análises de MS e pelos cálculos das densidades de doadores para a liga UNS N26455 nas diferentes microestruturas analisadas estão coerentes com os resultados apresentados na Figura 5.15.

Segundo Liu e colaboradores [44,80,81], quanto maior a densidade de doadores, maior o transporte de íons através do filme passivo, e conseqüentemente maior será a densidade de corrente passiva apresentada pela liga.

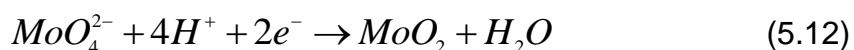
As análises MS juntamente com o modelo PDM desenvolvido por Macdonald [41], foram importantes para explicar também as diferenças encontradas na R_p entre as diferentes microestruturas estudadas. Analisando o modelo PDM em termos de densidade de defeitos no filme passivo, a solubilidade de elementos de liga no filme passivo pode alterar a concentração de defeitos pontuais. Essa variação na concentração de defeitos pode melhorar ou diminuir a resistência à corrosão pelo respectivo aumento ou inibição do transporte de massa através do filme de óxido. A supressão de defeitos vai favorecer a formação de uma camada mais compacta, e a promoção de defeitos conduz à formação de uma camada mais porosa. Estas afirmações estão de acordo com os resultados obtidos nos ensaios de impedância e MS obtidos neste trabalho, onde a amostra bruta de fusão apresentou menor densidade de doadores e maior resistência à polarização, indicando que a amostra com menor concentração de precipitados P apresenta um filme mais protetor e menos defeituoso. Analogamente, a concentração de doadores aumentou com a concentração de precipitados P na microestrutura da liga e, por sua vez, apresentaram um filme mais defeituoso e menos protetor.

O modelo PDM apresentado para a liga alloy 22 em solução saturada de NaCl a 80 °C [68], condições muito semelhantes das estudadas neste trabalho, pode ser utilizado como base de modelo para a liga UNS N26455 em solução saturada de NaCl a 75 °C. Este modelo assume que o filme passivo é composto por uma camada de óxido de cromo defeituosa de estequiometria $Cr_{2+x}O_{3-y}$. Assim, se x for maior que y , a camada de óxido é predominante em cátion intersticial, e se $y > x$, o filme passivo é deficiente em oxigênio devido a presença de vacâncias de oxigênio. Em ambos os casos, o óxido formado apresenta características semicondutoras do tipo-n, e está de acordo com os resultados de MS obtidos neste trabalho.

Em termos de densidade de defeitos, o efeito do molibdênio não é tão claro quanto o efeito do cromo. No entanto, foi demonstrado que o molibdênio

tem um papel fundamental na resistência à corrosão localizada das ligas do sistema Ni-Cr-Mo. Segundo Lloyd e colaboradores [67], em potenciais acima de 500 mV_{Ag/AgCl} ocorre segregação do molibdênio para a interface filme/solução. O molibdênio é estabilizado na forma de MoO₄²⁻ e protege o filme da incorporação de íons Cl⁻, prevenindo a quebra do filme e início do processo de corrosão localizada. Esta característica garante às ligas Ni-Cr-Mo resistência à corrosão localizada mesmo em potenciais em que a oxidação do Cr³⁺ para Cr⁶⁺ é prevista.

Para potenciais mais baixos, com a quebra do filme passivo e início da formação do pite, o pH da solução torna o MoO₄²⁻ termodinamicamente instável e forma MoO₂ pela reação:



Assim, o MoO₂ formado no pite pode servir como uma barreira física para a propagação do pite e difusão das espécies [66].

