

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

**ANÁLISE POR PLANEJAMENTO FATORIAL DA CORROSÃO POR PITES
DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX EM ALTAS CONCENTRAÇÕES DE
ÍONS CLORETO**

Mariana Sanches Barce

São Carlos
2012

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

**ANÁLISE POR PLANEJAMENTO FATORIAL DA CORROSÃO POR PITES
DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX EM ALTAS CONCENTRAÇÕES DE
ÍONS CLORETO**

Mariana Sanches Barce

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

Orientador: Dr. Sebastião Elias Kuri

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos
2012

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

B242ap

Barce, Mariana Sanches.

Análise por planejamento fatorial da corrosão por pites de aços inoxidáveis duplex em altas concentrações de íons cloreto / Mariana Sanches Barce. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

91 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Corrosão. 2. Planejamento fatorial. 3. Pites. 4. Aço inoxidável. 5. Concentração de íons cloretos. I. Título.

CDD: 620.11223 (20^a)

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Química pela UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO-USP (2008).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO DE MARIANA SANCHES BARCE
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 01 DE JUNHO DE 2012

BANCA EXAMINADORA:



SEBASTIÃO ELIAS KURI

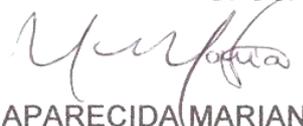
ORIENTADOR

UFSCAR



NELSON GUEDES DE ALCÂNTARA

UFSCAR



NEIDE APARECIDA MARIANO

UNIFAL

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri, primeiramente pelo aceite em me orientar e também por toda a ajuda e apoio para que este trabalho fosse concluído e para que eu me desenvolvesse durante este período. Juntamente, agradeço a todos os amigos do laboratório de corrosão do DEMa, pelas conversas, ajudas e pela amizade, são eles Silvia Midori Higa, José Henrique Alano, Carlos Alberto Della Rovere, Rodrigo da Silva e Thaís de Paula Busquim e também agradeço a todos os funcionários do do DEMa e do PPG-CEM.

Agradeço aos meus pais, Marcos e Cleonice, pelo apoio e compreensão que foram muito necessários durante esse período de desenvolvimento.

Gostaria de agradecer a todos os amigos que estiveram comigo, mas como não é possível citar todos os nomes, eu deixo alguns nomes que representam a alegria e a gratidão de tê-los tido por perto: às minhas grandes amigas de república, Tatiana Veroneze, Marina Colzato, Cibele Mion, Debora Fabbri Aumiller e Ana Paula Nogueira Carvalho pela paciência, pelo companheirismo e pela amizade. Também ao amigo de todas as horas André Luís Martins, à Ingrid Kennedy, ao Marcel Nogueira d' Eurydice, ao Ricardo Floriano, ao Márcio Mendes, ao Anibal Andreato Batista Mendes, ao Armando Ítalo Sette Antonialli, ao Phillip Springer, ao Adillys Marcelo da Cunha Santos, à Marcela Munhoz Monteiro Novo, à Marina Trevelin Souza, Ana Martha Branquinho e Silva e, em especial, agradeço ao Ernesto Beck Júnior por todo apoio e à imensa ajuda, inclusive durante as fases difíceis e decisivas.

Agradeço muito ao auxílio do Prof. Dr. Pedro Ferreira Filho do departamento de estatística da UFSCar pelo ensinamento, atenção e pela disposição em me auxiliar nas análises estatísticas.

RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex UNS S32101 e UNS S31803, na condição laminada, foram escolhidos para o estudo da corrosão localizada por pites por apresentarem propriedades interessantes de resistência mecânica e de resistência a corrosão para a indústria petroquímica. Os ensaios de polarização anódica potenciodinâmica foram conduzidos em solução aquosa com concentrações de íons cloreto variando de 30×10^3 a 250×10^3 ppm de Cl^- (LiCl), em temperaturas de 25°C e 40°C , em ambiente aerado e saturado com CO_2 . Os principais parâmetros observados foram o potencial de pite e do potencial de corrosão que foram analisados estatisticamente pelo método de planejamento fatorial 2^3 . A observação da microestrutura e dos pites formados foi registrada com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostram que a queda no potencial de corrosão foi influenciada significativamente pelos mesmos fatores em ambos os aços, são eles, a saturação do meio com CO_2 e o aumento da concentração de ânions cloreto. Enquanto o potencial de pite foi influenciado significativamente por diferentes fatores, dependendo do aço utilizado e das condições do meio. Assim, a queda no potencial de pite do aço UNS S32101 teve influência significativa da temperatura, da concentração de ânions cloreto, da interação entre esses dois parâmetros e da saturação com CO_2 . Enquanto a queda no potencial de pite do aço UNS S31803 teve influência significativa da concentração de cloreto, da temperatura e da interação de cada um desses parâmetros com a saturação do meio com CO_2 . A análise dos dados pelo método estatístico de planejamento fatorial permitiu concluir que nem todos os parâmetros estudados afetam significativamente a corrosão localizada e que o efeito desses parâmetros não é acumulativo.

FACTORIAL DESIGN ANALYSIS OF PITTING CORROSION IN DUPLEX STAINLESS STEEL UNDER HIGH CHLORIDE CONCENTRATIONS

ABSTRACT

The duplex stainless steels UNS S32101 and UNS S31803, hot rolled, were chosen for the study of localized corrosion pitting for presenting interesting properties of mechanical strength and corrosion resistance for the petrochemical industry. The anodic potentiodynamic polarization test was conducted in aqueous solution with concentrations of chloride ions ranging from 30×10^3 to 250×10^3 ppm Cl^- (LiCl), under 25°C and 40°C in an environment saturated with CO_2 and aerated. The pitting potential and corrosion potential were statistically analyzed using factorial design 2^3 . The observation of the microstructure and the pits formed were recorded with scanning electron microscopy (SEM). The results show that the decrease in corrosion potential was significantly influenced by the same factors in both steels: saturation with CO_2 and the concentration of chloride anions, while the pitting potential was significantly influenced by different factors, depending on the steel used and the environmental conditions. Thus, the decrease in pitting potential of steel UNS S32101 was significantly influenced by temperature, concentration of chloride anions, interaction between these two parameters and saturation with CO_2 . On the other hand the decrease in pitting potential of the UNS S31803 steel was significantly influenced by chloride concentration, temperature and the interaction of each of these parameters with the saturation of the medium with CO_2 . Data analysis by statistical method of factorial design showed that not all studied factors affect localized corrosion significantly and that the effect of these factors is not cumulative.

PUBLICAÇÕES

- BARCE, M. S.; KURI, S. E. Estudo da corrosão localizada no aço inoxidável duplex SAF2205 pela ação de íons cloreto (LiCl) e de CO₂. In: 11° COTEQ - Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Porto De Galinhas - Ipojuca - PE. Maio 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 - Science and Market, Como - Itália. Setembro, 2011.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
BANCA EXAMINADORA	I
AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
PUBLICAÇÕES	IX
SUMÁRIO	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
SÍMBOLOS E ABREVIações	XIX
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Aço inoxidável duplex.....	3
2.2 Corrosão localizada por pites	5
2.3 Meio corrosivo	11
3 MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 Materiais e corpos de prova	19
3.2 Caracterização dos materiais	21
3.2.1 Análise quantitativa de fase no duplex	21
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS	21
3.2.3 Raio-x	21
3.3 Ensaio eletroquímico.....	22
3.4 Ambiente	23
3.4.1 Solução eletrolítica	23
3.4.2 Ensaio com mudança de temperatura	256
3.4.3 Saturação do ambiente com CO ₂	26
3.5 Planejamento fatorial	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 Resultado da caracterização microestrutural.....	31
4.1.1 Ferritoscópio.....	31
4.1.2 MEV / EDS	31

4.1.3	Difração de Raio-X.....	32
4.2	Resultado dos ensaios preliminares	33
4.3	Resultado dos ensaios de polarização e da análise por planejamento fatorial.....	42
5	CONCLUSÕES	77
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
7	REFERÊNCIAS.....	81
	APÊNDICE A	87
A.1	GRÁFICOS EM TRIPLICATA PARA O DUPLEX UNS S32101	87
A.2	GRÁFICOS EM TRIPLICATA PARA O DUPLEX UNS S31803	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Composição dos aços inoxidáveis duplex (%peso)	19
Tabela 3.2 Classificação dos aços inoxidáveis duplex de acordo com PREN .	20
Tabela 3.3. Propriedades mecânicas (Fonte: Outokumpu Stainless AB).....	20
Tabela 3.4 Concentrações de NaCl testadas para cada um dos aços.....	24
Tabela 3.5 Dados de solubilidade dos sais NaCl e LiCl.....	24
Tabela 3.6 Concentrações utilizadas para o estudo comparativo entre os sais NaCl e LiCl para cada material	25
Tabela 3.7 Relação entre a concentração de íons cloreto em ppm, porcentagem de peso e molaridade.....	25
Tabela 3.8 Esquema de combinação entre as variáveis em estudo para cada aço inoxidável	26
Tabela 3.9 Fatores e níveis distribuídos nos 8 ensaios do planejamento fatorial 2^3	28
Tabela 4.1 Resultados de porcentagem de ferrita medidas com ferritoscópio.	31
Tabela 4.2 Valores médios da composição química das fases do aço duplex obtidas com análises no MEV/EDS.....	31
Tabela 4.3 Comparação entre a solubilidade do LiCl e do NaCl (Fonte: Lange´s Handbook of Chemistry 13º Ed.).....	34
Tabela 4.4 Comparação dos potenciais de corrosão e de pite entre as soluções preparadas com LiCl e NaCl para o aço duplex UNS S32101	34
Tabela 4.5 Comparação dos potenciais de corrosão e de pite entre as soluções preparadas com LiCl e NaCl para o aço inox duplex UNS S31803	37
Tabela 4.6 Descrição dos ensaios e seus respectivos valores de potencial de pite e desvio padrão. Sendo A a temperatura (°C), B a saturação com CO ₂ (o traço representa a atmosfera ambiente do laboratório e CO ₂ representa o ambiente saturado) e C é a concentração de cloreto na solução (ppm)	46
Tabela 4.7 Resultado do planejamento fatorial 2^3 para os valores de E_{pite} do aço UNS S32101	49
Tabela 4.8 Descrição dos ensaios e seus respectivos valores de potencial de corrosão e desvio padrão. Sendo A a temperatura (°C), B a saturação com	

CO ₂ (o traço representa a atmosfera ambiente do laboratório e CO ₂ representa o ambiente saturado) e C é a concentração de cloreto na solução (ppm)	52
Tabela 4.9 Resultado do planejamento fatorial 2 ³ para os valores de E _{corr} do aço UNS S32101	53
Tabela 4.10 Descrição das condições de ensaios e seus respectivos valores de E _{pite} * e desvio padrão. Sendo A a temperatura (°C), B a saturação com CO ₂ (o traço representa a atmosfera ambiente do laboratório e CO ₂ representa o ambiente saturado) e C é a concentração de cloreto na solução (ppm)	63
Tabela 4.11 Resultado do planejamento fatorial 2 ³ para os valores de E _{pite} * do aço UNS S31803. Sendo A a temperatura, B a saturação com CO ₂ e C é a concentração de cloreto	64
Tabela 4.12 Descrição dos ensaios e seus respectivos valores de potencial de corrosão e desvio padrão. Sendo A a temperatura (°C), B a saturação com CO ₂ (o traço representa a atmosfera ambiente do laboratório e CO ₂ representa o ambiente saturado) e C é a concentração de cloreto na solução (ppm)	68
Tabela 4.13 Resultado do planejamento fatorial 2 ³ para os valores de E _{corr} do aço UNS S31803. Sendo A a temperatura, B a saturação com CO ₂ e C é a concentração de cloreto	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Sobreposição dos diagramas de Pourbaix para o ferro (linhas cheias) e para o cromo (linhas tracejadas). A área rachurada indica a estabilidade da fase Cr_2O_3 . A atividade das espécies dissolvidas foi considerada unitária [12].....	4
Figura 2.2. Curva de polarização anódica esquemática indicando o comportamento ativo-passivo [12] (adaptada)	6
Figura 2.3 Mecanismo de nucleação e crescimento de pites sugerido por Ryan <i>et al</i> [38] (adaptada)	9
Figura 2.4. Figura esquemática que mostra a influência do aumento da concentração de ânions cloreto no E_{pite} durante a polarização anódica [41] (adaptada).....	12
Figura 2.5 a) polarização anódica do aço superduplex em solução aquosa com $[\text{Cl}^-]$ variando de 5800 a 80.000ppm a 25°C b) polarização anódica do aço superduplex em solução aquosa com 22.700 ppm de $[\text{Cl}^-]$ e temperatura variando de 5 a 80°C [42]	13
Figura 2.6 Variação da TCP com a concentração de ânions Cl^- a +600mV vs. ECS [46].....	14
Figura 2.7 Variação da TCP com o pH em solução 1,82% Cl^- [46].....	15
Figura 2.8 Influência da concentração de Cl^- na solubilidade do oxigênio dissolvido em água medida de 0 a 40°C [48] (adaptada).....	16
Figura 2.9 Fração molar da solubilidade do oxigênio e do dióxido de carbono a 1atm (dados retirados da ref. [49] para montagem do gráfico)	16
Figura 3.1 Fluxograma dos experimentos.....	19
Figura 3.2 Variação do pH conforme o borbulhamento de CO_2 na vazão em torno de $46\text{cm}^3/\text{min}$ em água destilada a 25°C e a 40°C	26
Figura 4.1 Comparação entre os difratogramas de raios-x da amostra como recebida e da amostra solubilizada para aço inoxidável duplex UNS S32101. 32	
Figura 4.2 Comparação entre os difratogramas de raios-x da amostra como recebida e da amostra solubilizada para aço inoxidável duplex UNS S31803. 33	
Figura 4.3 Curvas potenciodinâmicas do aço UNS S32101 obtidas em diferentes composições para a concentração de 30×10^3 ppm de Cl^-	35

Figura 4.4	Curvas potenciodinâmicas do aço UNS S32101 obtidas em diferentes composições para a concentração de 100×10^3 ppm de Cl^-	36
Figura 4.5	Curvas potenciodinâmicas do aço UNS S31803 obtidas em diferentes composições para a concentração de 100×10^3 ppm de Cl^-	38
Figura 4.6	Curvas potenciodinâmicas do aço UNS S31803 obtidas em diferentes composições para a concentração de 180×10^3 ppm de Cl^-	38
Figura 4.7	Curvas de polarização anódica do aço UNS S32101 em diferentes concentrações de Cl^- (NaCl) a 25°C	39
Figura 4.8	Curvas de polarização anódica do aço UNS S31803 em diferentes concentrações de Cl^- (NaCl) a 25°C	40
Figura 4.9	Curvas de polarização anódica do aço UNS S31803 em solução contendo 100×10^3 ppm Cl^- (LiCl) em diferentes temperaturas.....	41
Figura 4.10	Curvas de polarização anódica do aço UNS S31803 em solução contendo 250×10^3 ppm Cl^- (LiCl) em diferentes temperaturas.....	41
Figura 4.11	Curvas potenciodinâmicas em triplicata do aço LDX 2101 obtidas em solução de ácido sulfúrico 0,5%	42
Figura 4.12	Curvas de polarização anódica obtidas com aço LDX 2101 em solução aquosa contendo 30×10^3 ppm de Cl^- variando a temperatura e a saturação com CO_2	43
Figura 4.13	Curvas de polarização anódica obtidas com aço LDX 2101 em solução aquosa contendo 100×10^3 ppm de Cl^- variando a temperatura e a saturação com CO_2	44
Figura 4.14	Pites formados nos eletrodos de trabalho nas condições a) 30×10^3 ppm de Cl^- a 40°C ; b) 30×10^3 ppm de Cl^- a 40°C e CO_2 ; c) 100×10^3 ppm de Cl^- a 40°C e d) 100×10^3 ppm de Cl^- a 40°C e CO_2	45
Figura 4.15	Micrografia do aço LDX 2101 após ensaio a) em 30×10^3 ppm Cl^- a 25°C ; b) em 30×10^3 ppm Cl^- a 25°C e CO_2 ; c) 100×10^3 ppm Cl^- a 25°C e d) 100×10^3 ppm Cl^- a 25°C e CO_2	46
Figura 4.16	Representação cúbica da relação entre os fatores e as respectivas respostas para E_{pite} no planejamento fatorial 2^3 do aço UNS S32101.....	47
Figura 4.17	Diagrama de Pareto para os dados de E_{pite} do aço UNS S32101. A linha pontilhada é um referencial baseado em p-valor, $\alpha=0,05$	49

Figura 4.18 Representação gráfica da análise estatística fatorial 2^3 para as interações entre dois fatores tendo como resposta o E_{pite} do aço UNS S32101, sendo a) interação A*B, b) interação A*C e c) interação B*C	50
Figura 4.19 Representação gráfica da análise estatística fatorial 2^3 fatores principais, tendo como resposta o E_{pite} do aço UNS S32101	51
Figura 4.20 Representação cúbica da relação entre os fatores e as respectivas respostas para E_{corr} no planejamento fatorial 2^3 do aço UNS S32101	53
Figura 4.21 Diagrama de Pareto para os dados de E_{corr} do aço LDX 2101. A linha pontilhada é um referencial baseado em p-valor, $\alpha=0,05$	54
Figura 4.22 Representação gráfica da análise estatística fatorial 2^3 para as interações entre três fatores, tendo como resposta o E_{corr} do aço UNS S2101	55
Figura 4.23 Representação gráfica da análise estatística fatorial 2^3 para as interações entre dois fatores, tendo como resposta o E_{corr} do aço UNS S32101, sendo a) interação A*B, b) interação A*C e c) interação B*C	56
Figura 4.24 Representação gráfica da análise estatística fatorial 2^3 dos fatores principais, tendo como resposta o E_{corr} do aço UNS S32101.....	57
Figura 4.25 Curvas potenciodinâmicas em triplicata do aço UNS S31803 obtidas em solução de ácido sulfúrico 0,5%	58
Figura 4.26 Curvas de polarização anódica obtidas com aço UNS S31803 em solução aquosa contendo 100×10^3 ppm de Cl^- variando a temperatura e a saturação com CO_2	59
Figura 4.27 Curvas de polarização anódica obtidas com aço UNS S31803 em solução aquosa contendo 250×10^3 ppm de Cl^- variando a temperatura e a saturação com CO_2	59
Figura 4.28 Micrografias do aço UNS S31803 após ensaio em a) 100×10^3 ppm Cl^- a 25°C b) 100×10^3 ppm Cl^- , saturada com CO_2 a 25°C ; c) 100×10^3 ppm Cl^- a 40°C e d) 100×10^3 ppm Cl^- , saturada com CO_2 a 40°C	61
Figura 4.29 Micrografia do aço UNS S31803 após ensaio em a) 250×10^3 ppm Cl^- a 25°C ; b) 250×10^3 ppm Cl^- , saturada com CO_2 a 25°C ; c) 250×10^3 ppm Cl^- a 40°C e d) 250×10^3 ppm Cl^- , saturada com CO_2 a 40°C	62
Figura 4.30 Representação cúbica da relação entre os fatores e as respectivas respostas para E_{pite}^* no planejamento fatorial 2^3	64

Figura 4.31 Diagrama de Pareto para os dados de E_{pite}^* do aço UNS S31803 onde a linha pontilhada é um referencial baseado em p-valor, $\alpha=0,05$	65
Figura 4.32 Representação gráfica da análise estatística fatorial 2^3 para as interações entre dois fatores, tendo como resposta o E_{pite}^* do aço UNS S31803, sendo a) interação A*B, b) interação A*C e c) interação B*C.....	66
Figura 4.33 Representação gráfica da análise estatística fatorial 2^3 dos fatores principais, tendo como resposta o E_{pite}^* do aço UNS S31803.....	67
Figura 4.34 Representação cúbica da relação entre os fatores e as respectivas respostas para E_{corr} no planejamento fatorial 2^3	69
Figura 4.35 Diagrama de Pareto para os dados de E_{corr} do aço SAF 2205. A linha pontilhada é um referencial baseado em p-valor, $\alpha=0,05$	70
Figura 4.36 Representação gráfica da análise estatística fatorial 2^3 para as interações entre dois fatores, tendo como resposta o E_{corr} do aço UNS S31803, sendo a) interação A*B, b) interação A*C e c) interação B*C.....	71
Figura 4.37 Representação gráfica da análise estatística fatorial 2^3 dos fatores principais, tendo como resposta o E_{corr} do aço UNS S31803.....	72
Figura 4.38 Comparação entre efeito padronizado dos fatores significativos para o E_{corr} dos aços UNS S32101 e UNS S31803.....	72
Figura 4.39 Comparação entre efeito padronizado dos fatores significativos para o E_{pite} dos aços UNS S32101 e UNS S31803. Sendo A a temperatura, B a saturação com CO_2 e C a concentração de cloreto.....	74

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ECS – Eletrodo de Calomelano Saturado

EDS - Energy Dispersive Spectroscopy

Lean Duplex (LDX 2101) - UNS S32101

MEV – Microscopia Eletrônica De Varredura

N - normal, unidade de concentração

ppb- Partes por Bilhão ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de solução)

ppm – Partes por Milhão ($\mu\text{g}/\text{g}$ de solução)

PREN – Pitting Resistance Equivalent Number

Sandvik Austenite Ferrite (SAF 2205) - UNS S31803

TCP – Temperatura crítica de pites

V – unidade de tensão elétrica, Volts

1 INTRODUÇÃO

No ano de 2007 foi feita a maior descoberta de petróleo e gás no Brasil pela Petrobras. Este petróleo está localizado na camada pré-sal, situada numa área de 800 quilômetros de extensão por 200 quilômetros de largura entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo, sendo que em algumas das bacias foram encontrados grandes volumes de óleo leve, que possui alta qualidade e alto valor de mercado [1]. Entretanto, a exploração de petróleo nesta região tornou-se um grande desafio devido às condições extremas, pois os reservatórios se encontram a uma profundidade que pode ultrapassar os 7.000 metros e o caminho até a camada pré-sal indicam condições corrosivas muito severas.