Baseado nos resultados obtidos nesse trabalho e nos dados apresentados na literatura, pode-se elaborar um modelo que representa o efeito da concentração de fase P na resistência à corrosão localizada da liga UNS N26455, Figura 5.44. Como mostrado na análise de EDX apresentada na Figura 5.28, a região de interface precipitado/matriz é empobrecida em molibdênio, enquanto que o precipitado é empobrecido em cromo (~10 %) e rico em molibdênio. Essa heterogeneidade microestrutural promove a formação de um filme passivo não uniforme, com maior concentração de defeitos que permite a incorporação de íons Cl⁻ no filme passivo. Como a concentração de molibdênio na interface matriz/precipitado é reduzida drasticamente, o efeito benéfico do molibdênio é limitado nestas regiões, tornando-as mais favoráveis à dissolução ativa decorrente do ataque localizado, como observado na Figura 5.29. Com o início do ataque localizado, o progresso da corrosão se dá pela dissolução ativa da fase P, que a 75 °C é termodinamicamente menos estável que a matriz austenítica.

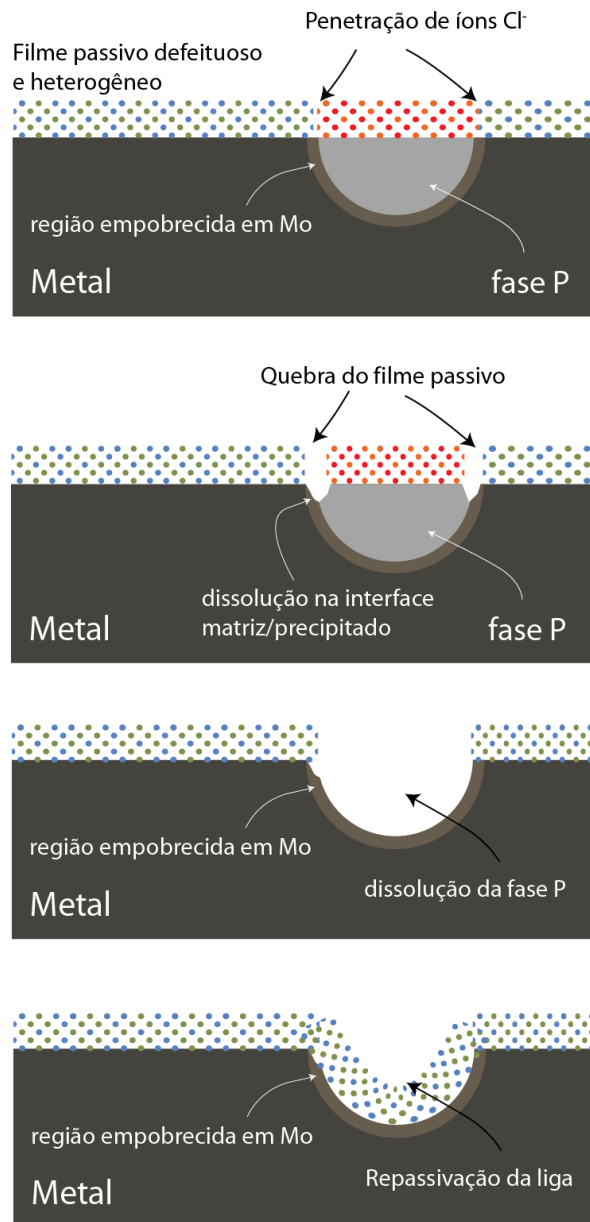


Figura 5.44 Representação esquemática dos mecanismos que envolvem o ataque localizado na superliga UNS N26455 pela presença de precipitados P na microestrutura do material. Mostrando as etapas de quebra do filme passivo, dissolução ativa localizada na interface precipitado/matriz, dissolução do precipitado P, e repassivação da liga.

6 CONCLUSÕES

1. A liga UNS N26455 após tratamento térmico apresenta um aumento na concentração de fase P com o aumento do tempo de envelhecimento.
2. A liga UNS N26455 na condição bruta de fusão é extremamente resistente à corrosão localizada mesmo quando submetida em ambiente contendo 180.000 ppm de íons cloreto, saturação de CO₂, e temperaturas elevadas.
3. O comportamento anódico da liga UNS N26455 apresenta uma região de dissolução ativa que aumenta com a concentração de fase P na microestrutura do material.
4. O potencial de corrosão diminui e a densidade de corrente anódica aumenta com o aumento da concentração de fase P.
5. O potencial de repassivação da liga UNS N26455 medido utilizando as técnicas normatizadas não é afetado pela concentração de fase P devido à dissolução completa dos precipitados antes da obtenção do potencial de repassivação. Apesar do potencial de repassivação não ser alterado, as fases dissolvidas são regiões de defeito, e podem conduzir à falha do material em serviço.
6. A concentração de precipitados P aumenta a perda de massa por unidade de área em solução de cloreto férrico a 60 °C, reduzindo a resistência à corrosão por frestas nestas condições.
7. O início do ataque localizado sofrido pela superliga UNS N26455 em ambientes contendo cloretos ocorre na interface matriz/precipitado devido à dissolução ativa da fase P nesta região.

8. A resistência à polarização da liga UNS N26455 em solução contendo 180.000 ppm de íons cloreto a 75 °C aumenta com o aumento do tempo de envelhecimento na seguinte ordem: bruta > 480 h > 960 h.
9. A taxa de corrosão uniforme da liga UNS N26455 aumenta com o aumento da concentração de precipitados P.
10. A densidade de doadores no filme passivo aumenta com a concentração de fase P, e conseqüentemente aumenta a condutividade eletrônica e iônica no filme passivo.
11. A corrosão localizada da superliga UNS N26455 se inicia com a quebra do filme passivo nas regiões de defeito, progride com a dissolução da fase P na interface matriz/precipitado e continua até a dissolução completa dos precipitados.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Estudar o comportamento anódico das fases austenítica e P separadamente por meio de ensaios microeletroquímicos.
2. Investigar a composição do filme passivo em diferentes concentrações de fase P por meio de análises de XPS.
3. Estudar a influência da fase P no potencial de repassivação utilizando o método PD-PS-PD.
4. Estudar a corrosão localizada da liga UNS N26455 com diferentes concentrações de fase P em ambientes contendo H₂S.
5. Estudar o efeito da concentração de fase P na corrosão intergranular e corrosão sob tensão (CST).

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TURCHI, P. E. A.; KAUFMAN, L.; LIU, Z. K. Modeling of Ni–Cr–Mo based alloys: Part I—phase stability. **Calphad**, v. 30, p. 70–87, 2006.
2. TURCHI, P. E. A.; KAUFMAN, L.; LIU, Z. K. Modeling of Ni–Cr–Mo based alloys: part II — kinetics. **Calphad**, v. 31, p. 237–248, 2007.
3. DYMEK, S.; WRÓBEL, M.; STĘPNIOWSKA, E.; DOLLÁR, M. Microstructure stability and mechanical properties of an age-hardenable Ni–Mo–Cr alloy subjected to long-term exposure to elevated temperature. **Materials Characterization**, v. 61, p. 769–777, 2010.
4. ACHARYA, M.; FUCHS, G. The effect of stress on the microstructural stability of CMSX-10 single crystal Ni-base superalloys. **Scripta Materialia**, v. 54, p. 61–64, 2006.
5. MAO, P.; XIN, Y.; HAN, K.; JIANG, W. Effects of heat treatment and Re-content on the TCP-phase in two Ni-Mo-Cr-Re superalloys. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 22, p. 365–372, 2009.
6. MOUSAVI ANIJ DAN, S. H.; BAHRAMI, A. A new method in prediction of TCP phases formation in superalloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 396, p. 138–142, 2005.
7. RAE, C. The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys. **Acta Materialia**, v. 49, p. 4113–4125, 2001.
8. SIMONETTI, M.; CARON, P. Role and behaviour of μ phase during deformation of a nickel-based single crystal superalloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 254, p. 1–12, 1998.