Na produção offshore o fenômeno da corrosão ganha maior relevância devido à existência de grandes e inúmeras estruturas posicionadas em alto mar. O tipo mais comum de corrosão encontrada em ambiente marinho é a corrosão localizada pela formação de pites, que é também o tipo mais difícil de controlar especialmente quando se trata de águas profundas, onde o ambiente é caracterizado pela alta concentração de cloretos, baixa concentração de O_2 , presença de gases corrosivos - como CO_2 e H_2S - microorganismos e outros sais dissolvidos [2]. A ocorrência da corrosão provoca perda de espessura e falhas em estruturas metálicas, que podem comprometer sua integridade levando-as ao colapso e causando grandes acidentes. Além disso, a corrosão é um dos maiores problemas da indústria, estudos sugerem que os países direcionem cerca de 1% a 3% de seu PIB na busca de alternativas para contenção e reposição de materiais danificados por esta reação química. Estima-se que no Brasil os gastos com produtos e tratamentos de combate à corrosão cheguem a US\$ 10 bilhões, sendo boa parte deles na indústria petrolífera [3].

A prevenção da corrosão localizada por pite ou por frestas consiste na diminuição da agressividade do meio e/ou no aumento da resistência dos materiais. De forma que, quando a diminuição da agressividade do meio não é possível ou quando o uso de inibidores ou proteção catódica não é viável, faz-se necessário o uso de ligas especiais [4].

Sendo assim, para vencer as barreiras tecnológicas a custos econômicos competitivos, o uso de ligas resistentes à corrosão – como os aços inoxidáveis supermartensíticos, duplex e superduplex, as altas ligas e ligas a base de níquel – vem sendo usadas nos últimos quinze anos como forma de combate a corrosão em campos de petróleo e gás [4].

A previsão de grandes investimentos e de grande demanda de materiais para a exploração do pré-sal fortalece a necessidade do estudo e da fabricação de materiais de alto desempenho. Dentre esses materiais encontra-se o aço inoxidável duplex e, segundo Paulo Roberto Magalhães Bastos presidente da Arcelor Mittal Inox do Brasil, quando se fala em aço duplex não se fala de um material novo, mas de um produto que não justificava a produção em larga escala. No entanto, agora existe uma cadeia produtiva estimulada tanto para produção de linhas flexíveis no pré-sal como para o refino [5].

Os aços inoxidáveis duplex são materiais altamente usados em indústrias química e petroquímica [6][7][8] e quando comparados à série convencional austenítica (AISI 304L, 316L, 317L) os duplex, apesar de mais caros, apresentam altos níveis de resistência mecânica e resistência a ambientes contendo íons cloreto [6][9].

As ligas resistentes a corrosão são caracterizadas por diferentes níveis de resistência, assim, a escolha de um material que atenda as necessidades da indústria de óleo e gás em águas profundas e, que possua características que minimizem as necessidades de manutenção ou de troca durante o tempo de vida do equipamento em questão se faz necessária. Assim como o constante estudo e pesquisa do desempenho desses materiais em diversos meios corrosivos.

O objetivo desse estudo foi analisar comparativamente a corrosão localizada por pites entre os aços inoxidáveis duplex UNS S32101 e UNS S31803 em ambientes altamente agressivos contendo diferentes níveis de íons cloreto em solução, de saturação do meio com CO₂ e de temperatura. Utilizando-se das curvas de polarização anódica como principal ferramenta para obtenção dos dados e do planejamento fatorial como ferramenta para análise desses dados.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Aço inoxidável duplex

Os aços inoxidáveis contêm no mínimo 10,5% Cr e são divididos em cinco grupos principais, os ferríticos, os austeníticos, os martensíticos, os duplex e os endurecíveis por precipitação [15]. Essa divisão é feita de acordo com a microestrutura e o processo de endurecimento e cada grupo apresenta características específicas em termos de propriedade mecânicas e resistência a corrosão. Os aços inoxidáveis duplex apresentam sua microestrutura formada por uma matriz ferrítica com lamelas de austenita na proporção aproximada de 50% para cada fase. O duplex possui uma atrativa combinação de resistência mecânica e resistência a corrosão derivadas da fase ferrítica e ductilidade e resistência a corrosão uniforme derivadas da fase austenítica [16] e cada fase se apresenta mais resistente no duplex do que isoladamente [15].

A alta resistência a corrosão dos aços inoxidáveis se deve à presença de uma camada de óxido formada na sua superfície com espessura variando de 1-3 nm.

O filme passivo é formado durante a exposição da superfície metálica a um ambiente oxidante. Uma vez formado, a taxa de reação entre o metal e o meio, chamada de dissolução anódica, decresce várias ordens de magnitude. Por essa razão o estudo da passivação é uma questão importante, tanto do ponto de vista técnico como econômico. A resistência do filme passivo é determinada pela composição da liga, pelo meio e pelas condições em que foi gerado, fazendo da passivação dos aços inoxidáveis um processo bastante complexo. A literatura mostra que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis pode ser melhorada com o uso da liga adequada, pois as propriedades do filme passivo dependem da composição da liga.

Neste estudo foram utilizados dois aços duplex de composição química diferente (Tabela 3.1). Levando em consideração os elementos de liga que mais influência na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, tem-se que o aço UNS S32101 possui maior concentração de Mn e N, e o aço UNS S31803 é mais rico em Cr, Ni, Mo.

Nos aços inoxidáveis, a presença do cromo como elemento de liga a partir de 12% melhora a resistência a corrosão, porque forma um filme superficial fino, estável e resistente até mesmo em ambientes menos oxidantes. A melhora na resistência a corrosão pela adição de cromo também está relacionada com o aumento do desordenamento do filme passivo. Ou seja, com o aumento do teor de cromo, o filme se torna menos cristalino, sugerindo que os óxidos amorfos são mais resistentes a quebra do filme passivo do que os cristalinos [12].

A Figura 2.1 representa a sobreposição dos diagramas de Pourbaix para o ferro e o cromo.

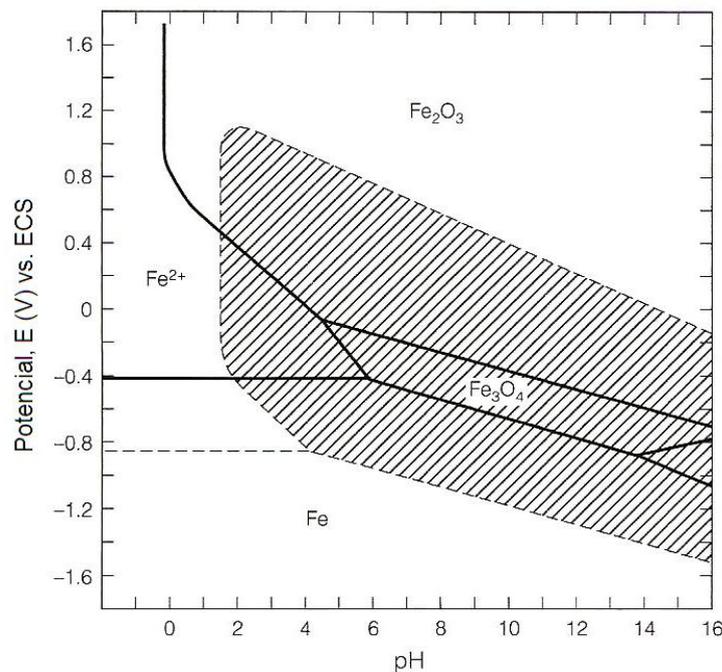


Figura 2.1 Sobreposição dos diagramas de Pourbaix para o ferro (linhas cheias) e para o cromo (linhas tracejadas). A área rachurada indica a estabilidade da fase Cr₂O₃. A atividade das espécies dissolvidas foi considerada unitária [12]

A formação de um óxido de cromo (Cr₂O₃) deixa passiva uma parte da região onde aconteceria corrosão pela estabilização do íon solúvel Fe²⁺ caso fosse um metal puro, ou seja, a presença do cromo amplia a área passiva. A eficácia deste filme pode ser melhorada com a presença de outros elementos de liga, como o molibdênio.

O molibdênio (Mo) é um elemento estabilizante da fase ferrítica e a sua presença como elemento de liga é amplamente reconhecida como sendo benéfica à resistência a corrosão dos aços inoxidáveis, pois aumenta a estabilidade do filme passivo especialmente em ambientes contendo íons cloreto [15]. A forma MoO_4^{2-} é o produto de oxidação mais comum incorporado à camada de óxido de cromo conferindo estabilidade e fixação ao filme [17][18]. O molibdênio atua no aumento da resistência contra a nucleação de pites metaestáveis [19] e reduz a nucleação de pites estáveis [15][19] e limita a taxa de dissolução do ferro (Fe) e do cromo (Cr) na fase metálica próxima à interface óxido/ metal [20].

O níquel, em quantidade suficiente, estabiliza a fase austenítica e auxilia na manutenção do balanço com a ferrita, além de melhorar as propriedades mecânicas e a resistência ao pite [21][22].

A adição de nitrogênio como elemento de liga é benéfico para o balanço da fase austenítica no duplex, podendo ser uma alternativa ao níquel [21]. Além disso, o nitrogênio diminui a tendência de formação da fase *sigma* e, portanto, melhora a resistência à corrosão da austenita [15], podendo até fazer com que o PREN da austenita fique maior que o PREN da ferrita [23]. Entretanto, existe um limite para o uso do nitrogênio, pois além de ter solubilidade limitada em aços, o nitrogênio é altamente prejudicial às propriedades mecânicas da ferrita e pode formar precipitados com o cromo [21].

O manganês aumenta a solubilidade do nitrogênio e em associação com o níquel desempenha várias das funções atribuídas ao níquel. A interação do manganês com enxofre nos aços inoxidáveis pode afetar a resistência à corrosão por pites [15].

2.2 Corrosão localizada por pites

O filme passivo em um metal ou em uma liga funciona como uma barreira contra a dissolução anódica. Esse filme é formado quando o metal passa de uma região ativa para outra passiva à medida que são polarizados anodicamente pela aplicação de um potencial em um ambiente oxidante, segundo a esquema apresentado na Figura 2.2. A estabilização da superfície

do metal ocorre no potencial de corrosão, à medida que o potencial aumenta ocorre a dissolução anódica na região ativa. A dissolução ativa ocorre em potenciais que precedem a passivação e em uma superfície livre do filme óxido. Tem maior importância para corrosão do tipo generalizada que ocorre em meios pouco oxidantes até um valor de densidade de corrente crítica (i_{crit}).

A dissolução anódica é a causa direta de degradação de um material e tem papel central no estudo da corrosão. Esse fenômeno consiste na oxidação eletroquímica do átomo da superfície metálica resultando na liberação de cátions na solução eletrolítica, segundo a reação (3.1).

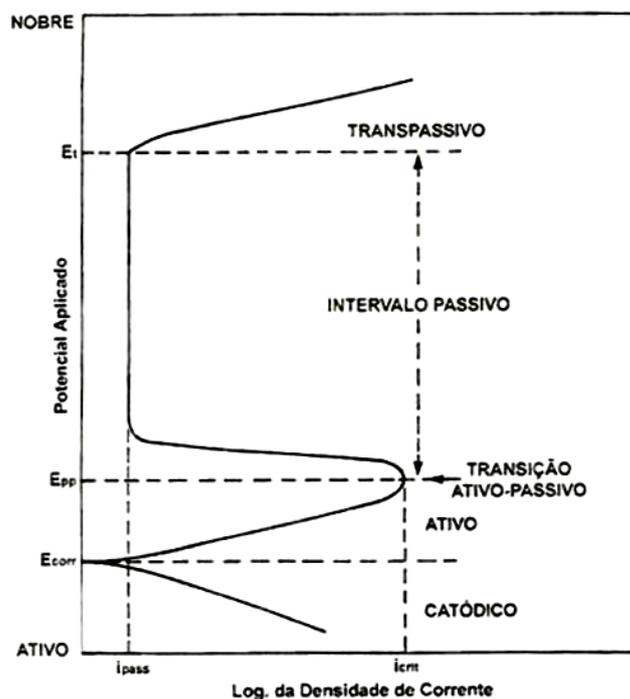


Figura 2.2. Curva de polarização anódica esquemática indicando o comportamento ativo-passivo [12] (adaptada)

A diminuição e a estabilização da densidade de corrente ocorrem devido à formação do filme passivo óxido, agindo como uma barreira contra a dissolução anódica. A quebra do filme passivo em altos potenciais pode ocorrer pela dissolução da camada passiva associada com altos estados de oxidação dos metais (Fe^{3+} , Cr^{6+} , Mo^{6+} , Ni^{3+} , etc) [24]. Nessa região próxima ao potencial

de evolução do oxigênio ocorre a dissolução transpassiva dos aços inoxidáveis [12].

Na região de potencial passivo pode ocorrer o rompimento localizado do filme e a dissolução anódica localizada do metal que dá origem ao pite. O ataque localizado a uma superfície aparentemente resistente resulta em uma penetração rápida em pequenas áreas discretas. A presença de haletos (Cl^- , Br^- , F^- , I^-) em solução é essencial na inicialização da corrosão localizada, sendo o cloreto (Cl^-) o mais importante pois esta presente na maioria dos ambientes aquosos, no corpo humano, em processos industriais, em ambiente marinho. A corrosão localizada por pite ocorre em soluções com pH neutro ou menor quando um valor de potencial crítico é atingido, chamado potencial de pite (E_{pite}). Esse potencial crítico é usado como medida de resistência à corrosão localizada, ou seja, quanto maior for esse valor mais resistente será a liga.

O desenvolvimento dos pites pode ser dividida em dois estágios, a nucleação, o crescimento. Para que ocorra a nucleação é necessário que ocorra a quebra da passivação, que costuma ser discutida com base em três mecanismos principais, da penetração [24], da quebra do filme passivo [26] [27][28], da adsorção [29][30].

O mecanismo da penetração envolve a transferência de ânions através do filme óxido até a superfície do metal, onde se inicia a dissolução anódica localizada. Neste mecanismo assume-se que vacâncias de cátions migram da interface eletrólito/óxido para a interface metal/óxido. Considerando que a taxa de penetração da vacância no metal é lenta, então algumas vacâncias ficarão acumuladas na interface metal/óxido. Esse acúmulo leva a uma região de tensão no filme e à sua ruptura.

No mecanismo da quebra do filme ocorrem quebras pontuais ao longo do filme que oferecem acesso direto dos ânions até a superfície do metal. A ocorrência de fissuras na camada passiva é possível especialmente quando esta camada não se encontra em estado estacionário, e sim em constante troca com o meio [31]. Existem evidências de quebra no filme passivo com a aplicação de um potencial negativo dentro do intervalo passivo a eletrodos

passivados em potencial positivo [32]. Dessa forma, o acesso dos ânions agressivos à superfície do metal é facilitado.

No mecanismo de adsorção a nucleação ocorre pela adsorção de ânions agressivos na camada de óxido. Esse mecanismo se inicia com a formação de uma espécie de complexo entre o cátion do filme óxido e o ânion da solução. Esses complexos migram da superfície do metal para o eletrólito mais rapidamente do que o metal na forma de cátion. Dessa forma o ânion age como catalisador da dissolução da camada de óxido e ocorre a diminuição da espessura do filme de forma localizada até a sua ruptura completa e formação do pite.

O mecanismo de nucleação predominante será aquele que proporcionar o caminho mais rápido de reação de acordo com as condições experimentais. Quando o filme passivo se apresenta no estado estacionário e em ambiente pouco ácido o mecanismo de adsorção parece ser mais preponderante. Enquanto em estado não estacionário atingido por uma alteração brusca no potencial, o mecanismo de quebra do filme é tem maior probabilidade de ocorrer. O mecanismo de penetração é mais comum em ligas de níquel. Além desses mecanismos, outros fatores também contribuem com a nucleação, como danificação mecânica na superfície e a dissolução de inclusões [24].

A iniciação do pite em aços inoxidáveis pode ocorrer em inclusões eletroquimicamente ativas devido à sua própria dissolução. Alguns trabalhos [35][36] já evidenciaram a ocorrência de pite ao redor e nas inclusões de sulfeto de manganês (MnS), especialmente quando somadas às variações químicas na composição da matriz ao redor das inclusões de sulfeto. Williams e Zhu postularam a variação química ao redor das inclusões como um mecanismo para iniciação dos pites [37]. Assim como, Ryan *et al.* analisou a existência de variação no teor de cromo ao redor das inclusões de MnS do aço inoxidável 316F [38] e encontrou que a razão Cr:Fe é menor na matriz do aço que se localiza ao redor das inclusões de MnS (imagem A da Figura 2.3), essa variação na composição provavelmente é causada durante o processamento do aço. A iniciação do pite associada a regiões empobrecidas em cromo

promovem altas taxas de dissolução do metal que resulta na formação de uma cavidade estreita ao redor da inclusão (imagem B da Figura 2.3).

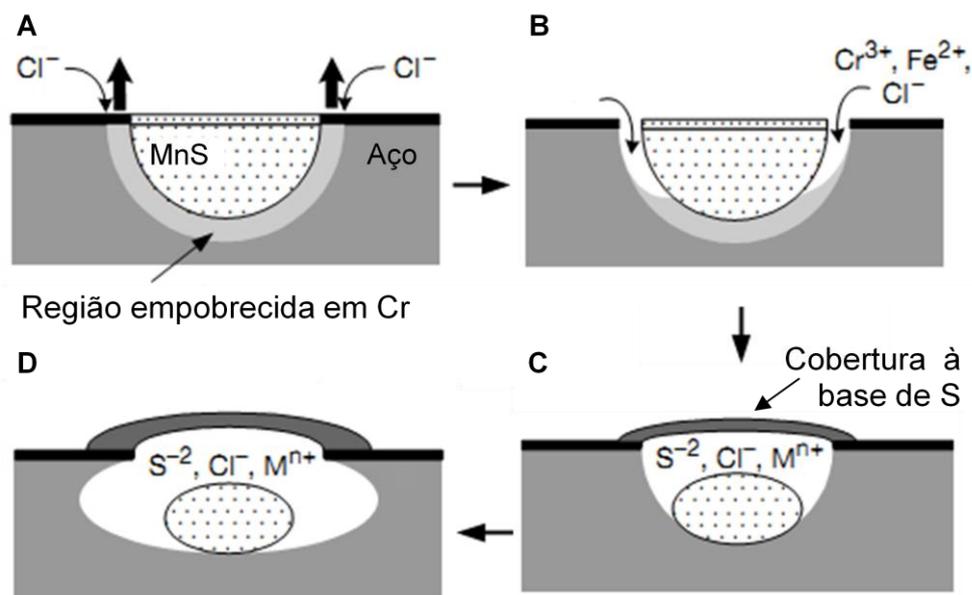
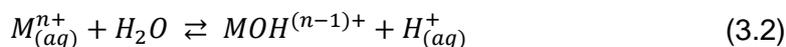


Figura 2.3 Mecanismo de nucleação e crescimento de pites sugerido por Ryan *et al* [38] (adaptada)

Após a nucleação do pite se dá o seu crescimento por um processo autocatalítico, ou seja, a formação de um ambiente agressivo na cavidade do pite sustenta a sua própria propagação.

O ambiente agressivo é formado pela hidrólise dos cátions do metal que tem como produto a liberação de cátions H^+ no meio (reação (3.2)). A reação de hidrólise leva à diminuição do pH na cavidade do pite e o metal é mantido em estado de dissolução ativa.



Os ânions Cl^- são atraídos por eletromigração para dentro do pite, devido ao grande aumento da densidade de corrente durante o processo de corrosão na cavidade. A difusão de espécies entre o ambiente interno e externo ao pite necessita de uma densidade de corrente crítica para se manter, no entanto a difusão pode ser dificultada pela precipitação de produtos de corrosão na abertura do pite, formando uma cobertura porosa que obstrui a difusão e mantém a agressividade. A imagem C da Figura 2.3 mostra a cobertura formada a base de enxofre no caso da presença de inclusões de MnS, também

neste mecanismo é proposta a dissolução da inclusão que não se mantém estável frente à condição agressiva dentro do pite [38].

As reações catódicas são necessárias para que o pite continue a crescer. Os elétrons gerados na reação anódica (reação (3.1)) são consumidos nas reações catódicas e as principais rotas de consumo de elétrons estão representadas nas reações de 3.3 a 3.7. À medida que o pite se torna mais profundo as reações catódicas ocorrem nas paredes próximas à abertura do pite, enquanto no fundo do pite continua ocorrendo a reação anódica.



A nucleação e o crescimento do pite pode terminar na formação de pites estáveis que avançam em sua morfologia pela matriz do aço (imagem D da Figura 2.3) enquanto a sua profundidade for suficiente para manter um ambiente agressivo estabilizado, um processo autocatalítico e impedir a repassivação da superfície metálica. Ou pode ocorrer a repassivação dos pites no início da fase de crescimento, esses são chamados de pites metaestáveis.

Assim, os pites metaestáveis são pites que nuclearam e propagaram por um período limitado antes de repassar [34] e se formam antes do potencial de pite (E_{pite}) ou após este, porém antes de formar pites estáveis. Os pites metaestáveis podem ser observados nas curvas de polarização por pequenas flutuações na densidade de corrente, pois a corrente aumenta quando está ocorrendo a dissolução localizada do filme e do metal, e diminui até o valor estacionário quando é repassivado [24] [39]. Estudos sugerem que a repassivação pela diluição do ambiente no interior do pite quando a camada passiva porosa na abertura do pite se rompe e não pela precipitação de um filme salino [33]. Se as condições forem favoráveis à formação de um filme salino, então o pite metaestável pode se tornar um pite estável, pois a manutenção do ambiente agressivo necessário para o crescimento do pite seria mantida com o efeito tampão da dissolução do filme salino [34].