9. SUGUI, T.; MINGGANG, W.; TANG, L.; BENJIANG, Q.; JUN, X. Influence of TCP phase and its morphology on creep properties of single crystal nickel-based superalloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, p. 5444–5451, 2010.
10. DONACHIE, M.; DONACHIE, S. J. Superalloys: a technical guide. America. 2002.
11. SMALLMAN, R.; BISHOP, R. Modern physical metallurgy and materials engineering. Vasa. 1999.
12. REED, R. The superalloys: fundamentals and applications. 2006.
13. SIMS, C. T.; HAGEL, W. C. The superalloys. 1972.
14. ZHOU, P. J.; YU, J. J.; SUN, X. F.; GUAN, H. R.; HU, Z. Q. The role of boron on a conventional nickel-based superalloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 491, p. 159–163, 2008.
15. CROOK, P. Corrosion-resistant nickel alloys: Parte 2. **Advanced Materials & Processes**, p. 31–33, 2007.
16. XU, F. J.; LV, Y. H.; XU, B. S.; LIU, Y. X.; SHU, F. Y.; HE, P. Effect of deposition strategy on the microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy fabricated by pulsed plasma arc deposition. **Materials & Design**, v. 45, p. 446–455, 2013.
17. LU, Y.; PIKE, L. M.; BROOKS, C. R.; LIAW, P. K.; KLARSTROM, D. L. Strengthening domains in a Ni–21Cr–17Mo alloy. **Scripta Materialia**, v. 56, p. 121–124, 2007.
18. DAVIS, J. Corrosion: understanding the basics. Corrosion. 2000.

19. EVANS, K. J.; YILMAZ, A.; DAY, S. D.; WONG, L. L.; ESTILL, J. C.; REBAK, R. B. Using electrochemical methods to determine alloy 22's crevice corrosion repassivation potential. **JOM**, p. 56-61, 2005.
20. RODRÍGUEZ, M.; CARRANZA, R.; REBAK, R. Influence of halide ions and alloy microstructure on the passive and localized corrosion behavior of alloy 22. **Metallurgical and Materials ...**, v. 36, p. 1179–1185, 2005.
21. CARRANZA, R. M.; REBAK, R. B. Effect of potential on crevice corrosion kinetics of alloy 22. **Corrosion Science**, v. 9312, p. 1–14, 2010.
22. JAKUPI, P.; NOEL, J. J.; SHOESMITH, D. W. Crevice corrosion initiation and propagation on Alloy-22 under galvanically-coupled and galvanostatic conditions. **Corrosion Science**, v. 53, p. 3122–3130, 2011.
23. MISHRA, A. K.; FRANKEL, G. S. Crevice corrosion repassivation of alloy 22 in aggressive environments. **Corrosion**, v. 64, p. 836-844, 2008.
24. DAY, S. D.; WHALEN, M. T.; KING, K. J.; HUST, G. A.; WONG, L. L.; ESTILL, J. C.; REBAK, R. B. Corrosion behavior of alloy 22 in oxalic acid and sodium chloride solutions. **Solutions**, p. 804–814, 2004.
25. JAKUPI, P.; NOËL, J. J.; SHOESMITH, D. W. The evolution of crevice corrosion damage on the Ni–Cr–Mo–W alloy-22 determined by confocal laser scanning microscopy. **Corrosion Science**, v. 54, p. 260–269, 2012.
26. JAKUPI, P.; ZAGIDULIN, D.; NOËL, J. J.; SHOESMITH, D. W. The impedance properties of the oxide film on the Ni–Cr–Mo Alloy-22 in neutral concentrated sodium chloride solution. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 6251–6259, 2011.