2.3 Meio corrosivo

A composição e a espessura do filme passivo se alteram de acordo com o meio ao qual está exposto, pois ocorrem trocas de espécies constantemente até que a estabilidade seja atingida no potencial de circuito aberto. As propriedades químicas e físicas do filme passivo são determinantes na resistência a corrosão, e dentre os principais fatores que influenciam a resistência estão: a presença ânions no eletrólito (especialmente haletos), o pH, a temperatura, o potencial aplicado, os processos de transferência de massa e de transferência de carga na interface eletrodo/solução (faradâicos e não faradâicos), sendo que os três primeiros fatores são determinantes na agressividade do meio [24].

A concentração de cloretos em uma solução é um parâmetro extremamente importante no estudo corrosão localizada por pites em aços inoxidáveis devido à sua participação na catálise da reação de dissolução localizada do filme passivo. A salinidade em ambiente marinho pode variar desde uma pequena porcentagem de cloreto de sódio até soluções saturadas contendo 300×10^3 ppm de sais dissolvidos, especialmente em reservas de óleo e gás [40]. Considerando a relação entre salinidade e clorinidade apresentada na equação 3.8,

$$\text{Salinidade} = 1,80655 * \text{Clorinidade} \quad (3.8)$$

para salinidade de 300×10^3 ppm a clorinidade será de 166×10^3 ppm (14%p Cl). Porém não foi encontrado na literatura estudos de polarização anódica em soluções contendo concentração de ânions cloreto dessa magnitude, tampouco o estudo dessas concentrações na corrosão localizada dos aços UNS 32101 e UNS S31803.

A Figura 2.4 mostra que o aumento da concentração de cloretos em solução resulta no aumento da densidade de corrente e na queda do potencial de pite para valores mais ativos durante a polarização anódica. A relação entre o potencial de pite e a concentração de ânions cloreto é logarítmica, como mostra a equação (3.9) [24],

$$E_{\text{pite}} = A - B * \log[Cl^-] \quad (3.9)$$

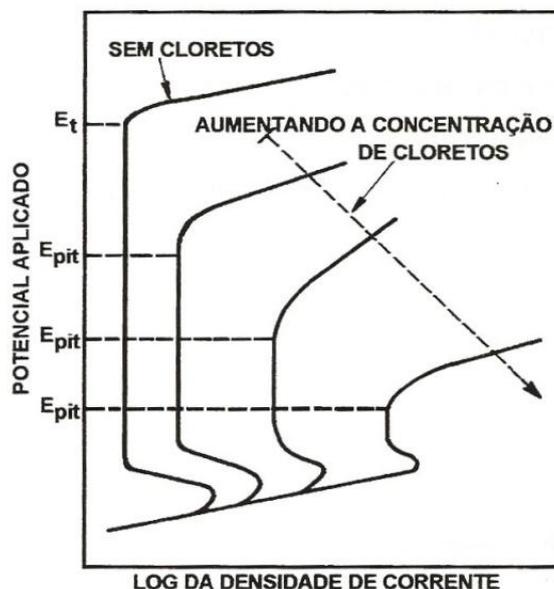


Figura 2.4. Figura esquemática que mostra a influência do aumento da concentração de ânions cloreto no E_{pite} durante a polarização anódica [41] (adaptada)

A influência da concentração de Cl^- depende da composição da liga, pois quanto menor o valor de PREN mais acentuada será a queda observada na Figura 2.4. Enquanto os aços com elevado valor de PREN (acima de 40) apresentam maior resistência ao pite e a presença de pites pode não ser observada, necessitando de concentrações extremamente elevadas de Cl^- para que seja observada mudança significativa no comportamento anódico do aço. Souza *et al.* observou pouca alteração no comportamento anódico do aço superduplex (GX2CrNiMo26-7-4), com PREN igual a 41,6, quanto realizou ensaios de polarização anódica a 25°C com variação da concentração de cloretos em solução de 5.800 a 80.000 ppm, como mostra a Figura 2.5a [42]. Porém, ao variar a temperatura de 5°C até 80 °C em presença de Cl^- (22700 ppm Cl^-) observou aumento linear da densidade de corrente com a temperatura até 70°C, e acima desta temperatura foi observado uma grande queda no potencial de pite (Figura 2.5b) e o aparecimento de pites com aproximadamente 50µm de diâmetro [42].

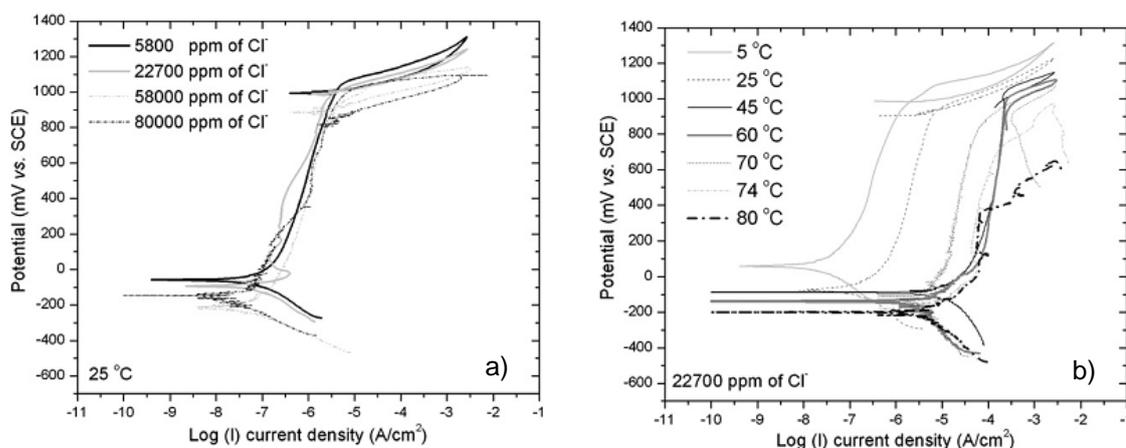


Figura 2.5 a) polarização anódica do aço superduplex em solução aquosa com $[Cl^-]$ variando de 5800 a 80.000ppm a 25°C b) polarização anódica do aço superduplex em solução aquosa com 22.700 ppm de $[Cl^-]$ e temperatura variando de 5 a 80°C [42]

O aumento da temperatura da solução geralmente contribui para valores mais ativos de potencial de pite e, assim como o aumento da susceptibilidade ao pite com o aumento da concentração de cloretos é dependente da composição da liga, o aumento da temperatura também é dependente [41]. Ou seja, a temperatura pode ser utilizada como um parâmetro de comparação da resistência ao pite entre diferentes aços inoxidáveis, visto que muitos materiais não formam pites abaixo de uma determinada temperatura. A temperatura na qual aparecem os pites estáveis é chamada de temperatura crítica de pite (TCP).

O conceito de TCP foi introduzido em 1973 por Brigham e Tozer [43] e quanto maior a TCP maior é a resistência ao pite. A baixas temperaturas são observados potenciais extremamente altos de degradação do filme passivo, correspondente à dissolução transpassiva (solubilização do filme passivo que ocorre em potenciais acima de 1V nos aços inoxidáveis) e não à dissolução localizada. Entretanto, acima de TCP a corrosão por pites ocorre em potenciais bem abaixo do potencial transpassivo [34]. Bo Deng *et al.* mostraram a ocorrência de pites metaestáveis abaixo de TCP e pites estáveis acima de TCP para os duplex 2205 (TCP=59,6°C) e 2507 (TCP=87,5°C) variando a temperatura em potencial fixo de 750 mV (vs. Ag/AgCl) e em solução contendo 3,4% Cl^- [44]. O mesmo comportamento foi observado para o aço austenítico 904L (TCP=56°C a 750 mv, vs.

Ag/AgCl, em 3,4% Cl⁻), ou seja, pites metaestáveis foram observados em temperaturas menores que TCP e pites estáveis foram observados em temperaturas acima de TCP [45].

Moayed e Newman observaram que pites metaestáveis formados logo abaixo da TCP apresentavam, em sua morfologia, abertura arredondada e grande, porém com pequena profundidade [45]. E, dessa forma, não ocorre a formação de um ambiente suficiente agressivo que favoreça a corrente de dissolução frente difusão. Apesar da temperatura e do potencial afetarem o processo de erosão da cavidade do pite mais do que afetam a taxa de difusão através da camada porosa, a temperatura abaixo de TCP não é suficiente para que a corrente de dissolução seja maior que a corrente de passivação.

O efeito da concentração de ânions cloreto na TCP é mostrado na Figura 2.6, onde é possível observar pela inclinação da curva que o efeito do Cl⁻ é mais acentuado em concentrações menores. De acordo com essa tendência, o aço UNS S31803 (SAF 2205) provavelmente apresenta TCP maior que 40°C.

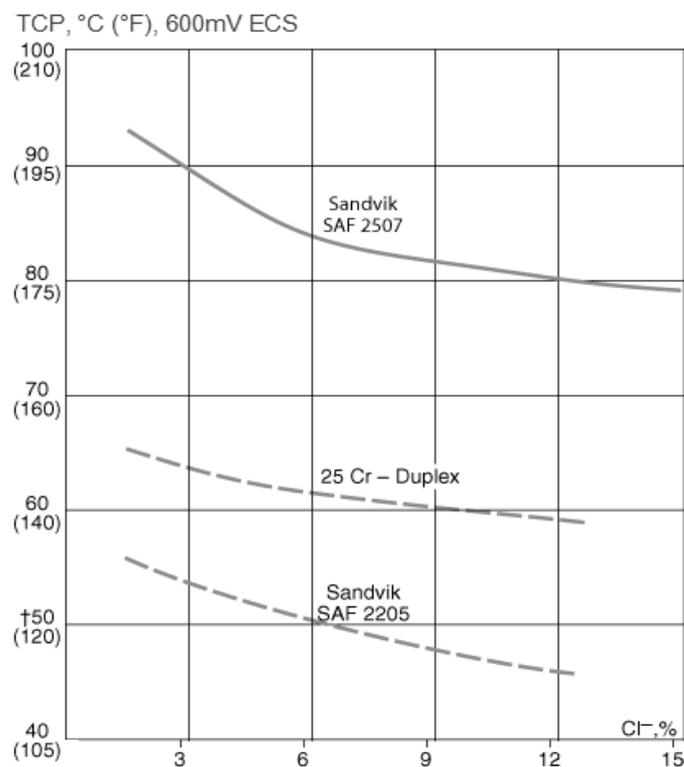


Figura 2.6 Variação da TCP com a concentração de ânions Cl⁻ a +600mV vs. ECS [46]

A Figura 2.7 mostra que a influência do pH, para valores ácidos, na TCP é menor do que a influência de Cl^- . A variação da TCP com o pH para o aço UNS S31803 (SAF 2205) é pequena e alguns autores [47] consideram que a TCP é independente dos parâmetros do meio e do potencial aplicado por uma larga faixa de valores.

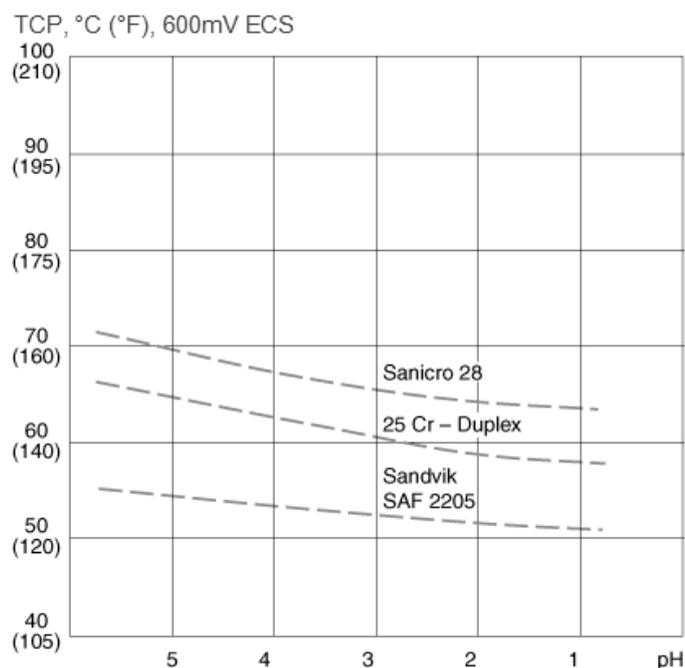


Figura 2.7 Variação da TCP com o pH em solução 1,82% Cl^- [46]

Os gases dissolvidos em solução aquosa também têm influência na corrosão localizada nos aços inoxidáveis. O oxigênio é reduzido durante a reação catódica em meio ácido (reação 3.4) e favorece a dissolução anódica em potenciais ativos [24]. Entretanto, a presença de oxigênio também é necessária para formação do filme óxido passivo e na concentração da ordem de 8 ppb é suficiente para formar um ambiente oxidante favorável à formação do filme [40]. Embora a temperatura seja um parâmetro extremamente influente na solubilidade dos gases, a concentração de Cl^- também influencia na solubilidade dos gases em soluções aquosas. A inclinação das curvas da Figura 2.8 mostra que a solubilidade do oxigênio cai com o aumento da temperatura, porém a queda é ainda maior à medida que se aumenta a clorinidade da solução.

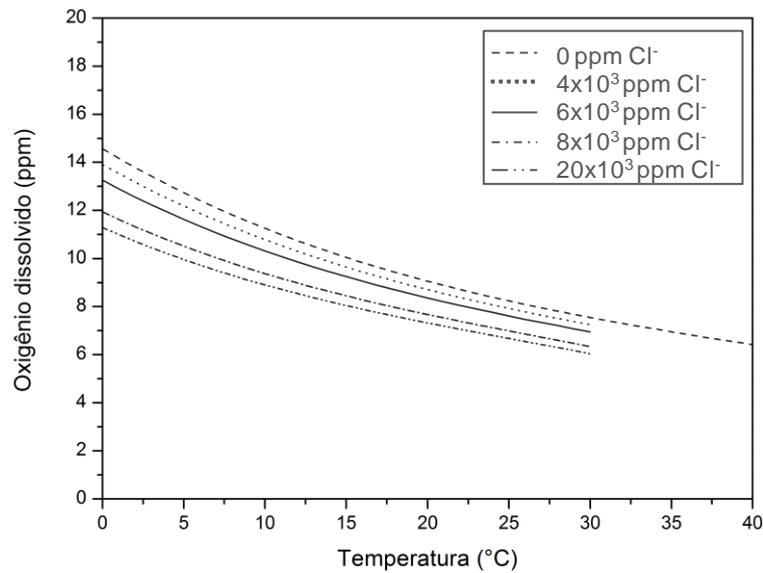


Figura 2.8 Influência da concentração de Cl^- na solubilidade do oxigênio dissolvido em água medida de 0 a 40°C [48] (adaptada)

Além do oxigênio, o dióxido de carbono (CO_2) também tem papel importante na corrosão em solução aquosa, especialmente em ambientes marinhos e nos poços de petróleo e gás. A Figura 2.9 mostra que o CO_2 tem solubilidade 25 vezes maior que o O_2 , sendo assim, em sistemas saturados com CO_2 a presença de oxigênio é muito pequena e dificulta a recuperação do filme passivo. Quanto maior a concentração de oxigênio em solução, mais nobre é o potencial de pite [41].

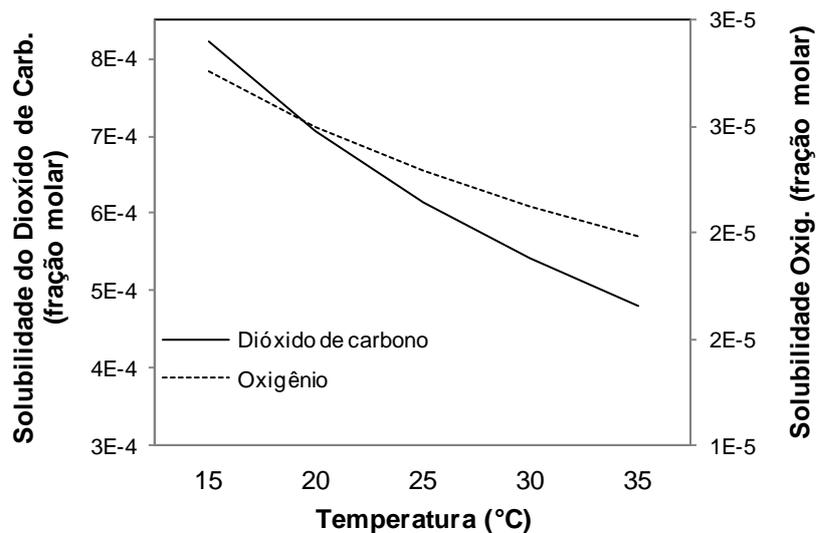


Figura 2.9 Fração molar da solubilidade do oxigênio e do dióxido de carbono a 1atm (dados retirados da ref. [49] para montagem do gráfico)

A quantidade de CO₂ dissolvida em solução aquosa é importante, pois esta diretamente relacionada com a diminuição do pH da solução devido à reação de hidrólise que leva à formação de ácido carbônico, segundo a reação (3.10),



Em seguida ocorrem duas reações de ionização (3.11 e 3.12) que diminuem o pH do meio e aumentam a taxa de dissolução do metal,



A diminuição do pH tem como consequência o aumento da taxa de dissolução anódica e, conseqüentemente, a diminuição da espessura do filme passivo que pode apresentar defeitos na sua estrutura [18]. Estudos [2] [43] [50] mostram que a acidificação do meio na presença de CO₂ promove a dissolução do ferro que tem sua taxa de dissolução aumentada com a elevação da temperatura. Esse comportamento altera a composição do filme passivo, fazendo com que mais cromo esteja presente no filme, agindo na estabilização e reparo do filme passivo. Esse efeito foi observado por Mariano *et al.* no aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni submetido à polarização cíclica em ambiente saturado com CO₂ contendo 20x10³ ppm de Cl⁻ e o resultado foi maior valor de potencial de proteção, menor susceptibilidade ao pite e pouca diferença de potencial de pite quando comparada com os ensaios em solução aerada [51]. Mariano *et al.* também observou que a alteração da concentração de Cl⁻ de 20x10³ para 80x10³ ppm provocou queda do potencial de pite, aumento da susceptibilidade ao pite e diminuição do potencial de proteção, tanto na solução saturada com CO₂ quanto na solução aerada, e não foi observado o mesmo efeito de estabilização do filme passivo. Assim, os resultados [51] [52] indicam que a resistência ao pite é influenciada por um sinergismo entre a concentração de cloreto e a solução saturada com CO₂ para valores altos de cloreto no meio.

Anselmo *et al.* observou o sinergismo entre a concentração de Cl⁻ e a saturação com CO₂ no potencial de corrosão (E_{corr}) de aços supermartensíticos; à medida que a concentração de Cl⁻ em solução aumentou,

de 20×10^3 para 40×10^3 e para 80×10^3 , o E_{corr} diminui gradativamente em solução saturada e permaneceu constante na solução aerada. Os baixos valores de E_{corr} observados por Anselmo *et al.* ($\sim 500\text{mV}$) em ambientes saturados com CO_2 indicam que a superfície metálica se estabiliza em potenciais menores do que em solução aerada [2]. Anselmo *et al.* observou que a sinergia entre ânions cloreto e CO_2 no potencial de pite (E_{pite}) depende da concentração do ânion, pois E_{pite} em soluções com baixa concentração de Cl^- e saturadas é maior do que em solução aerada, porém em altas concentração de Cl^- o E_{pite} diminui, quando comparada com a solução aerada.

O efeito da temperatura na taxa de redução do potencial de pite é independente de CO_2 [2] e mostra que em ambientes agressivos com alta concentração de ânion cloreto e com altas temperaturas a influência do CO_2 na estabilidade do filme passivo não é percebida.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

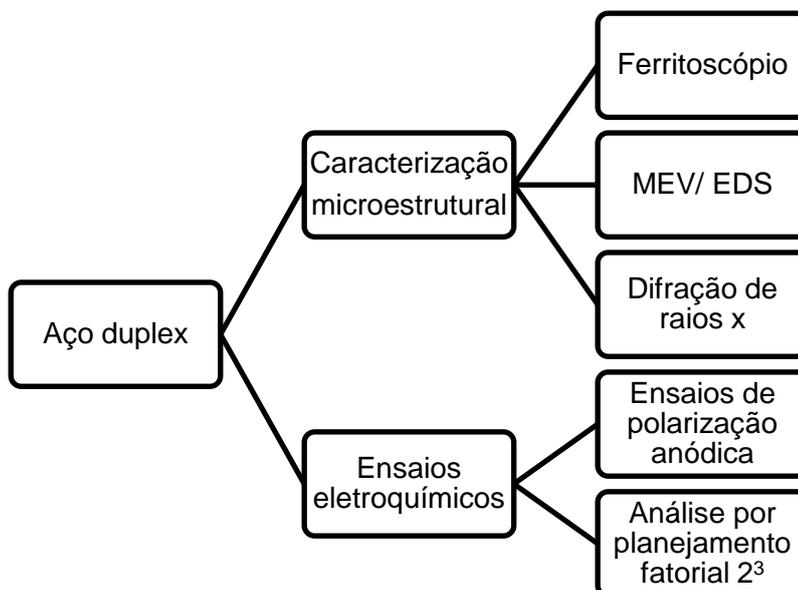


Figura 3.1 Fluxograma do desenvolvimento das atividades experimentais

3.1 Materiais e corpos de prova

Os materiais utilizados neste estudo foram os aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e UNS S32101 laminados a quente, com espessuras de 4 mm e 6 mm respectivamente. As composições químicas estão apresentadas na Tabela 3.1 segundo as informações do fornecedor (Outokumpu Stainless AB), sendo que a última coluna é referente ao valor do PREN, um parâmetro utilizado para comparar a susceptibilidade ao pite entre os aços inoxidáveis. Os aços inoxidáveis duplex são classificados de acordo com o valor do PREN, como mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.1 Composição dos aços inoxidáveis duplex (%peso)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Ce	PREN
UNS S32101	0,021	0,66	4,86	0,021	*	21,27	1,64	0,21	0,213	0,24	*	25,37
UNS S31803	0,015	0,4	1,5	0,018	0,001	22,49	5,77	3,21	0,184	0,18	0,002	36,03

(*) quantidade não representativa

O PREN foi calculado segundo a equação (2.1), porém não existe um consenso a respeito do coeficiente do nitrogênio, e este pode variar de 16 até 30.

$$PREN = \%p Cr + 3,3 * \%p Mo + 16 * \%p N \quad (2.1)$$

O PREN normalmente é calculado para o material como um todo, não fazendo distinção entre a resistência ao pite das fases ferrítica e austenítica. Neste caso, o aço UNS S32101 apresenta menor valor de PREN em comparação com o aço UNS S31803, então espera-se que apresente menor resistência à corrosão por pites. Entretanto, sabe-se que a resistência ao pite é determinada pelo PREN da fase menos resistente.

Tabela 3.2 Classificação dos aços inoxidáveis duplex de acordo com PREN

Aço inoxidável	PREN
Duplex	<40
Superduplex	≥40
Hiper-duplex	49

Alguns dados de propriedades mecânicas estão apresentadas na

Tabela 3.3 e estão dentro dos valores esperados para estes aços inoxidáveis duplex.

Tabela 3.3. Propriedades mecânicas (Fonte: Outokumpu Stainless AB)

	Tensão de escoamento (N/mm²)	Resistência a tração (N/mm²)	Elongação (%)
UNS S32101	556	733	37
UNS S31803	655	848	28

Os corpos de prova foram cortados de forma circular com 11 mm de diâmetro por eletroerosão a fio. Em seguida, todos os corpos de prova foram com lixa seca de grana 180 e mergulhados em acetona para o banho no ultrassom.

Os corpos de prova solubilizados foram submetidos a aquecimento a 1100°C por duas horas e o resfriamento foi feito em água.

3.2 Caracterização dos materiais

3.2.1 Análise quantitativa de fase no duplex

A determinação da proporção entre as fases austenítica e ferrítica é necessária, pois esta relacionada com as propriedades do material e, conseqüentemente, com a sua resistência a corrosão. Esse procedimento foi realizado com o auxílio do ferritoscópio.

A determinação da quantidade de ferrita por meio do ferritoscópio é um método de medição não destrutivo que emprega um campo magnético para determinar a quantidade de ferrita (fase ferromagnética) presente na amostra. O funcionamento do ferritoscópio é baseado na geração de um campo magnético por uma resistência que interage com os componentes magnéticos presentes na fase ferrítica. Todos os componentes magnéticos da matriz são reconhecidos, o que significa que caso exista alguma martensita residual ela também será reconhecida pelo equipamento.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS

As amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura após serem lixadas até grana 1200, polidas com suspensão de alumina 1 μ m de acordo com ASTM E3-95 (Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens) e reveladas com reagente Beraha para detecção das fases ferrita e austenita nos aços inoxidáveis duplex segundo a norma ASTM 407-99 (Standard Practice for Microetching Metals and Alloys).

O MEV modelo Philips XL-30 FEG foi utilizado para obtenção de imagens mais detalhadas dos pites e seus locais preferenciais de nucleação após os ensaios de polarização anódica.

O EDS acoplado ao MEV foi utilizado na análise da composição química das fases ferrítica e austenítica e de possíveis fases intermetálicas.

3.2.3 Raio-x

Duas amostras de cada um dos aços duplex, UNS S32101 e UNS S31803, foram submetidas à análise de difração por raios-x, sendo uma amostra solubilizada (a 1100°C por 2h) e uma amostra do material como foi

recebido com a finalidade de comparar os difratogramas dessas amostras solubilizadas.

As análises foram conduzidas no difratômetro de raios-X Rigaku – Rotaflex modelo RV-200B operando com radiação CuK α a 50 kV e 100mA, com ângulo de varredura (2θ) de 5° a 120° e velocidade de varredura de 2°/min)

A indexação dos picos foi feita com o uso dos padrões JCPDS 6-0696 para ferrita e 31-0619 para austenita.

3.3 Ensaio eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos de polarização anódica potenciodinâmica foram baseados na ASTM G5-94 (2004). A cela eletroquímica utilizada foi do tipo convencional composta por três eletrodos: um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência (ECS) e o eletrodo de trabalho.

Os eletrodos de trabalho consistem em corpos de prova com área circular de 0,95cm², soldados a um fio de cobre para o contato elétrico com o eletrodo e embutidos resina de poliéster de cura a frio, deixando a superfície laminada exposta para o estudo. A superfície do eletrodo de trabalho foi preparada com lixa d'água de SiC até a grana 600 para cada novo ensaio.

O tempo de imersão em circuito aberto foi de 20 minutos ou até a estabilização da taxa de aumento do potencial em 0,001mV/s. As curvas de polarização foram obtidas com taxa de varredura de 1,0 mV.s⁻¹ com aquisição de dados foi feita a cada 1 segundo. A varredura anódica começou 0,2 V abaixo do potencial de circuito aberto (os valores de potencial de circuito aberto foram aproximadamente 0,2V para os ensaios sob atmosfera ambiente e 0,4 V para para os ensaios com saturação de CO₂, para ambos os materiais) e finalizou em 1,5 V ou quando a densidade de corrente atingisse 1mA. Todas as medidas eletroquímicas foram conduzidas em triplicata no potenciostato/galvanostato/ZRA GAMRY Reference 3000.

3.4 Ambiente

O ambiente corrosivo onde foram realizados os ensaios eletroquímicos esteve sob a influência de três parâmetros que foram controladamente variados de acordo com a necessidade de cada ensaio. São eles, altos valores de concentração de cloreto em solução aquosa, variação da temperatura e saturação do ambiente (solução e atmosfera da célula eletroquímica) com dióxido de carbono (CO_2).

3.4.1 Solução eletrolítica

Inicialmente foi preparada solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) de concentração $0,5 \text{ mol. L}^{-1}$ (1N) a fim de observar o processo de passivação em ambiente ácido e obter informações adicionais sobre o comportamento anódico do material.

O estudo da corrosão localizada foi feito com soluções aquosas à base de sal de cloro e não com água marinha artificial, devido à complexidade da sua composição. Para a preparação dessas soluções salinas foram necessários dois estudos preliminares, um para a escolha das concentrações a serem utilizados e outro para a escolha do sal à base de cloro.

O teste para definir as concentrações consistiu na obtenção de curvas de polarização anódica em soluções aquosas com diferentes concentrações de Cl^- , a fim de se identificar quais seriam as duas concentrações mais representativas, ou seja, aquelas concentrações que quando comparadas apresentariam diferenças no comportamento anódico. As concentrações de íons cloreto testadas para cada um dos aços estão descritos na

Tabela 3.4.

Estes ensaios preliminares foram realizados à temperatura ambiente de 25°C e em solução aquosa preparada com o sal cloreto de sódio (NaCl). As concentrações estudadas com o aço inox duplex UNS S32101 são menores do que as concentrações utilizadas para o aço UNS S31803 devido à diferença na composição química das ligas e à consequente diferença na resistência à corrosão localizada.

Tabela 3.4 Concentrações de NaCl testadas para cada um dos aços

Material	Concentração de Cl ⁻ (x 10 ³ ppm)
UNS S32101	30, 40, 50, 60, 80, 100 e 150
UNS S31803	100, 150, 180 e 200

Também foi realizado um segundo estudo preliminar com a intenção de comparar a influência dos cátions de dois sais de cloro nos ensaio de polarização anódica. Esse estudo visou verificar se a troca do cloreto de sódio (NaCl) pelo cloreto de lítio (LiCl), na preparação das soluções salinas, teria interferência significativa no potencial de pite e no potencial de corrosão dos aços duplex em estudo. Pois, no caso da influência dos cátions não ser significativa, o LiCl pode ser utilizado na preparação de soluções com maiores concentrações de íons cloreto e, então, proporcionar um ambiente mais agressivo para o estudo dos aços com maior PREN. Foram encontrados estudos utilizando soluções aquosas de LiCl no estudo de corrosão sob tensão de aços inoxidáveis austeníticos [10][11].

O sódio e o lítio são elementos adjacentes na família dos metais alcalinos, por isso possuem propriedades muito semelhantes. Assim como os sais KCl, Na₂SO₄, KI, NaBr apresentam efeitos similares ao NaCl [12]. Tanto o NaCl quanto o LiCl têm dissociação completa em soluções aquosas, porém a grande diferença entre os sais é a solubilidade, como mostra a Tabela 3.5.

Tabela 3.5 Dados de solubilidade dos sais NaCl e LiCl

Sal	Massa molecular	Solubilidade vs. temperatura					Solubilidade (molalidade)**
		(g/100g água)*					
		20°C	30°C	60°C	90°C	100°C	
LiCl	42,4	83,5	86,2	98,4	121	128	19,67 (20°C)
NaCl	58,45	35,9	36,1	37,1	38,5	39,2	6,136 (20°C)

*[Lange's handbook of chemistry, 13^o Ed]

**[CRC handbook of chemistry and physics 83^oed, 2002]

As curvas de polarização do teste comparativo entre as soluções de NaCl e LiCl foram realizadas em triplicata e em temperatura ambiente (25°C), e as concentrações e os materiais utilizados estão descritos na Tabela 3.6. A

análise dos dados foi feita com o auxílio dos testes de hipóteses, teste F (análise de variância) e teste t de Student (diferença entre as médias). O teste F foi necessário para verificar se as variâncias dos dois grupos de dados são iguais ou desiguais. Em seguida foi realizado o teste t bicaudal para variâncias iguais ou desiguais, de acordo com o resultado do teste F.

Tabela 3.6 Concentrações utilizadas para o estudo comparativo entre os sais NaCl e LiCl para cada material

	NaCl ($\times 10^3$ ppm Cl ⁻)		LiCl ($\times 10^3$ ppm Cl ⁻)	
UNS S32101	30	100	30	100
UNS S31803	100	180	100	180

Todas as soluções utilizadas nos ensaios preliminares foram preparadas dissolvendo-se o respectivo sal em água destilada por meio de agitação magnética e, quando necessário, estas soluções foram aquecidas a fim de melhorar o processo de dissolução. Tanto as soluções de NaCl aquecidas quanto as soluções LiCl foram esfriadas naturalmente à temperatura ambiente antes de serem utilizadas (obs.: a dissolução do LiCl em água é exotérmica).

Após os testes preliminares foram escolhidas as concentrações e o sal para o estudo da corrosão localizada em ambientes agressivos. Nesta etapa do trabalho todas as soluções foram preparadas com o sal LiCl e as concentrações utilizadas estão apresentadas na

Tabela 3.7 juntamente com as conversões dos valores em partes por milhão (ppm) para porcentagem em peso (%p) e molaridade ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Tabela 3.7 Relação entre a concentração de íons cloreto em ppm, porcentagem de peso e molaridade

30×10^3 ppm	100×10^3 ppm	250×10^3 ppm
2,9 %p Cl ⁻	9,1 %p Cl ⁻	20,0 %p Cl ⁻
0,85 mol Cl ⁻ /L	2,82 mol Cl ⁻ /L	7,05 mol Cl ⁻ /L

3.4.2 Ensaios com mudança de temperatura

Para os ensaios realizados à temperatura de 25°C não foi necessária a utilização de banhos térmicos, pois a temperatura ambiente corresponde a

esse valor. Entretanto, para os ensaios realizados à temperatura de 40°C e 50°C foi necessário o uso de um banho de água que envolvesse a célula eletroquímica, a qual possuía um condensador de vapor para que a concentração da solução e a pressão na célula se mantivessem inalteradas.

3.4.3 Saturação do ambiente com CO₂

A saturação da solução foi feita com o borbulhamento de CO₂ antes do início do ensaio polarização, a fim de evitar qualquer influência da agitação da solução na resposta. O dióxido de carbono USP (99,8% de pureza) foi borbulhado até a estabilização do pH da solução, sendo que quanto maior a temperatura da solução menor a solubilidade do gás, como mostra a

Figura 3.2. Após esta estabilização, o fluxo de gás foi mantido acima da superfície da solução durante todo o ensaio, criando assim uma atmosfera saturada com CO₂.

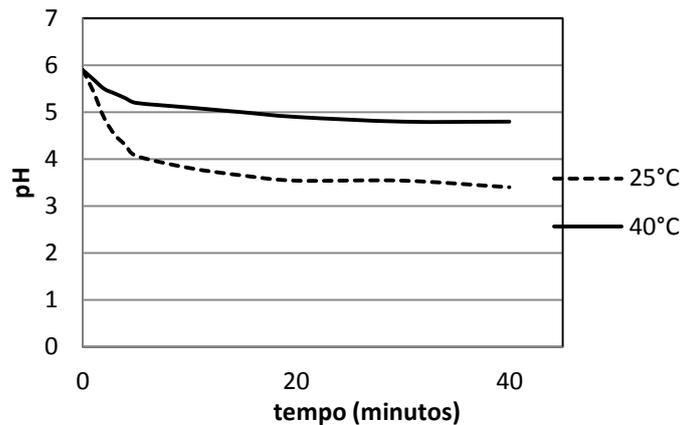


Figura 3.2 Variação do pH conforme o borbulhamento de CO₂ na vazão em torno de 46cm³/min em água destilada a 25°C e a 40°C

A

Tabela 3.8 mostra como foram combinadas as diferentes condições de temperatura, saturação com dióxido de carbono (CO₂) e concentrações do íons cloreto que formaram os ambientes para este estudo

Tabela 3.8 Esquema de combinação entre as variáveis em estudo para cada aço inoxidável

Material	Concentração Cl ⁻ (ppm)	Saturação CO ₂	Temperatura (°C)
----------	------------------------------------	---------------------------	------------------

UNS S32101	30x10 ³	Não	25
	100 x10 ³		40
	30x10 ³	Sim	25
	100 x10 ³		40
UNS S31803	100 x10 ³	Não	25
	250 x10 ³		40
	100 x10 ³	Sim	25
	250 x10 ³		40

3.5 Planejamento fatorial

Em um sistema existe diversos parâmetros que, quando modificados, podem alterar o comportamento desse sistema. No presente estudo os parâmetros variáveis serão chamados de fatores e os valores de potencial de pite e potencial de corrosão serão chamados de resposta. A influência de todos os fatores experimentais de interesse na resposta do sistema pode ser investigada pelo método estatístico de planejamento fatorial.

O planejamento fatorial permite que os fatores sejam variados ao mesmo tempo, sendo possível o estudo da interação entre eles e da maneira como essa interação interfere na resposta final. Na análise dessas interações pode ser extraído o máximo de informação útil do sistema em estudo com um mínimo de experimentos. O uso dessa ferramenta estatística minimiza custos, trabalho e permite o entendimento de quais fatores experimentais devem ser controlados [13].

Os fatores foram selecionados com base na bibliografia disponível a respeito das variáveis encontradas em ambientes marinhos de grande profundidade e que tem influência da corrosão localizada por pite. As demais variáveis do sistema foram fixadas durante todo o experimento.

Os três fatores escolhidos para o estudo das interações estão apresentados na

Tabela 3.9, sendo que a temperatura (°C) será o fator A, a saturação da solução aquosa e atmosférica com dióxido de carbono será o fator B e, a concentração de íons cloreto na solução aquosa será o fator C. Cada fator foi variado em 2 níveis, ou seja, em duas condições, que podem ser valores

quantitativos ou condições qualitativas, como no caso da saturação por CO₂. O nível “-1” será a condição mais branda e o nível “+1” a condição mais agressiva, sendo assim, para o fator A os níveis são respectivamente 25°C e 40°C; para o fator B o nível “-1” significa ausência de borbulhamento com o gás CO₂ e o nível “+1” significa saturação do meio atmosférico e aquoso com CO₂ e para o fator C os níveis são 30x10³ e 100x10³ ppm de íons cloreto em solução nos ensaios com o aço UNS S32101 e, 100x10³ e 250x10³ ppm nos ensaios com o aço UNS S31803.

Sendo assim, por se tratar de um experimento com três fatores e dois níveis para cada um dos fatores, tem-se que esse planejamento é denominado por planejamento fatorial 2³, totalizando um número mínimo de oito experimentos por material. Entretanto, para ser possível estimar o erro experimental e avaliar a significância estatística dos efeitos, todas as oito condições de ensaio foram realizadas em triplicata, somando 24 experimentos para cada aço. Um estudo vencedor do prêmio Prof. Vicente Gentil no CONBRASCORR 2009 utilizou-se da mesma ferramenta estatística, planejamento fatorial 2³, para estudar a influência da temperatura, da salinidade e da composição de dois aços inoxidáveis austeníticos na corrosão por fresta [14].

A numeração dos ensaios na

Tabela 3.9 é apenas uma forma de identificar as combinações de níveis e não corresponde à ordem em que os experimentos foram realizados, pois estes foram feitos aleatoriamente.

Tabela 3.9 Fatores e níveis distribuídos nos 8 ensaios do planejamento fatorial 2³

Fatores		Níveis					
		(-1)	(+1)				
A:	Temperatura (°C)	25	40				
B:	Saturação CO ₂	Não	Sim				
C:	Concentração de	30x10 ³ (*)	100x10 ³ (*)				
	cloreto (ppm)	100x10 ³ (**)	250x10 ³ (**)				
	A	B	C	Resposta		Média	
1	-1	-1	-1	R1	R1	R1	M1

2	+1	-1	-1	R2	R2	R2	M2
3	-1	+1	-1	R3	R3	R3	M3
4	+1	+1	-1	R4	R4	R4	M4
5	-1	-1	+1	R5	R5	R5	M5
6	+1	-1	+1	R6	R6	R6	M6
7	-1	+1	+1	R7	R7	R7	M7
8	+1	+1	+1	R8	R8	R8	M8

(*) valores para o material UNS S32101

(**) valores para o material UNS S31803

A análise estatística dos dados foi feita com o auxílio dos softwares SAS (Statistical Analysis System) versão 9.1 e Minitab 16.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultado da caracterização microestrutural

4.1.1 Ferritoscópio

A principal característica dos aços inoxidáveis duplex é a sua microestrutura formada pelas fases ferrítica e austenítica em proporções aproximadas de 50:50. Essa proporção confere resistência mecânica e resistência à corrosão ao aço advindas da fase ferrítica e ductilidade e resistência a corrosão uniforme derivadas da fase austenítica. Dessa forma, o conhecimento dessa proporção pode auxiliar no entendimento do comportamento corrosivo do material. As medidas feitas com o ferritoscópio acusaram quantidade ligeiramente menor do que 50% em ferrita nos aços duplex analisados.

Tabela 4.1 Resultados de porcentagem de ferrita medidas com ferritoscópio

Material	% ferrita									Média
UNS S32101	43	45	44	42	46	42	41	42	42	43
UNS S31803	43	44	44	42	42	44	42	43	43	43

4.1.2 MEV / EDS

O resultado da análise da composição química média das fases, feita com o MEV/EDS, está indicada na

Tabela 4.2. Com esses dados é possível ter uma estimativa da diferença de susceptibilidade ao pite para cada fase do duplex.

Visto que os elementos de liga cromo e molibdênio aumentam a resistência à corrosão localizada e o manganês diminui, a fase ferrítica tem menor susceptibilidade ao pite em comparação com a fase austenítica.

Tabela 4.2 Valores médios da composição química das fases do aço duplex obtidas com análises no MEV/EDS

Material	Fase	Cr	Ni	Mn	Mo
UNS	austenita	22,13	6,22	0,94	2,49
S31803	ferrita	24,70	4,20	0,84	3,72
UNS	austenita	21,36	1,65	4,57	0,11
S32101	ferrita	23,45	1,01	3,81	0,23

4.1.3 Difração de Raio-X

Análises de raios-x foram realizadas para que possíveis fases ou precipitados prejudiciais à estrutura do aço e à sua resistência a corrosão fossem identificadas. A Figura 4.1 mostra a comparação entre dos picos das amostras como recebida e solubilizada do aço UNS S32101 e a Figura 4.2 é referente ao aço UNS S31803.

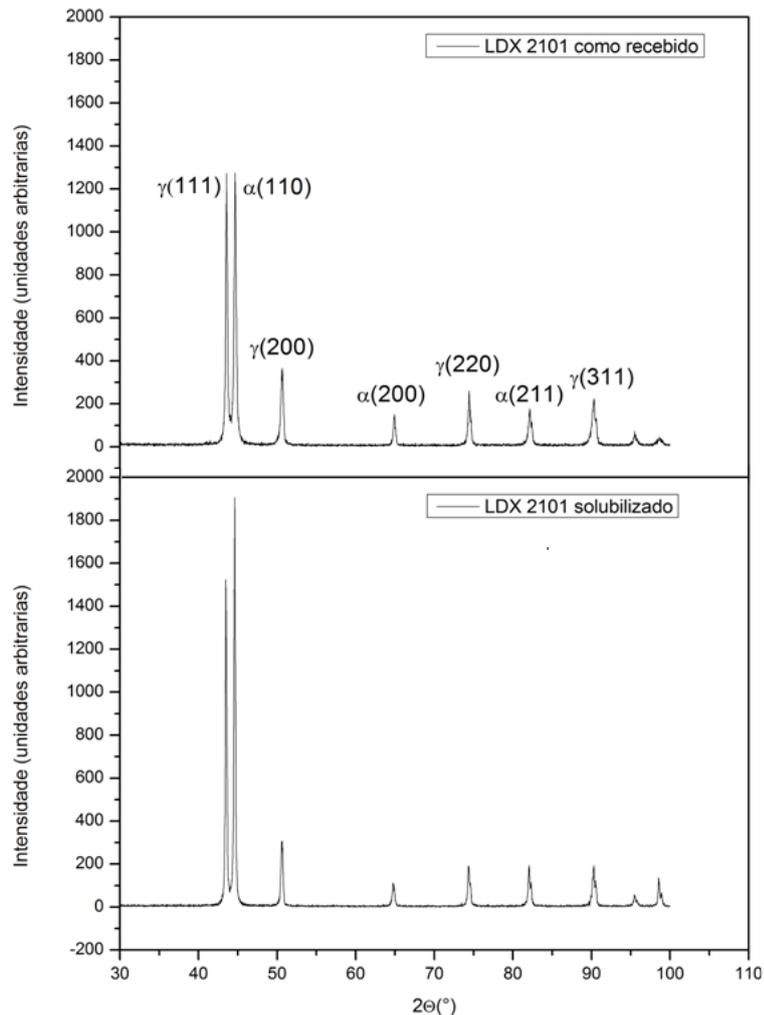


Figura 4.1 Comparação entre os difratogramas de raios-x da amostra como recebida e da amostra solubilizada para aço inoxidável duplex UNS S32101.