27. JAKUPI, P.; WANG, F.; NOËL, J. J.; SHOESMITH, D. W. Corrosion product analysis on crevice corroded Alloy-22 specimens. **Corrosion Science**, v. 53, p. 1670–1679, 2011.
28. GRAY, J.; ORME, C. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive films of alloy 22 in low pH nitrate and chloride environments. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 2370–2375, 2007.
29. HORNUS, E. C.; RODRÍGUEZ, M. A. Effect of temperature on the crevice corrosion resistance of ni-cr-mo alloys as engineered barriers of nuclear repositories. **Procedia Materials Science**, v. 1, p. 251–258, 2012.
30. ZHANG, Q.; TANG, R.; YIN, K.; LUO, X.; ZHANG, L. Corrosion behavior of Hastelloy C-276 in supercritical water. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2092–2097, 2009.
31. DE RENZO, D. J. Corrosion resistant materials handbook. 1985.
32. CRAMER, S. D.; COVINO, B. S.; MOOSBRUGGER, C. ASM Handbook Volume 13b: Corrosion: Materials. 2005.
33. RODRÍGUEZ, M. A.; CARRANZA, R. M.; REBAK, R. B. Passivation and depassivation of alloy 22 in acidic chloride solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, p. C1-C8, 2010.
34. CIESLAK, M. J.; HEADLEY, T. J.; ROMIG, A. D. The welding metallurgy of HASTELLOY alloys C-4, C-22, and C-276. **Metallurgical Transactions A**, v. 17, p. 2035–2047, 1986.
35. SCHMUKI, P. From bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, p. 145–164, 2002.

36. JONES, D. Principles and prevention of corrosion. 1996.
37. UHLIG, H. H. Passivity in metals and alloys. **Corrosion Science**, v. 19, p. 777-791, 1978.
38. WILHELM, S. M. Photoelectrochemical characterization of the passive films on iron and nickel. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 128, p. 1668-1674, 1981.
39. LIMITED, W. P. Techniques for corrosion monitoring. 2008.
40. MUÑOZ-PORTERO, M. J.; GARCÍA-ANTÓN, J.; GUIÑÓN, J. L.; PÉREZ-HERRANZ, V. Pourbaix diagrams for chromium in concentrated aqueous lithium bromide solutions at 25°C. **Corrosion Science**, v. 51, p. 807–819, 2009.
41. MACDONALD, D. D. The point defect model for the passive state. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 139, p. 3434-3449, 1992.
42. WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. 2003.
43. FRANKEL, G. S. Pitting corrosion of metals. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, p. 2186-2198, 1998.
44. LIU, L.; LI, Y.; WANG, F. Influence of grain size on the corrosion behavior of a Ni-based superalloy nanocrystalline coating in NaCl acidic solution. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2453–2462, 2008.
45. MARCUS, P.; MAURICE, V.; STREHBLOW, H. H. Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure. **Corrosion Science**, v. 50, p. 2698–2704, 2008.

46. GALVELE, J. R. Transport processes and the mechanism of pitting of metals. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 123, p. 464–474, 1976.
47. SATO, N. Anodic breakdown of passive films on metals. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 129, p. 255-260, 1982.
48. ERNST, P.; NEWMAN, R. C. Explanation of the effect of high chloride concentration on the critical pitting temperature of stainless steel. **Corrosion Science**, v. 49, p. 3705–3715, 2007.
49. RYAN, M. P.; WILLIAMS, D. E.; CHATER, R. J.; HUTTON, B. M.; MCPHAIL, D. S. Why stainless steel corrodes. **Nature**, v. 415, p. 770–774, 2002.
50. PISTORIUS, P. C.; BURSTEIN, G. T. Metastable pitting corrosion of stainless steel and the transition to stability. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 341, p. 531–559, 1992.
51. BURSTEIN, G.; PISTORIUS, P.; MATTIN, S. The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel. **Corrosion Science**, v. 35, p. 57–62, 1993.
52. MOAYED, M. H.; NEWMAN, R. C. Using pit solution chemistry for evaluation of metastable pitting stability of austenitic stainless steel. **Materials and Corrosion**, v. 56, p. 166–173, 2005.
53. EZUBER, H. M. Metallurgical and environmental factors affecting the pitting behavior of UNS S 32205 duplex stainless steel in chloride solutions. **Materials and Corrosion**, v. 63, p. 111–118, 2012.