Em ambas as figuras é possível verificar que os picos são coincidentes entre as amostras como recebida e solubilizada. A indexação feita com os padrões assegura que os picos se referem a planos de difração da austenita (γ) e a ferrita (α), assim como foi identificado nas figuras. Não sendo possível observar a presença significativa de picos referentes a outras fases.

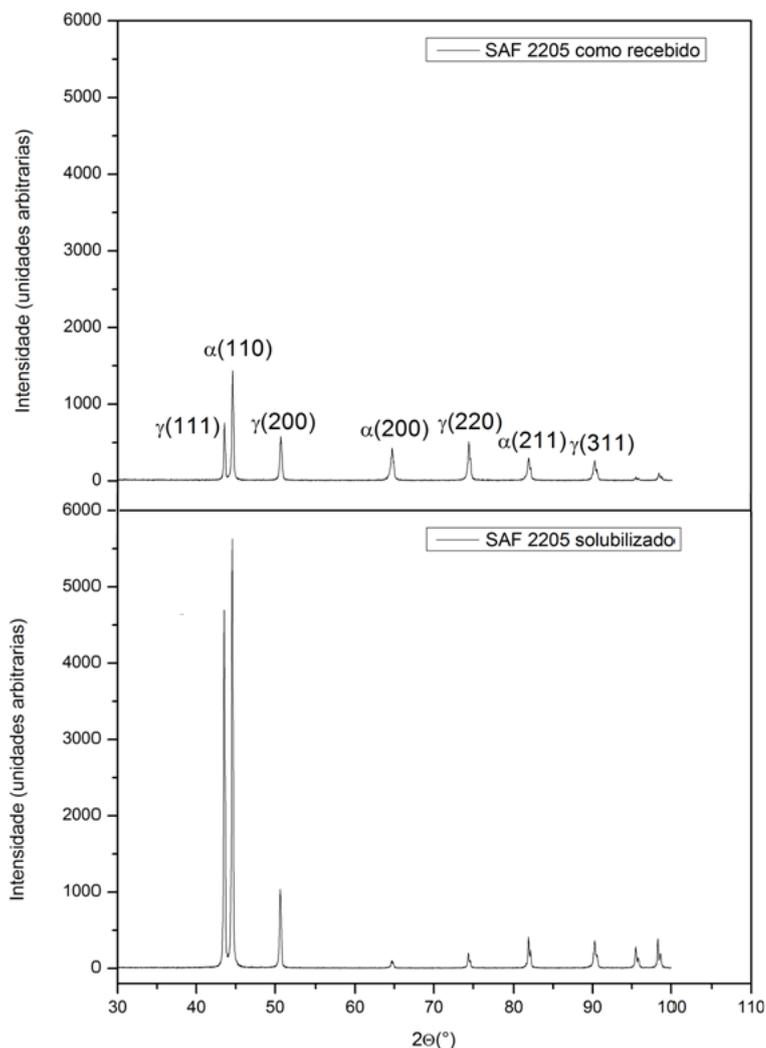


Figura 4.2 Comparação entre os difratogramas de raios-x da amostra como recebida e da amostra solubilizada para aço inoxidável duplex UNS S31803.

4.2 Resultado dos ensaios preliminares

Diante do interesse em se estudar a corrosão localizada em soluções com concentrações de cloreto extremamente elevadas viu-se a necessidade de substituir o tradicional uso do NaCl por um sal com maior solubilidade em água à temperatura ambiente (25°C).

A Tabela 4.3 mostra a comparação entre o NaCl e o sal escolhido para preparação de soluções com altas concentrações de cloreto, o LiCl. O cloreto de lítio é pelo menos duas vezes mais solúvel do que o cloreto de sódio e, devido ao seu menor peso molecular, é possível preparar uma solução de mesma concentração utilizando-se menor quantidade de sal.

Tabela 4.3 Comparação entre a solubilidade do LiCl e do NaCl (Fonte: Lange's Handbook of Chemistry 13^o Ed.)

Sal	Massa molar (g/mol)	Influência da temperatura (g/100g água)		Solubilidade (mol/L)
		20°C	30°C	25°C
LiCl	42,4	83,5	86,2	14
NaCl	58,4	35,9	36,1	5,4

Entretanto, para realização dos experimentos em solução de cloreto de lítio foi necessário garantir que a influência do cátion não seria significativa para os valores de E_{pite} e E_{corr} . Sendo assim, E_{pite} e E_{corr} foram medidos em triplicata em solução de NaCl e de LiCl contendo 30×10^3 e 100×10^3 ppm de Cl^- . Os valores médios estão apresentados na Tabela 4.4, que também contem os resultados da análise estatística do teste F. Esse resultado mostra que a variância das medidas são iguais quando o valor de probabilidade calculado pelo teste F é maior do que 0,05.

Sendo assim, o teste t foi realizado para variâncias iguais. Da mesma forma, as probabilidades são maiores que 0,05 e a hipótese nula pode ser rejeitada, ou seja, as médias dos potenciais são consideradas estatisticamente equivalentes quando se troca o sal da solução. Portanto, não foi observada influencia do cátion nas medidas potenciodinâmicas e os ensaios podem ser realizados com LiCl.

A influência não significativa do cátion também pode ser observada nas curvas potenciodinâmicas da Figura 4.3 e da Figura 4.4, de onde foram retirados os valores de potencial de corrosão e de pite. As curvas do aço UNS S32101 têm perfil similar e os valores de E_{corr} e E_{pite} são praticamente coincidentes.

Tabela 4.4 Comparação dos potenciais de corrosão e de pite entre as soluções preparadas com LiCl e NaCl para o aço duplex UNS S32101

UNS S32101	30.000 ppm		100.000 ppm	
	E _{corr} (V)	E _{pite} (V)	E _{corr} (V)	E _{pite} (V)
LiCl				
1	-0,208	0,287	-0,255	0,145

2	-0,226	0,287	-0,248	0,176
3	-0,256	0,257	-0,221	0,184
Média	-0,230	0,277	-0,241	0,168
Variância	0,00059	0,00030	0,00032	0,00042
NaCl				
1	-0,215	0,260	-0,244	0,186
2	-0,209	0,278	-0,244	0,181
3	-0,192	0,290	-0,267	0,169
Média	-0,205	0,276	-0,252	0,179
Variância	0,00014	0,00023	0,00018	0,00008
Teste F ($\alpha=0,05$)	0,390	0,864	0,705	0,305
Teste t ($\alpha=0,05$)	0,189	0,944	0,466	0,488

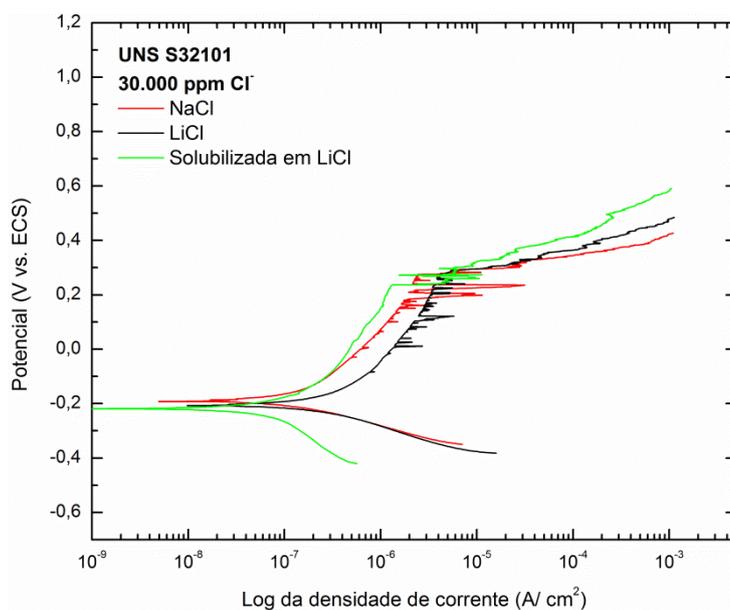


Figura 4.3 Curvas potenciodinâmicas do aço UNS S32101 obtidas em diferentes composições para a concentração de 30×10^3 ppm de Cl^-

A amostra solubilizada foi utilizada como forma de comparação com o material recebido. Essa comparação assegurar a ausência de quantidade significativa de fases prejudiciais à resistência à corrosão e que poderiam causar a diminuição do potencial de pite.

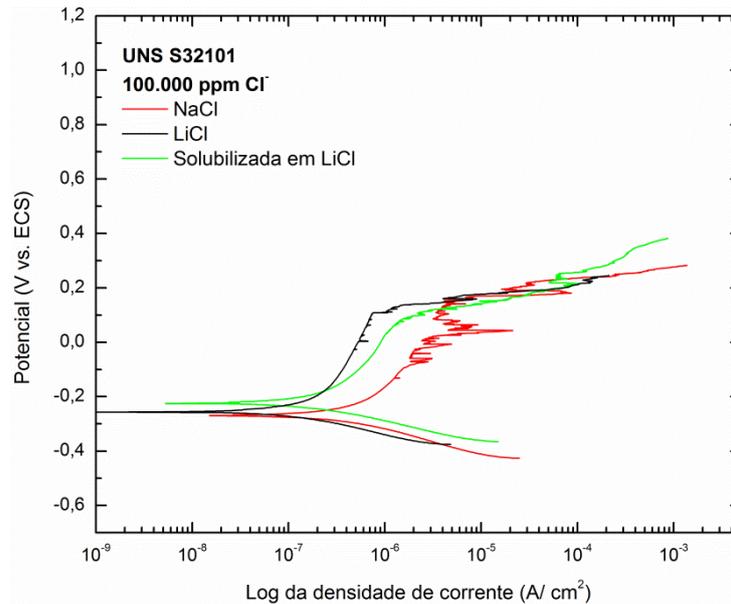


Figura 4.4 Curvas potenciodinâmicas do aço UNS S32101 obtidas em diferentes composições para a concentração de 100×10^3 ppm de Cl^-

A equivalência entre os potenciais de pite e de corrosão nas soluções contendo NaCl e LiCl também foram analisadas para o aço UNS S31803. As soluções utilizadas continham 100×10^3 e 180×10^3 ppm de Cl^- .

A

Tabela 4.5 mostra que o teste F considerou as medidas de potencial de corrosão em 100×10^3 ppm e de potencial de pite em 180×10^3 ppm como tendo variâncias desiguais (pois o resultado do teste F é menor do que 0,05, ou seja, a probabilidade das variâncias serem iguais é menor do que 5%). Dessa forma, o teste t nesses casos foi calculado para variâncias desiguais.

O resultado do teste t mostra que todas as probabilidades são maiores do que 0,05 e, portanto, as médias dos ensaios realizados em NaCl e em LiCl são equivalentes.

Nesta tabela também estão apresentados os valores dos potenciais em triplicata, assim como a média aritmética, a variância, o teste F e o teste t de Student. A análise do teste t para o aço UNS S31803 concluiu que as médias são estatisticamente equivalentes para .

Tabela 4.5 Comparação dos potenciais de corrosão e de pite entre as soluções preparadas com LiCl e NaCl para o aço inox duplex UNS S31803

UNS S31803	100.000 ppm		180.000 ppm	
	Ecorr (V)	Epite (V)	Ecorr (V)	Epite (V)
LiCl				
1	-0,208	1,028	-0,238	0,964
2	-0,197	1,037	-0,231	0,957
3	-0,195	1,007	-0,218	0,957
Média	-0,200	1,024	-0,229	0,959
Variância	0,00005	0,00024	0,00010	0,00002
NaCl				
1	-0,301	1,012	-0,242	1,017
2	-0,228	1,009	-0,235	1,010
3	-0,308	0,989	-0,227	0,970
Média	-0,279	1,003	-0,235	0,999
Variância	0,00196	0,00016	0,00006	0,00064
Teste F ($\alpha=0,05$)	0,049*	0,795	0,707	0,050*
Teste t ($\alpha=0,05$)	0,087**	0,326	0,321	0,110**

(*) variâncias desiguais

(**) teste t foi calculado para variâncias desiguais

A Figura 4.5 e a Figura 4.6 também exemplificam a coincidência entre as curvas resultantes dos ensaios em NaCl e LiCl.

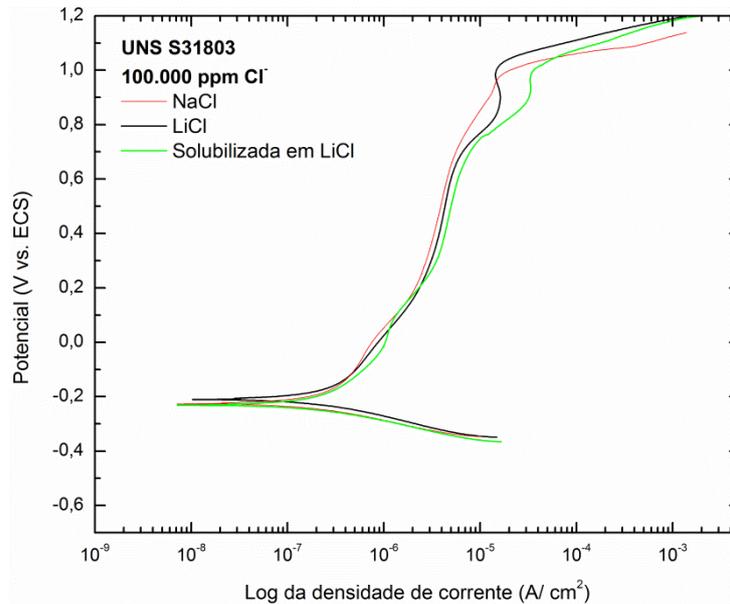


Figura 4.5 Curvas potenciodinâmicas do aço UNS S31803 obtidas em diferentes composições para a concentração de 100×10^3 ppm de Cl^-

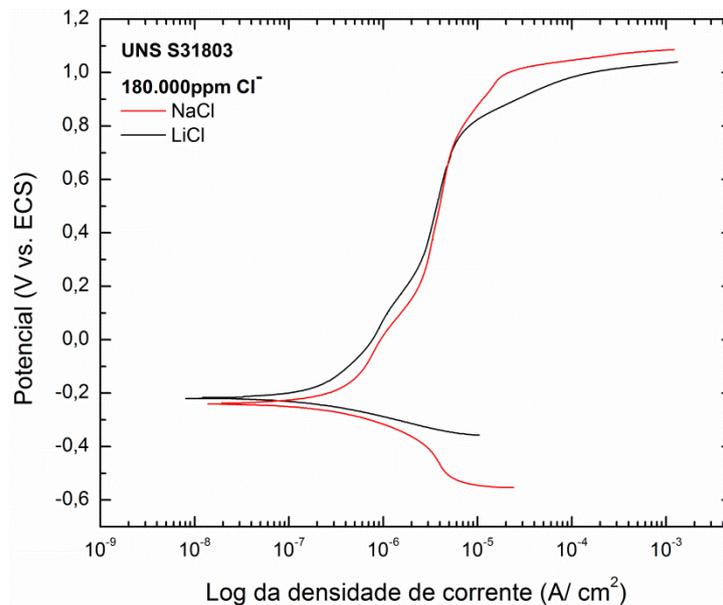


Figura 4.6 Curvas potenciodinâmicas do aço UNS S31803 obtidas em diferentes composições para a concentração de 180×10^3 ppm de Cl^-

Assim, os resultados obtidos mostram que não há influência significativa do cátion nos valores de potencial de pite e de potencial de corrosão medidos nas condições descritas, tanto para o aço UNS S32101 quanto para o aço UNS S31803.

Na Figura 4.7 estão apresentadas as curvas de polarização anódica do aço UNS S32101 referentes ao ensaio preliminar para escolha dos níveis de

cloreto. Nesta figura pode ser observado que o aumento da concentração de Cl^- diminui o potencial de pite. Dentre as curvas foram escolhidas apenas duas, as concentrações de 30×10^3 e 100×10^3 ppm de Cl^- , para os ensaios de polarização anódica em LiCl e para a análise estatística. A escolha das curvas foi feita com base na diferença significativa de potencial de pite nessas concentrações, e a influência dos demais fatores (temperatura e saturação com CO_2) no potencial de pite poderia ser mais bem analisado.

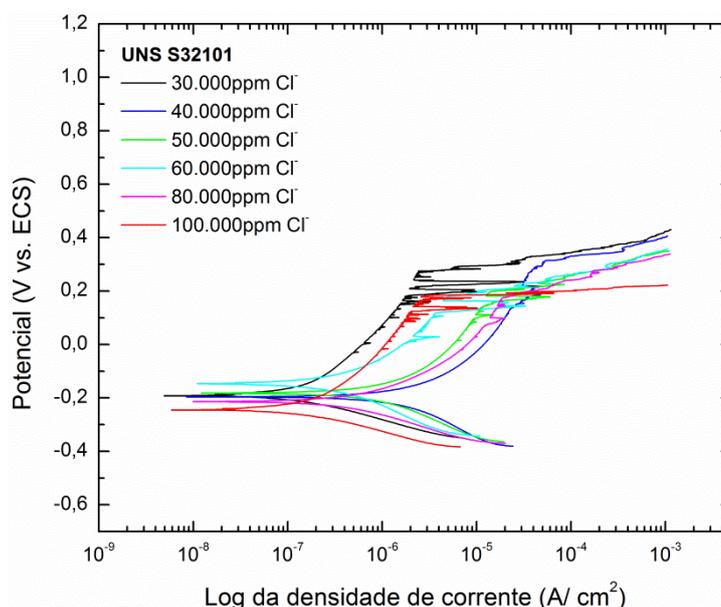


Figura 4.7 Curvas de polarização anódica do aço UNS S32101 em diferentes concentrações de Cl^- (NaCl) a 25°C

Todas as curvas da Figura 4.7 apresentaram potencial de pite bem definido e, portanto, a TCP do aço UNS S32101 está abaixo de 25°C para todas essas concentrações.

Da mesma forma, a Figura 4.8 apresenta as curvas de polarização anódica do ensaio preliminar com o aço UNS S31803, onde é possível perceber a queda logarítmica entre potencial de pite das curvas medidas em 100×10^3 e em 200×10^3 ppm de Cl^- (tendo como fonte de ânions cloreto o NaCl) e o aumento gradual da densidade de corrente com o aumento da concentração de Cl^- . Dessa forma, foram escolhidas as concentrações de 100×10^3 e 250×10^3 ppm de Cl^- para os ensaios em LiCl e para a análise estatística com o aço UNS S31803.

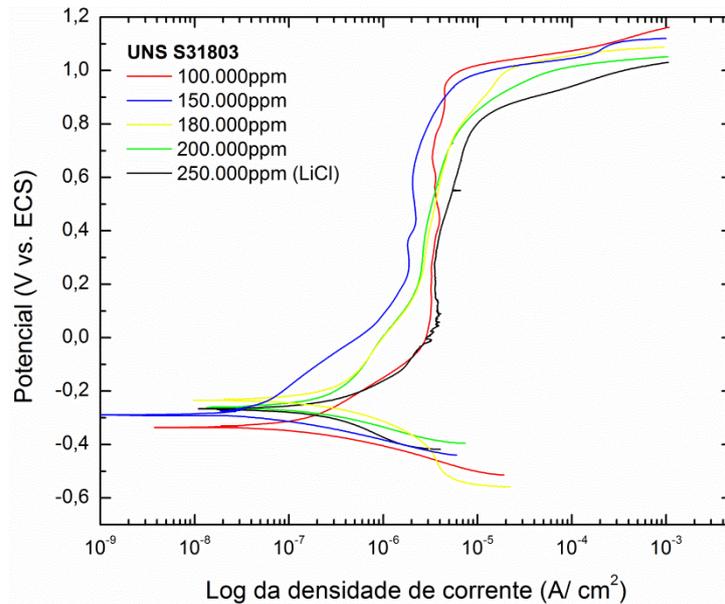


Figura 4.8 Curvas de polarização anódica do aço UNS S31803 em diferentes concentrações de Cl^- (NaCl) a 25°C

Além da influência da concentração de cloretos, foi observada a variação do potencial de pite com relação à variação de temperatura no aço de maior resistência a corrosão, o UNS S31803. A Figura 4.9 mostra as curvas de polarização feitas em 100×10^3 ppm de Cl^- nas temperaturas de 25°C, 40°C e 50°C. Esta figura mostra a queda linear do potencial de pite e o aumento da densidade de corrente, como era esperado, à medida que a temperatura aumenta. Porém não se observa nenhuma queda brusca do potencial de pite, que se encontra próximo de 1V para as três condições de temperaturas. Dessa forma, entende-se que a TCP ainda não foi atingida e se encontra acima de 40°C para a concentração de 100×10^3 ppm de Cl^- .

Da mesma forma, a Figura 4.10 apresenta as curvas potenciodinâmicas obtidas a 25°C, 40°C e 50°C, porém com 250×10^3 ppm de Cl^- . A figura mostra uma queda brusca no potencial de pite quando o ensaio ocorre a 50°C, atingindo 0,1V. Enquanto a 40°C são observadas pequenas variações na densidade de corrente referentes à formação de pites metaestáveis e potencial de pite em torno de 1V. Assim, é possível afirmar que a TCP do aço UNS S31803 com 250×10^3 ppm de Cl^- ocorre entre 40 e 50°C.

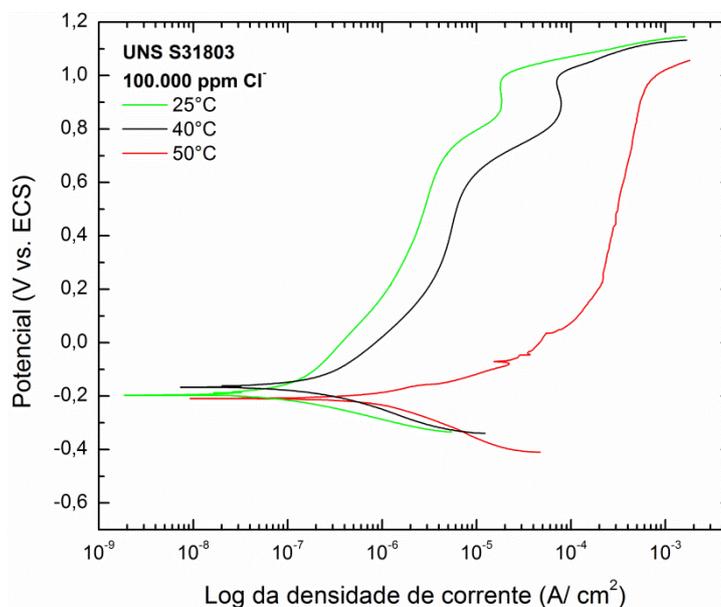


Figura 4.9 Curvas de polarização anódica do aço UNS S31803 em solução contendo 100×10^3 ppm Cl^- (LiCl) em diferentes temperaturas

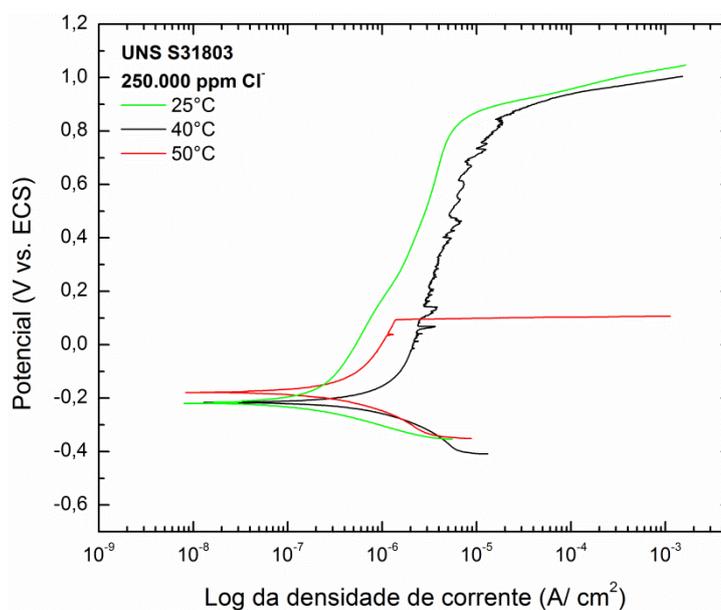


Figura 4.10 Curvas de polarização anódica do aço UNS S31803 em solução contendo 250×10^3 ppm Cl^- (LiCl) em diferentes temperaturas

O comportamento do aço UNS S31803 em diferentes concentrações e diferentes temperaturas foi o mesmo observado por Souza *et al.* para um aço superduplex [42].

4.3 Resultado dos ensaios de polarização e da análise por planejamento fatorial

▪ UNS S32101

Inicialmente foram obtidas curvas de polarização anódica em ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a fim de conhecer o perfil anódico do aço assim como foi recebido. O perfil obtido coincide com o resultado esperado para os aços inoxidáveis em meio ácido. As curvas apresentam o potencial de corrosão aproximadamente em $0,3 \text{ V}$, o potencial de transpassivação em aproximadamente 1 V e densidade de corrente de passivação da ordem de 10^{-5} A/cm^2 . O intervalo passivo está bem definido, apesar de não ser possível diferenciar a corrente passiva da corrente crítica (Figura 4.11).

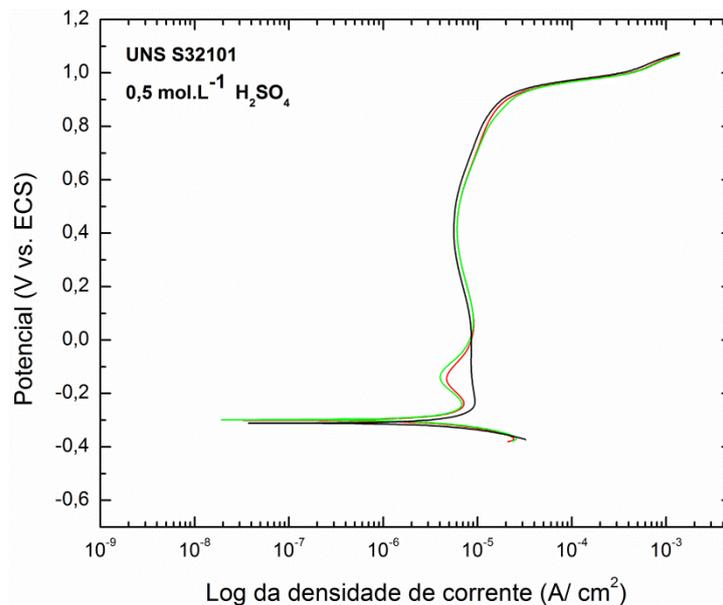


Figura 4.11 Curvas potenciodinâmicas em triplicata do aço LDX 2101 obtidas em solução de ácido sulfúrico 0,5%

O resultado obtido em solução de ácido sulfúrico é a base para comparação com os resultados obtidos após os ensaios em meios altamente corrosivos. Assim, a Figura 4.12 e a Figura 4.13 mostram os resultados das polarizações potenciodinâmicas realizadas em ambiente contendo $30 \times 10^3 \text{ ppm}$ e $100 \times 10^3 \text{ ppm}$ de cloreto respectivamente. Em ambas as figuras o intervalo passivo diminuiu consideravelmente em comparação com os resultados em solução contendo $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

A Figura 4.12 é o resultado das condições de ensaio de 1 a 4 (detalhados na Tabela 4.6). Nesta figura é possível verificar uma queda de aproximadamente 100 mV no valor do potencial de pite quando a temperatura sobe de 25°C para 40°C, pois o efeito da temperatura está intimamente relacionado ao aumento da cinética de nucleação e crescimento dos pites. Também é possível observar uma queda de aproximadamente 280 mV no potencial de corrosão quando os ensaios passam da condição em atmosfera ambiente para o ambiente saturado com CO₂, pois com a presença de CO₂ aumenta a acidez do meio e a corrosão generalizada é favorecida. A saturação com CO₂ também aumenta a corrente de dissolução, ou seja, mais corrente passiva é necessária para que o material se passive.

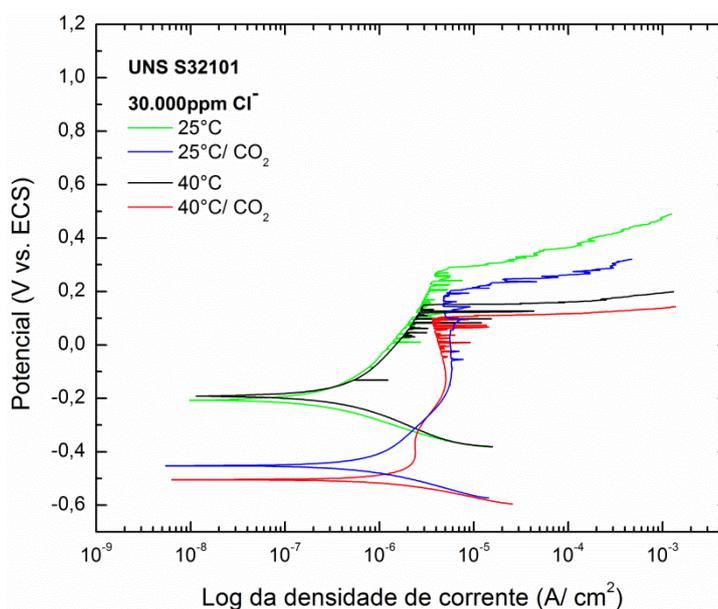


Figura 4.12 Curvas de polarização anódica obtidas com aço LDX 2101 em solução aquosa contendo 30x10³ppm de Cl⁻ variando a temperatura e a saturação com CO₂

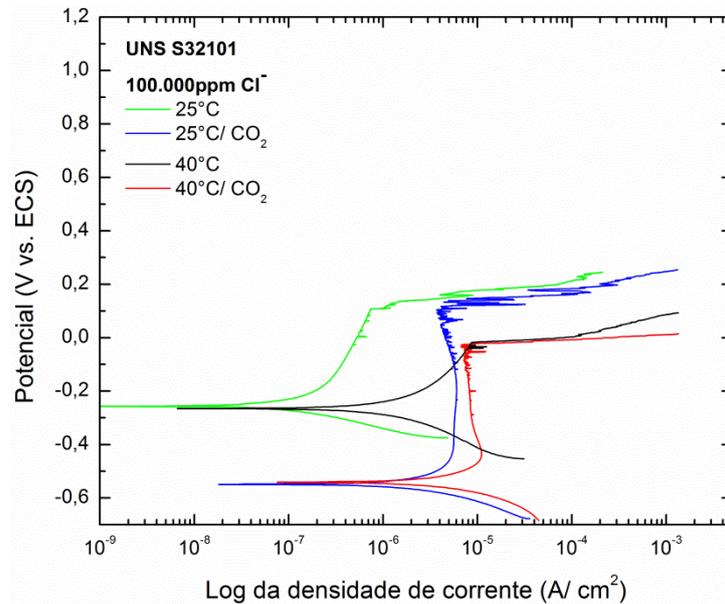


Figura 4.13 Curvas de polarização anódica obtidas com aço LDX 2101 em solução aquosa contendo 100×10^3 ppm de Cl^- variando a temperatura e a saturação com CO_2

As mesmas observações feitas na Figura 4.12 podem ser feitas na Figura 4.13, pois a distribuição das curvas no gráfico permanece a mesma. Porém, nota-se que as curvas obtidas em solução contendo 100×10^3 ppm de Cl^- estão deslocadas no gráfico, para valores menores de potencial e valores maiores de densidade de corrente, o que indica uma forte influência do aumento na quantidade de íons cloreto em solução na diminuição do potencial de pite e do potencial de corrosão.

Os ensaios realizados nas condições 2, 4, 6 e 8 (Tabela 4.6) apresentarem os menores valores de potencial de pite e os pites na amostra puderem ser observados a olho nu (Figura 4.14), esses ensaios tem em comum o fato de terem sido realizados a 40°C . Os pites resultantes dos demais ensaios (1, 3, 5 e 7) podem ser observados nas micrografias da Figura 4.15.

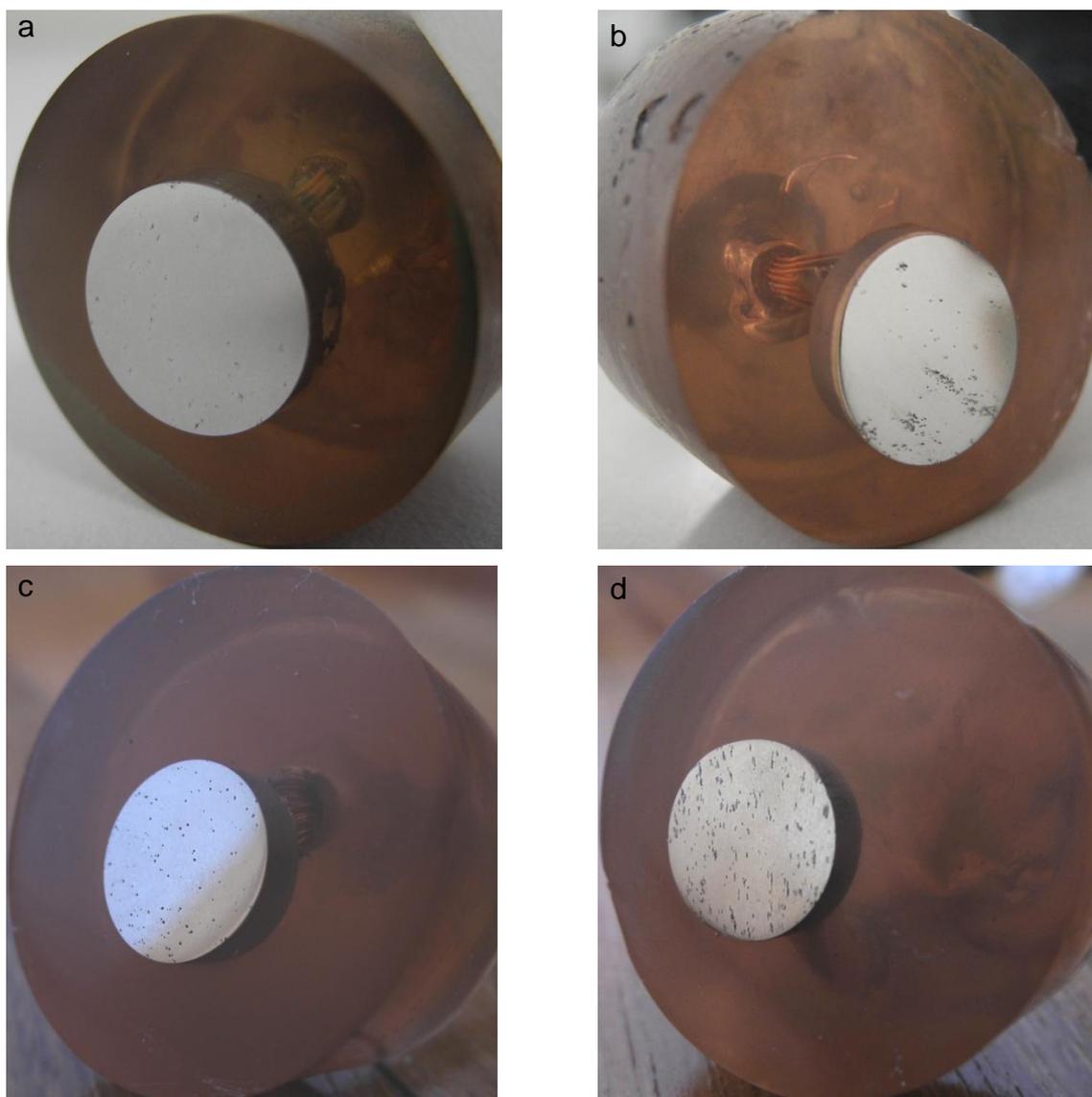


Figura 4.14 Pites formados nos eletrodos de trabalho nas condições a) 30×10^3 ppm de Cl^- a 40°C ; b) 30×10^3 ppm de Cl^- a 40°C e CO_2 ; c) 100×10^3 ppm de Cl^- a 40°C e d) 100×10^3 ppm de Cl^- a 40°C e CO_2

As micrografias da Figura 4.15 mostram a condição superficial do material causada pelo surgimento de pites próximos uns aos outros nas interfaces entre as fases α/γ do duplex. A presença de pite foi observada em vários pontos da superfície da amostra. E os maiores pites foram observadas em ambientes ácido, contendo CO_2 .

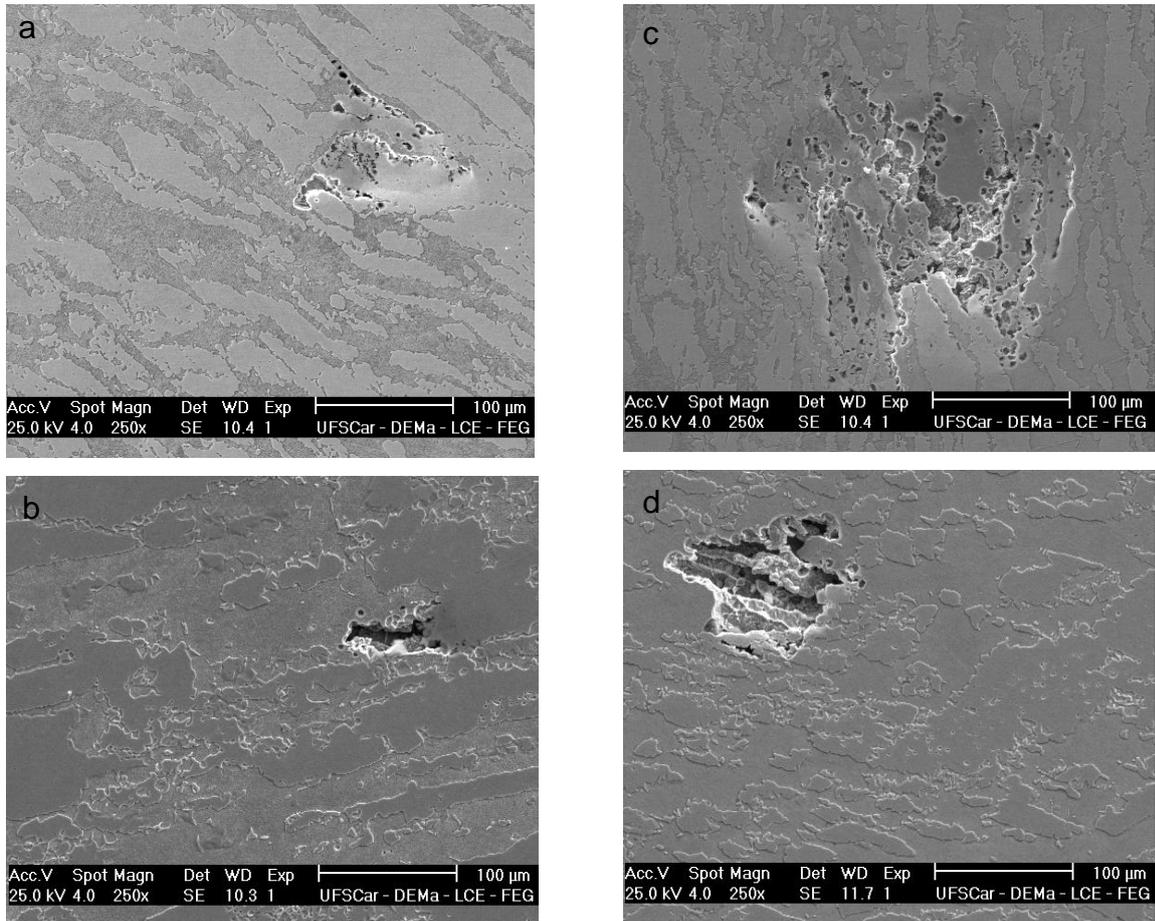


Figura 4.15 Micrografia do aço LDX 2101 após ensaio a) em 30×10^3 ppm Cl^- a 25°C ; b) em 30×10^3 ppm Cl^- a 25°C e CO_2 ; c) 100×10^3 ppm Cl^- a 25°C e d) 100×10^3 ppm Cl^- a 25°C e CO_2

Os dados da Tabela 4.6 são referentes a um planejamento 2^3 que resulta em oito respostas médias tanto de potencial de pite quanto de potencial de corrosão.

Tabela 4.6 Descrição dos ensaios e seus respectivos valores de potencial de pite e desvio padrão. Sendo A a temperatura ($^\circ\text{C}$), B a saturação com CO_2 (o traço representa a atmosfera ambiente do laboratório e CO_2 representa o ambiente saturado) e C é a concentração de cloreto na solução (ppm)

UNS S32101					
Ensaio	A ($^\circ\text{C}$)	B	C (ppm)	Média Epíte (V)	Desvio padrão
1	25	-	30×10^3	0,277	$\pm 0,017$
2	40	-	30×10^3	0,139	$\pm 0,017$
3	25	CO_2	30×10^3	0,216	$\pm 0,043$

4	40	CO ₂	30x10 ³	0,095	±0,013
5	25	-	100x10 ³	0,168	±0,021
6	40	-	100x10 ³	-0,014	±0,026
7	25	CO ₂	100x10 ³	0,140	±0,016
8	40	CO ₂	100x10 ³	-0,031	±0,010

Esses resultados podem ser representados graficamente por um cubo onde cada vértice representa um ensaio. Os valores dentro das caixas são as médias de E_{pite} para cada ensaio e os números -1 e 1 se referem aos níveis de temperatura, saturação com CO₂ e concentração de Cl⁻. Os planos opostos representam as mudanças no potencial decorrente da variação de um determinado parâmetro do nível “-1” para o nível “1”, por exemplo, para verificar as mudanças causadas pela variação na temperatura basta analisar os planos direito e esquerdo, para as variações na concentração de cloreto deve-se analisar os planos frontal e traseiro.