54. LAYCOCK, N.; STEWART, J.; NEWMAN, R. The initiation of crevice corrosion in stainless steels. **Corrosion Science**, v. 39, p. 1791–1809, 1997.
55. OLDFIELD, J.; SUTTON, W. Crevice corrosion of stainless steels: i. a mathematical model. **British Corrosion Journal**, v. 13, p. 14-22, 1978.
56. STANSBURY, E.; BUCHANAN, R. Fundamentals of electrochemical corrosion. 2000.
57. HU, Q.; ZHANG, G.; QIU, Y.; GUO, X. The crevice corrosion behaviour of stainless steel in sodium chloride solution. **Corrosion Science**, v. 53, p. 4065–4072, 2011.
58. **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)**. G61: Test Method For Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements For Localized Corrosion Susceptibility Of Iron-, Nickel-, Or Cobalt-Based Alloys.
59. ORTÍZ, M.; RODRÍGUEZ, M. A.; CARRANZA, R. M.; REBAK, R. B. Determination of the crevice corrosion stabilization and repassivation potentials of a corrosion-resistant alloy. **Corrosion**, v. 66, p. 1–12, 2010.
60. **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)**. G192: Test Method For Determining The Crevice Repassivation Potential Of Corrosion-Resistant Alloys Using A Potentiodynamic-Galvanostatic-Potentiostatic Technique.
61. EVANS, K. J.; WONG, L. L.; REBAK, R. B. Determination of the crevice repassivation potential of alloy 22 by a potentiodynamic-galvanostatic-potentiostatic method. **Transportation, Storage, and Disposal of Radioactive Materials**, p. 137–149, 2004.

62. ZADOROZNE, N. S.; GIORDANO, C. M.; RODRÍGUEZ, M. A.; CARRANZA, R. M.; REBAK, R. B. Crevice corrosion kinetics of nickel alloys bearing chromium and molybdenum. **Electrochimica Acta**, v. 76, p. 94–101, 2012.
63. CROOK, P. Corrosion-resistant nickel alloys: parte I. **Advanced Materials & Processes**, p. 37–39, 2007.
64. CROOK, P. Corrosion-resistant nickel alloys: parte 4. **Advanced Materials & Processes**, p. 45–47, 2007.
65. REBAK, R. B.; CROOK, P. Nickel alloys for corrosive environments. **Advanced Materials & Processes**, v. 157, p. 37-41, 2000.
66. HAYES, J. R.; GRAY, J.; SZMODIS, A. W.; ORME, C. A. Influence of chromium and molybdenum on the corrosion of nickel based alloys. **Corrosion**, v. 62, p. 491-500, 2006.
67. LLOYD, A. Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3015–3027, 2004.
68. MACDONALD, D. D.; SUN, A.; PRIYANTHA, N.; JAYAWEERA, P. An electrochemical impedance study of Alloy-22 in NaCl brine at elevated temperature: II. Reaction mechanism analysis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 572, p. 421–431, 2004.
69. POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 58, p. 65–71, 2007.
70. ALANO, J. H.; KURI, S. E.; DELLA ROVERE, C. A. Corrosion resistance of as-cast Ni-Cr-Mo superalloy in acid media. *Anais SBPMat*, 2010.

71. BOJINOV, M.; FABRICIUS, G; LAITINEN, T.; MÄKELÄ, K.; SAARIO, T.; SUNDHOLM, G. Influence of molybdenum on the conduction mechanism in passive films on iron – chromium alloys in sulphuric acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 1339–1358, 2001.
72. BOJINOV, M.; FABRICIUS, G; KINNUNEN, P.; LAITINEN, T.; MÄKELÄ, K.; SAARIO, T.; SUNDHOLM, G.; YLINIEMI, K. Transpassive dissolution of Ni – Cr alloys in sulphate solutions — comparison between a model alloy and two industrial alloys, **Electrochimica Acta**. v. 47, p. 1697–1712, 2002.
73. QVARFORTAB, R. Some observations regarding the influence of molybdenum on the pitting corrosion resistance of stainless steels. **Corrosion Science**, v. 40, p. 215–223, 1998.
74. ILEVBARÉ, G.; BURSTEIN, G. The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels. **Corrosion Science**, v. 43, p. 485–513, 2001.
75. PARDO, A.; MERINO, M. C.; COY, A. E.; VIEJO, F.; ARRABAL, R.; MATYKINA, E. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1796–1806, 2008.
76. KIM, H.; MITTON, D. B.; LATANISION, R. M. Corrosion behavior of Ni-base alloys in aqueous HCl solution of pH 2 at high temperature and pressure. **Corrosion Science**, v. 52, p. 801–809, 2010.
77. **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)**. A494: Specification For Castings, Nickel And Nickel Alloy.
78. PICHLER, T.; VEIZER, J.; HALL, G. E. The chemical composition of shallow-water hydrothermal fluids in Tutum Bay, Ambitle Island, Papua

New Guinea and their effect on ambient seawater. **Marine Chemistry**, v. 64, p. 229–252, 1999.

79. **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)**. G5: Reference Test Method For Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
80. LIU, L.; LI, Y.; WANG, F. Influence of micro-structure on corrosion behavior of a Ni-based superalloy in 3.5% NaCl. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7193–7202, 2007.
81. LIU, L.; LI, Y.; WANG, F. Influence of nanocrystallization on passive behavior of Ni-based superalloy in acidic solutions. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 2392–2400, 2007.
82. ORAZEM, M.; TRIBOLLET, B. Electrochemical impedance spectroscopy. 2011.
83. HASSAN, H. H. Effect of chloride ions on the corrosion behaviour of steel in 0.1M citrate. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 526–535, 2005.
84. **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)** G48: Test Methods For Pitting And Crevice Corrosion Resistance Of Stainless Steels And Related Alloys By Use Of Ferric Chloride Solution.
85. **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)**. E3: Guide For Preparation Of Metallographic Specimens.
86. MILLS, K.; COMMITTEE, H. ASM Handbook: metallography and microstructures. 1985.

87. MARTINS, M.; CASTELETTI, L. Microstructural characteristics and corrosion behavior of a super duplex stainless steel casting. **Materials Characterization**, v. 60, p. 150–155, 2009.
88. DE CASTRO-REBELLO, M. Ligas resistentes à corrosão para o pré-sal. **Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 67, p. 128–135, 2011.
89. MALIK, A. U.; AHMAD, S.; ANDIJANI, I.; AL-FOUZAN, S. Corrosion behavior of steels in Gulf seawater environment. **Desalination**, v. 123, p. 205–213, 1999.
90. DUNN, D. S.; PAN, Y. -M.; CHIANG, K. T.; YANG, L.; CRAGNOLINO, G. A.; HE, X. The localized corrosion resistance and mechanical properties of alloy 22 waste package outer containers. **JOM**, v. 57, p. 49–55, 2005.
91. MARCUS, P. On some fundamental factors in the effect of alloying elements on passivation of alloys. **Corrosion Science**, v. 36, p. 2155–2158, 1994.
92. NEWMAN, R. The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum—1. Coulometric studies of Fe-Cr and Fe-Cr-Mo alloys. **Corrosion Science**, v. 25, p. 331–339, 1985.
93. BELLEZZE, T. Electrochemical characterization of three corrosion-resistant alloys after processing for heating-element sheathing. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3005–3014, 2004.
94. WYLIE, C. M.; SHELTON, R. M.; FLEMING, G. J. P.; DAVENPORT, A. J. Corrosion of nickel-based dental casting alloys. **Dental Materials : Official Publication of the Academy of Dental Materials**, v. 23, p. 714–723, 2007.