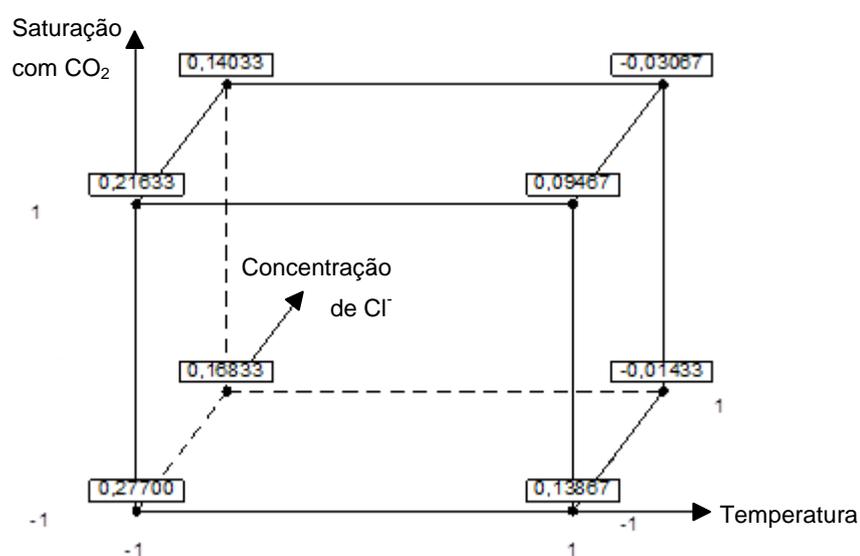


Figura 4.16 Representação cúbica da relação entre os fatores e as respectivas respostas para E_{pite} no planejamento fatorial 2^3 do aço UNS S32101

Na Figura 4.16, por exemplo, o vértice frontal inferior direito indica que o potencial de pite é 0,13867 V no nível “1” de temperatura (40°C), “-1” para atmosfera (não saturada com CO₂) e para concentração de cloreto (30x10³ ppm de íons cloreto), enquanto o vértice posterior indica a queda do potencial

de pite para $-0,01433$ V quando a concentração de cloreto vai para o nível “1”, ou seja, quando aumenta para 100×10^3 ppm.

O maior valor de potencial de pite ($0,27700$ V) foi observado no ensaio 1, que corresponde às condições mais brandas de agressividade. Em contrapartida, o menor valor de potencial de pite ($-0,03067$ V) ocorreu no ensaio 8, que é a condição mais agressiva e resultou em uma diferença de $0,3$ V.

Apesar dos resultados potenciométricos fornecerem dados expressivos sobre o comportamento do sistema quando os parâmetros que estão sendo controlados sofrem mudanças, é necessário e importante avaliar quais resultados eram realmente significativos e, para isso, foi escolhido o método estatístico de planejamento fatorial 2^3 . Esta análise foi feita utilizando-se os valores de potencial de pite em triplicata encontrados nas curvas potenciodinâmicas para todas as condições de ensaio e teve como resultado a Tabela 4.7.

A primeira coluna à esquerda da Tabela 4.7 apresenta os três fatores principais (A, B e C) seguidos das interações entre pares de fatores (A*B, A*C e B*C) e da interação entre os três fatores do sistema (A*B*C).

A segunda coluna se refere ao efeito estimado médio que esses fatores provocam no potencial de pite do aço UNS S32101. O valor absoluto do efeito determina a força relativa, quanto maior for o valor maior será o efeito na resposta. O sinal do efeito determina qual nível tem maior influência na resposta, ou seja, no caso de sinal positivo, o nível escolhido como sendo “1” tem resposta maior do que o nível “-1”. Já o sinal negativo indica que o nível escolhido como sendo “-1” resulta em uma resposta maior do que o nível “1”.

Por fim, a terceira coluna corresponde a p-valor, que indica se um fator ou uma interação é estatisticamente significativo para o sistema. Esse valor deve ser comparado a $0,05$ (para os cálculos feitos com 95% de certeza e, portanto, $\alpha=0,05$). Se p-valor for menor que $0,05$, então o efeito ou interação será significativo.

Tabela 4.7 Resultado do planejamento fatorial 2^3 para os valores de E_{pite} do aço UNS S32101

Fatores	Estimativa do efeito	p-valor
A	-0,15342	0,0001
B	-0,03725	0,000883
C	-0,11575	0,0001
A*B	0,007083	0,449788
A*C	-0,02342	0,020923
B*C	0,015083	0,118484
A*B*C	-0,00125	0,892958

A visualização dos efeitos estatisticamente significativos da Tabela 4.7 pode ser feita com o auxílio do diagrama de Pareto (Figura 4.17), onde são considerados significativos os fatores ou interações que ultrapassam a linha pontilhada em 2,12. Portanto são significativas a interação A*C e os fatores B, C e A, em ordem crescente segundo a estimativa do efeito.

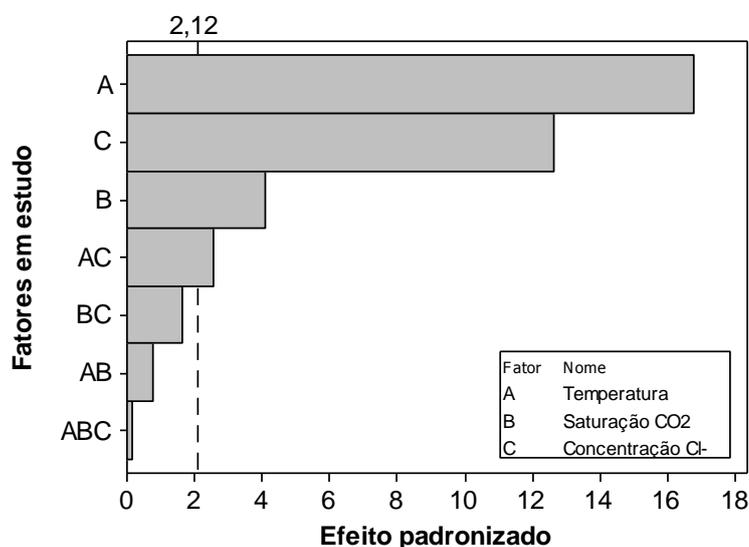


Figura 4.17 Diagrama de Pareto para os dados de E_{pite} do aço UNS S32101. A linha pontilhada é um referencial baseado em p-valor, $\alpha=0,05$

A interação A*C (temperatura e concentração de íons cloreto) está representada no gráfico superior direito da Figura 4.18. Quando a interação é significativa as retas não são estatisticamente paralelas e o espaçamento entre essas retas varia.

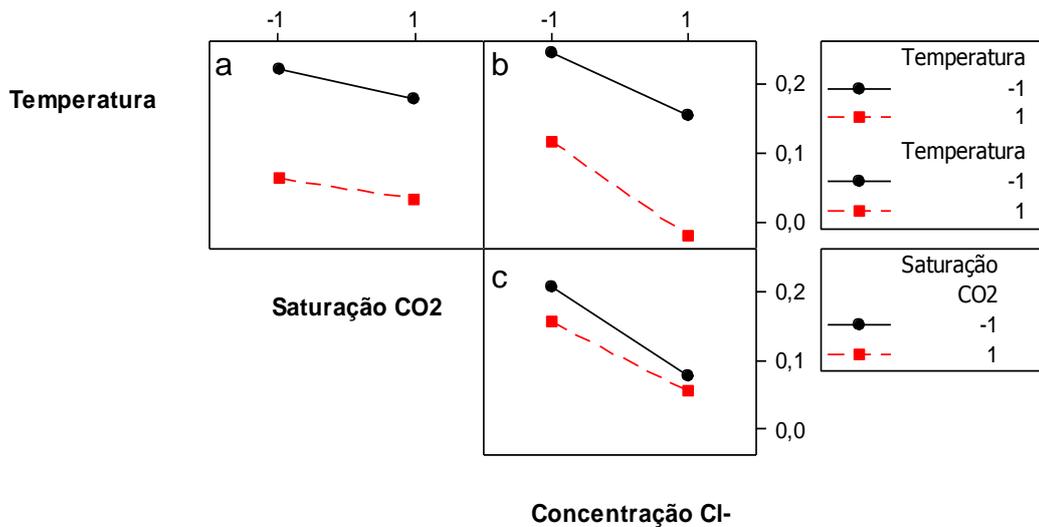


Figura 4.18 Representação gráfica da análise estatística fatorial 2^3 para as interações entre dois fatores tendo como resposta o E_{pite} do aço UNS S32101, sendo a) interação A*B, b) interação A*C e c) interação B*C

As retas no gráfico da interação A*C são isotermas variando conforme a mudança na concentração de íons cloreto. É possível observar que a isoterma no nível “-1” (25°C) está sempre numa posição superior em relação à isoterma no nível “1” (40°C), ou seja, independentemente da concentração de íons cloreto no meio, o ambiente a 25°C será responsável por valores maiores de potencial de pite em comparação com os ambientes a 40°C. Além disso, a isoterma a 40°C tem inclinação ainda mais negativa, pois apresenta um valor de potencial de pite muito menor quando a concentração de cloretos está no nível “1” (100×10^3 ppm). Nesse ponto, o espaçamento entre as retas é ainda maior e indica a existência de uma interação entre os fatores A e C, pois o potencial de pite diminui ainda mais quando a concentração de cloretos e a temperatura aumentam.

A estimativa média do efeito A*C é baseada na diferença entre os espaçamentos das isotermas, sendo “-a” e “a” o ponto inicial e o ponto final, respectivamente, da isoterma no nível “-1”. E “-b” e “b” os pontos da isoterma no nível “1”. Sendo assim o efeito estimado médio é calculado pela equação 4.1,

$$[(-b) - (-a)] - (b - a) = \text{estimativa média de efeito} \quad (4.1)$$

Assim, a estimativa média do efeito A*C é -0,02342 V e significa que a variação no potencial de pite, quando se aumenta a temperatura, é menor em 30×10^3 ppm do que em 100×10^3 ppm de íons cloreto.

Os três fatores principais foram considerados significados e, quanto maior for a inclinação da reta em relação ao eixo horizontal, maior será o efeito estimado do fator. Dentre eles o fator B é aquele que produz menor efeito, -0,03725 V. Na Figura 4.19 A influência dos fatores A (temperatura) e C (concentração de íons cloreto) no potencial de pite é nítida, sendo que a influência da temperatura é ainda mais significativa que a influência da concentração de íons cloreto.

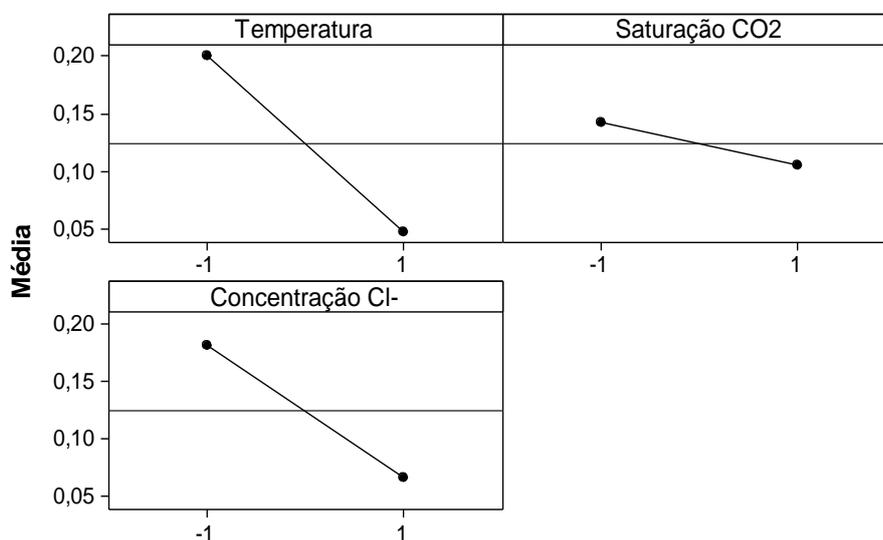


Figura 4.19 Representação gráfica da análise estatística fatorial 2^3 fatores principais, tendo como resposta o E_{pite} do aço UNS S32101

O efeito da variação da temperatura, de 25°C para 40°C , é de -0,15342 V e significa que no nível “-1” o potencial de pite é 0,15342 V maior do que no nível “1”. O mesmo ocorre com a variação na concentração de íons cloreto de 30×10^3 para 100×10^3 ppm, porém com a estimativa média do efeito sendo -0,03725 V.

Como foi visto anteriormente existe interação entre os fatores A e C, sendo assim, esses efeitos só poderão ser considerados separadamente (como na Figura 4.19) quando um dos dois fatores for mantido constante, pois no caso de ambos variarem mutuamente o efeito considerado deve ser o efeito da interação A*C.

A mesma análise estatística foi feita para os valores de potencial de corrosão obtidos nas mesmas curvas em triplicata em que foram obtidos os potenciais de pite para o aço UNS S32101. A média desses potenciais e os respectivos desvios padrão estão listados na

Tabela 4.8 para cada ensaio.

Tabela 4.8 Descrição dos ensaios e seus respectivos valores de potencial de corrosão e desvio padrão. Sendo A a temperatura (°C), B a saturação com CO₂ (o traço representa a atmosfera ambiente do laboratório e CO₂ representa o ambiente saturado) e C é a concentração de cloreto na solução (ppm)

UNS S32101					
Ensaio	A (°C)	B	C (ppm)	Média E _{corr} (V)	Desvio padrão
1	25	-	30x10 ³	-0,230	±0,024
2	40	-	30x10 ³	-0,183	±0,009
3	25	CO ₂	30x10 ³	-0,465	±0,040
4	40	CO ₂	30x10 ³	-0,509	±0,017
5	25	-	100x10 ³	-0,241	±0,018
6	40	-	100x10 ³	-0,237	±0,043
7	25	CO ₂	100x10 ³	-0,545	±0,008
8	40	CO ₂	100x10 ³	-0,541	±0,012

Na representação cúbica dos dados (Figura 4.20), os vértices da base do cubo apresentam valores próximos entre si e diferem consideravelmente dos valores do topo do cubo que também são próximos entre si. Isso indica uma forte influência da saturação do ambiente com o gás CO₂ na queda do potencial de corrosão.

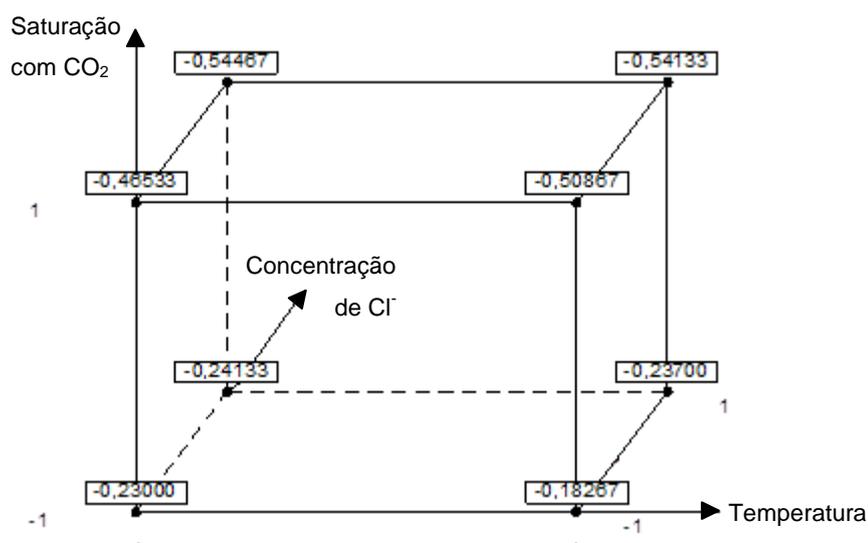


Figura 4.20 Representação cúbica da relação entre os fatores e as respectivas respostas para E_{corr} no planejamento fatorial 2^3 do aço UNS S32101

A influência do aumento da concentração de íons cloreto na queda do potencial de corrosão pode ser percebida pelos menores valores de potencial de corrosão (-0,54133 V e -0,54467 V) obtidos no nível “1” de saturação com CO_2 e de íons cloreto (100×10^3 ppm). Em contrapartida os maiores valores de potencial de corrosão (-0,18267 V e -0,23000 V) foram verificados na condição oposta, ou seja, em atmosfera ambiente e 30×10^3 ppm de íons cloreto.

O menor valor de potencial (-0,54467 V) ocorreu no nível “-1” de temperatura (25°C) e condiz com o fato de que a saturação com CO_2 diminui com o aumento da temperatura, portanto existe mais CO_2 no meio quando a temperatura está a 25°C do que a 40°C . Esta observação reforça a relação entre presença de CO_2 com o aumento do potencial de corrosão.

O resultado da análise estatística dos dados de potencial de corrosão para o aço UNS S32101 encontra-se na

Tabela 4.9 e o respectivo diagrama de Pareto na Figura 4.21.

Tabela 4.9 Resultado do planejamento fatorial 2^3 para os valores de E_{corr} do aço UNS S32101

Fatores	Estimativa do efeito	p-valor
A	0,002917	0,777897
B	-0,29225	0,0001
C	-0,04442	0,000477
A*B	-0,02292	0,038575

A*C	0,000917	0,929281
B*C	-0,01158	0,271361
A*B*C	0,022417	0,042452

De acordo com a análise do p-valor ou por meio da visualização do diagrama de Pareto, são significativos a interação tripla A*B*C, a interação dupla A*B e os fatores principais B e C. No diagrama de Pareto também é possível perceber a diferença de magnitude entre o efeito estimado dos fatores significativos. O efeito do fator B é mais de 6 vezes maior do que o efeito do fator C, que está em segundo lugar em ordem de significância. Dessa forma, a saturação do meio com CO₂ é o principal parâmetro a ser controlado quando se deseja variações no potencial de corrosão nessas condições de ensaio.

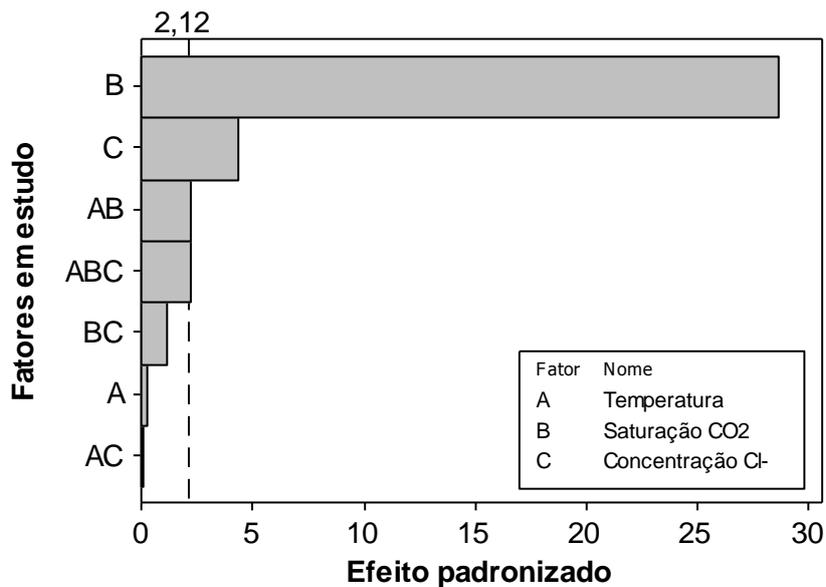


Figura 4.21 Diagrama de Pareto para os dados de E_{corr} do aço LDX 2101. A linha pontilhada é um referencial baseado em p-valor, $\alpha=0,05$

A interação tripla está representada graficamente na Figura 4.22, onde se percebe que para ambos os níveis de temperatura (fator A) e concentração de íons cloreto (fator C) a melhor condição de ensaio é sempre em atmosfera ambiente. Apesar desta interação A*B*C ser considerada significativa, as variações no potencial de corrosão são sutis quando se altera o nível dos fatores A e C e isso reflete em um pequeno valor de estimativa de efeito,

0,022417 V, assim como o p-valor (0,042452) está muito próximo do limite 0,05.

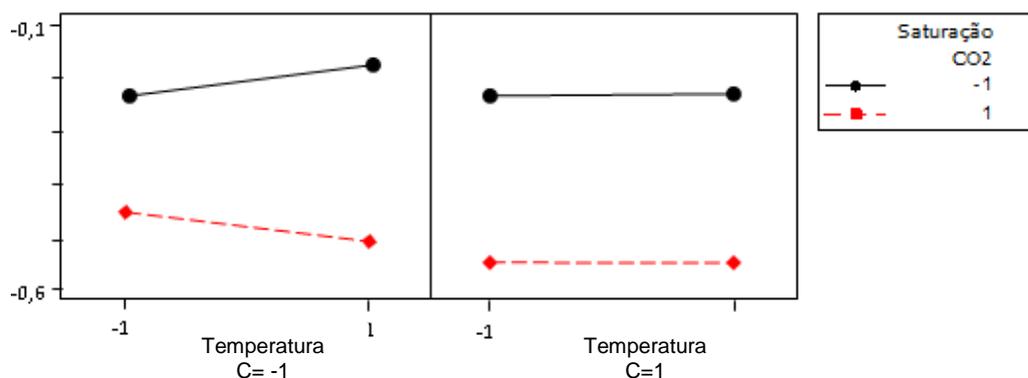


Figura 4.22 Representação gráfica da análise estatística fatorial 2^3 para as interações entre três fatores, tendo como resposta o E_{corr} do aço UNS S2101

A interação A*B tem a segunda menor estimativa de efeito, -0,02292 V, que está representada no gráfico superior esquerdo da Figura 4.23. Como foi mencionado anteriormente, quando as retas não são paralelas a interação é significativa e, neste caso, as isotermas se cruzam, porém permanecem muito próximas e não permite uma análise mais profunda a respeito da interação entre a variação na temperatura e a saturação do meio com CO₂. Neste gráfico apenas fica nítida a influência do CO₂, pois a inclinação das retas é bastante acentuada devido à grande diferença de potencial de corrosão observado no nível “-1” e no nível “1”. Este efeito isolado do fator B pode ser melhor analisado na Figura 4.24.