95. TANG, J.; SHAO, Y.; GUO, J.; ZHANG, T.; MENG, G.; WANG, F. The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of carbon steel at 90 °C. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2050–2058, 2010.
96. FATTAH-ALHOSSEINI, A.; SOLTANI, F.; SHIRSALIMI, F.; EZADI, B.; ATTARZADEH, N. The semiconducting properties of passive films formed on AISI 316 L and AISI 321 stainless steels: a test of the point defect model (PDM). **Corrosion Science**, v. 53, p. 3186–3192, 2011.
97. SUN, Y. Depth-profiling electrochemical measurements of low temperature plasma carburised 316L stainless steel in 1M H₂SO₄ solution. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 2789–2796, 2010.
98. FATTAH-ALHOSSEINI, A.; ALEMI, M. H.; BANAEI, S. Diffusivity of point defects in the passive film on stainless steel. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, p. 1–6, 2011.
99. TAKIZAWA, Y.; SUGAHARA, K. Corrosion-resistant Ni-Cr-Mo alloys in hot concentrated sulphuric acid with active carbon. **Materials Science and Engineering A**, v. 198, p. 145–152, 1995.
100. CARRANZA, R.; RODRÍGUEZ, M.; REBAK, R. Effect of fluoride ions on crevice corrosion and passive behavior of alloy 22 in hot chloride solutions. **Corrosion**, p. 480–490, 2007.
101. PRIYANTHA, N.; JAYAWEERA, P.; MACDONALD, D. D.; SUN, A. An electrochemical impedance study of Alloy 22 in NaCl brine at elevated temperature. I. Corrosion behavior. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 572, p. 409–419, 2004.
102. CUI, X.; MARTIN, D. C. Electrochemical deposition and characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on neural microelectrode arrays. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 89, p. 92–102, 2003.

103. LAVIGNE, O.; ALEMANY-DUMONT, C.; NORMAND, B.; BERGER, M. H.; DUHAMEL, C.; DELICHÉRE, P. The effect of nitrogen on the passivation mechanisms and electronic properties of chromium oxide layers. **Corrosion Science**, v. 53, p. 2087–2096, 2011.
104. JORCIN, J. B.; ORAZEM, M. E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1473–1479, 2006.
105. HIRSCHORN, B.; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V.; FRATEUR, I.; MUSIANI, M. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 6218–6227, 2010.
106. ROBERGE, P. R. Analyzing simulated electrochemical impedance spectroscopy results by the systematic permutation of data points. **ASTM Special Technical Publication**, v. 1188, p. 54, 1993.
107. **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)**. G102: Practice For Calculation Of Corrosion Rates And Related Information From Electrochemical Measurements.
108. MANSFELD, F.; SHIH, H.; GREENE, H.; TSAI, C. H. Analysis of EIS data for common corrosion processes. **ASTM Special Technical Publication**, v. 1188, p. 37, 1993.
109. WALLINDER, D.; PAN, J.; LEYGRAF, C.; DELBLANC-BAUER, A. EIS and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation. **Corrosion Science**, v. 41, p. 275–289, 1998.
110. DELLA ROVERE, C. A., ALANO, J. H.; SILVA, R.; NASCENTE, P. A. P.; OTUBO, J.; KURI, S.E. Characterization of passive films on shape memory stainless steels. **Corrosion Science**, v. 57, p. 154–161, 2012.

111. FATTAH-ALHOSSEINI, A. Passivity of AISI 321 stainless steel in 0.5M H₂SO₄ solution studied by Mott–Schottky analysis in conjunction with the point defect model. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 1–6, 2012.
112. QIAO, Y. X.; ZHENG, Y. G.; KE, W.; OKAFOR, P. C. Electrochemical behaviour of high nitrogen stainless steel in acidic solutions. **Corrosion Science**, v. 51, p. 979–986, 2009.
113. HAN, X.; LI, J.; ZHAO, K.; ZHANG, W.; SU, J. Effect of chloride on semiconducting properties of passive films formed on supermartensitic stainless steel in NaHCO₃ solution. **Journal of Iron and Steel Research, International**, v. 20, p. 74–79, 2013.