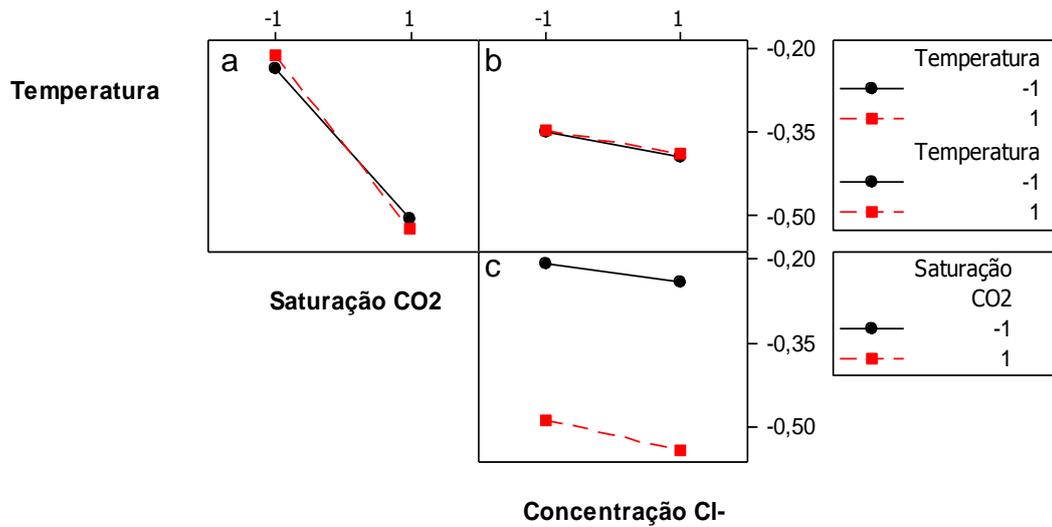


Figura 4.23 Representação gráfica da análise estatística fatorial 2^3 para as interações entre dois fatores, tendo como resposta o E_{corr} do aço UNS S32101, sendo a) interação A*B, b) interação A*C e c) interação B*C

Dentre os fatores isolados, o fator B (saturação com CO₂) é o fator mais significativo quanto à influência no potencial de corrosão. O seu efeito médio estimado é de -0,29225 V, ou seja, quando o nível está em “-1” (atmosfera ambiente) a resposta do potencial de corrosão é em média 0,29225 V maior do que quando o nível está em “1”. Outro fator principal que interfere significativamente na resposta de potencial de corrosão é o fator C (concentração de íons cloreto) e a estimativa média do seu efeito é de -0,04442 V. Ou seja, o potencial de corrosão é, em média, 0,04442 V maior quando o nível está em “-1” do que quando está em “1”.

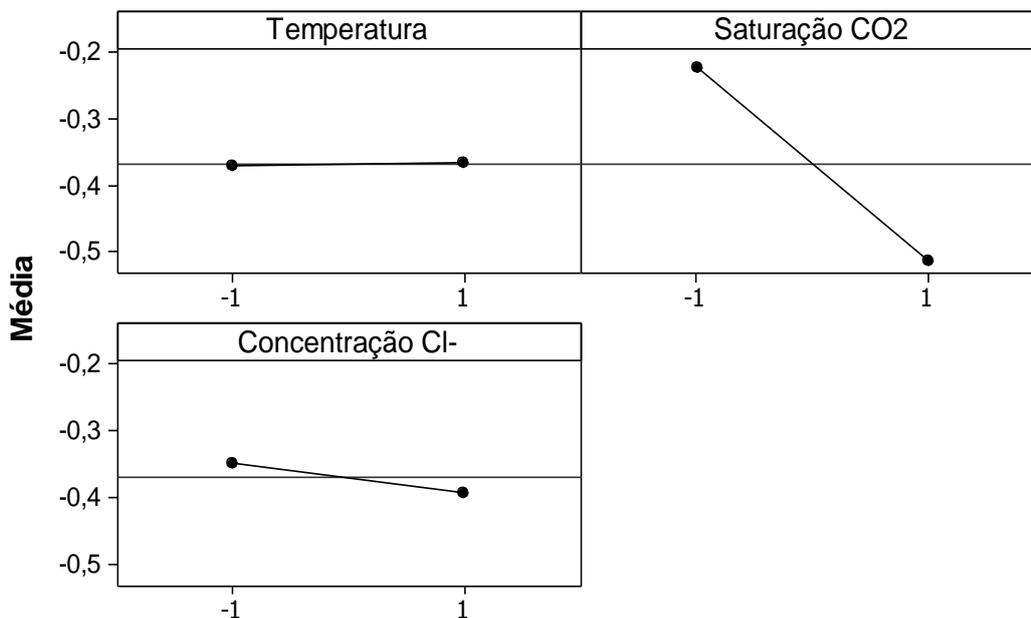


Figura 4.24 Representação gráfica da análise estatística fatorial 2^3 dos fatores principais, tendo como resposta o E_{corr} do aço UNS S32101

- UNS S31803

A mesma sequência de experimentos foi realizada para o aço inoxidável duplex UNS S31803, porém a concentração das soluções os ensaios em solução contendo LiCl foram de 100×10^3 e 250×10^3 ppm de Cl^- .

As curvas de polarização anódica em ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (Figura 4.25) apresentaram perfil semelhante ao das curvas da Figura 4.11 para o aço UNS S32101, devido à presença do cromo em quantidades próximas no filme passivo. O potencial de corrosão é observado em $-0,3 \text{ V}$, o potencial de transpassivação em torno de 1 V e a densidade de corrente de passivação da ordem de 10^{-5} A/cm^2 .

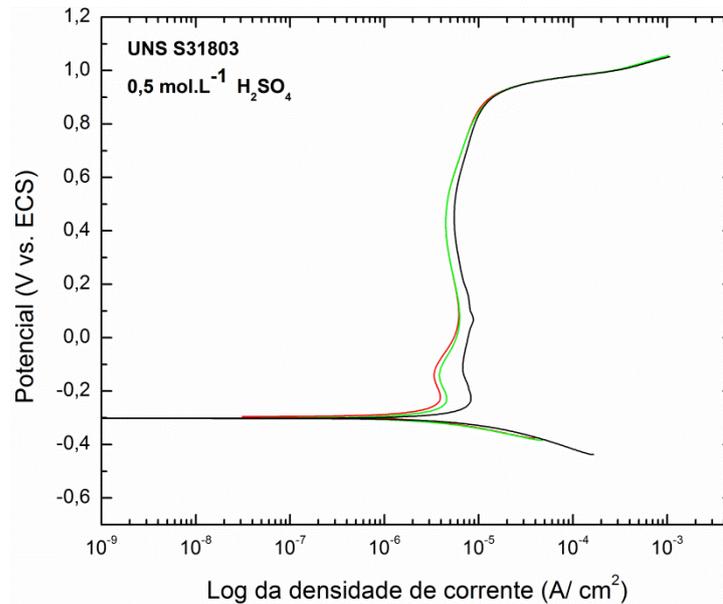


Figura 4.25 Curvas potenciodinâmicas em triplicata do aço UNS S31803 obtidas em solução de ácido sulfúrico 0,5%

Entretanto, o comportamento das curvas foi alterado quando o ensaio passou a ser realizado em ambiente contendo Cl⁻. A Figura 4.26 mostra as curvas obtidas em solução contendo 100x10³ ppm de Cl⁻ para diferentes temperaturas em ambiente aerado e saturado com CO₂, de acordo com os ensaios de 1 a 4 na

Tabela 4.10. Enquanto a Figura 4.27 mostra as curvas obtidas nas mesmas condições de temperatura, aeração e saturação com CO₂, mas em solução contendo 250x10³ppm de Cl⁻, referentes aos ensaios de 5 a 8 da mesma tabela.

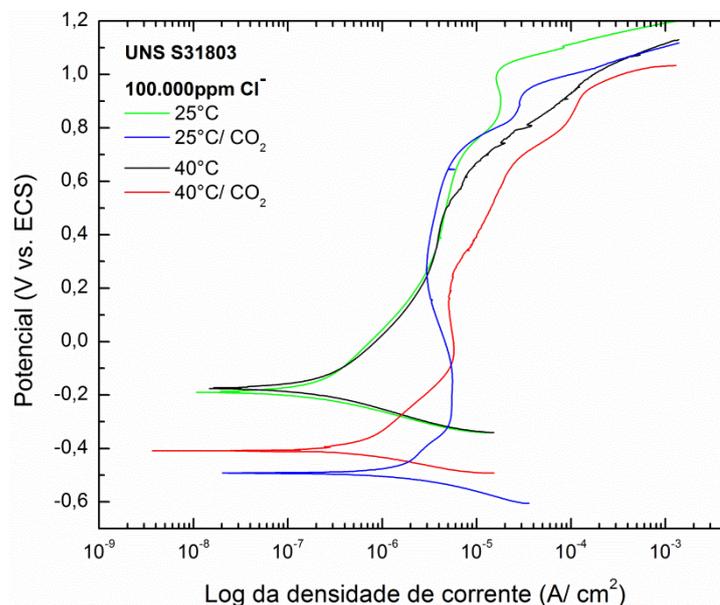


Figura 4.26 Curvas de polarização anódica obtidas com aço UNS S31803 em solução aquosa contendo 100×10^3 ppm de Cl^- variando a temperatura e a saturação com CO_2

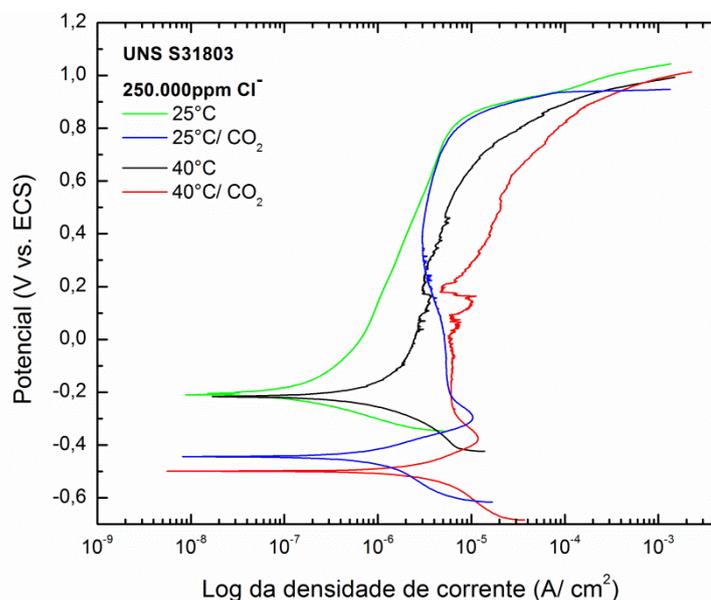


Figura 4.27 Curvas de polarização anódica obtidas com aço UNS S31803 em solução aquosa contendo 250×10^3 ppm de Cl^- variando a temperatura e a saturação com CO_2

Os potenciais de corrosão estão bem definidos na Figura 4.26 e na Figura 4.27 e se encontram descolados em aproximadamente $-0,3\text{V}$ devido à saturação do meio com CO_2 . Essa observação é coerente com o fato da diminuição da pH, em função da hidrólise do CO_2 , aumentar a dissolução

anódica na região ativa e promover a estabilização da superfície metálica em potenciais menores. Além disso, o início do intervalo passivo fica mais definido nos ambientes saturados com CO₂, como foi observado por Mariano *et al.* [51].

Nestas figuras também é possível observar que o potencial exato onde ocorre o aumento rápido e estável da densidade da corrente não está tão bem definido como nas curvas potenciodinâmicas do aço UNS S32101, devido à maior resistência do aço UNS S31803 à formação de pites. Entretanto, Bellezze *et al.* denominou esse valor de potencial como sendo potencial de pite nas curvas em que o aumento de densidade de corrente ocorreu próximo a 1 V e o potencial não estava bem definido [53]. Sendo assim, o potencial relacionado ao aumento de densidade de corrente na região de 1V será denominado de E_{pite}^{*}, pois neste região também ocorre a reação de evolução do oxigênio e a reação de solubilização do filme passivo em potenciais transpassivos e, então, o aumento da densidade de corrente pode não estar relacionada à formação de pites estáveis.

A reação de evolução do oxigênio ocorre pela reação de decomposição da molécula de água (4.2),



e a redução do oxigênio ocorre no potencial determinado pela equação de Nernst (4.3),

$$E_{O/H^+}(V_{ECS}) = 0,978 - 0,059pH \quad (4.3)$$

Sabendo-se que o pH das soluções utilizadas nos ensaio variou entre 5,9 e 3,5 de acordo com as condições de temperatura, CO₂ e concentração de cloretos utilizada utilizadas, tem-se pela equação de Nernst que a reação de evolução do oxigênio deveria iniciar em potenciais entre 0,600 V e 0,770 V. Entretanto, quando esses valores de potencial coincidem com o intervalo passivo das curvas e, quando nesta região o filme passivo é estável, ocorre a inibição da reação de evolução do oxigênio e de dissolução do cromo, que passam a ocorrer em potenciais mais elevados, próximos a 1 V [54].

Ainda com relação à Figura 4.26 e à Figura 4.27 é possível observar que o aumento da temperatura de 25°C para 40°C deslocou a região passiva da curva para valores maiores de densidade de corrente, pois para ocorrer a

passivação a corrente de formação do filme deve ser maior que a corrente de dissolução anódica, que também aumenta com a temperatura.

O aumento na concentração de Cl^- de 100×10^3 para 250×10^3 ppm diminuiu o E_{pite}^* em todas as quatro condições de ensaio. Apesar do potencial de pite ainda não se apresentar bem definido é possível verificar que a curvatura está mais acentuada ao final da região passiva. Isto indica que o aumento de 2,5 vezes na concentração de Cl^- para valores extremamente altos de Cl^- em solução teve pouca influência no potencial de pite, sendo responsável pela diminuição de E_{pite}^* em menos de 200mV.

As micrografias obtidas após os ensaios com o aço UNS S31803 estão apresentadas na Figura 4.28 (referente aos ensaios em 100×10^3 ppm de Cl^-) e na Figura 4.29 (referente aos ensaios em 250×10^3 ppm de Cl^-).

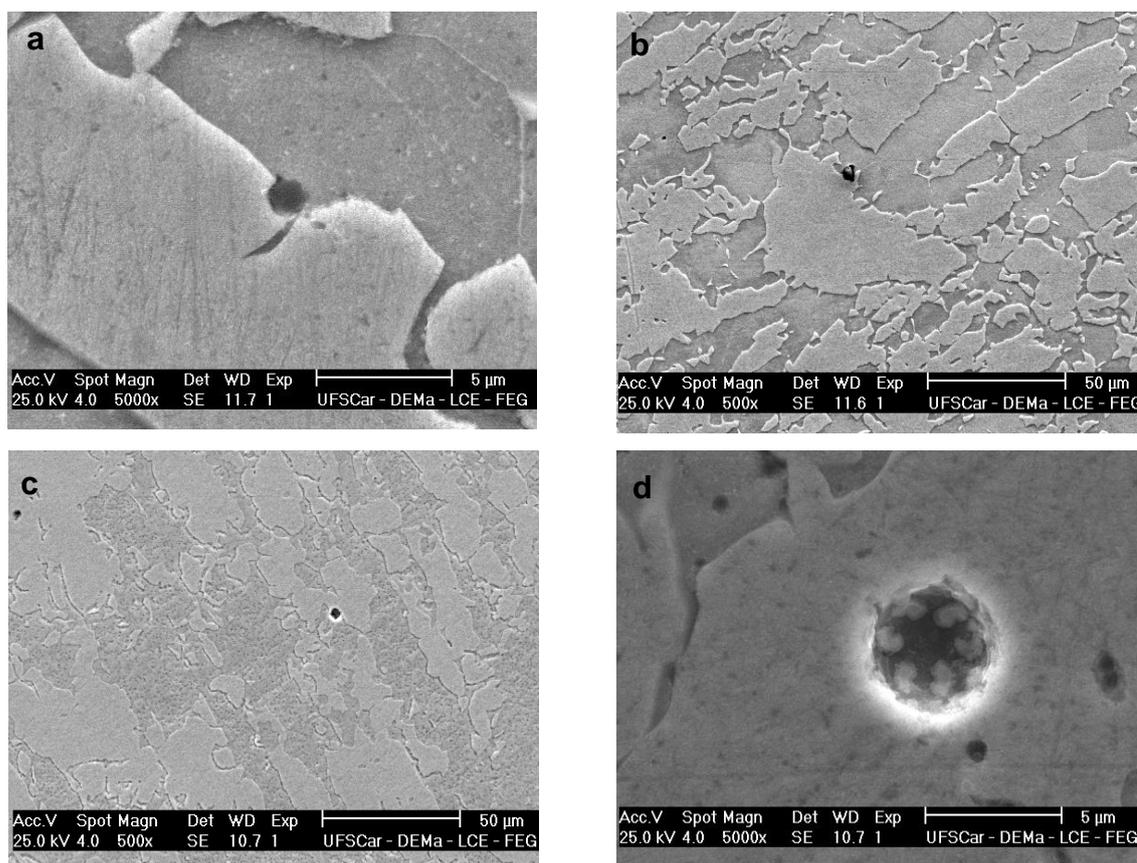


Figura 4.28 Micrografias do aço UNS S31803 após ensaio em a) 100×10^3 ppm Cl^- a 25°C b) 100×10^3 ppm Cl^- , saturada com CO_2 a 25°C ; c) 100×10^3 ppm Cl^- a 40°C e d) 100×10^3 ppm Cl^- , saturada com CO_2 a 40°C

Todas as imagens mostram que a formação de pites ocorreu majoritariamente na interface entre as fases α (ferrítica) e γ (austenítica) por ser

uma região empobrecida em cromo, ou na fase γ devido à menor porcentagem de cromo na sua composição. A densidade de pites nas amostras foi baixa em todas as condições de ensaio e o tamanho médio dos pites foi de aproximadamente 5 μm .

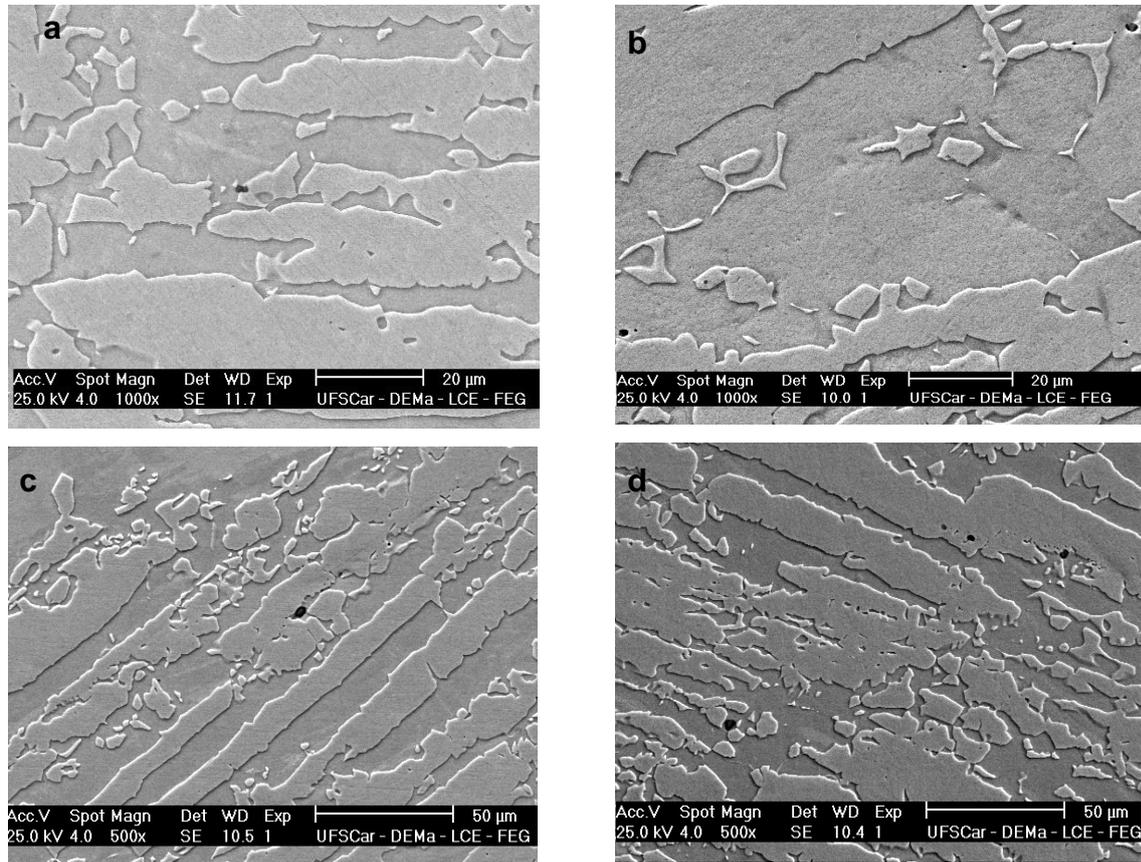


Figura 4.29 Micrografia do aço UNS S31803 após ensaio em a) 250x103 ppm Cl⁻ a 25°C; b) 250x103 ppm Cl⁻, saturada com CO₂ a 25°C; c) 250x103 ppm Cl⁻ a 40°C e d) 250x103 ppm Cl⁻, saturada com CO₂ a 40°C

Segundo a revisão feita por Frankel [34] os pites estáveis pequenos se comportam da mesma forma que pites metaestáveis, porque de fato eles são metaestáveis. Estudos [55] [44] com o aço UNS S31803 relatam a observação de pites metaestáveis da ordem de poucos microns (2-10 μm), podendo ultrapassar 10 μm e apresentar morfologia arredondada e polida quando se formam próximo da TCP [45].

Assim, considerando-se os dados da Figura 4.9 e da Figura 4.10 que mostram que a TCP do aço UNS S31803 para as condições de ensaio estabelecidas está acima de 40°C, considerando-se o tamanho e a densidade dos pites observados, juntamente com a observação de pequenas variações de

densidade de corrente em algumas curvas potenciodinâmica (referentes à formação de pites metaestáveis) da Figura 4.26 e da Figura 4.27, assume-se que os pites formados no aço UNS S31803 são pites metaestáveis em todas as oito condições de ensaio.

Os valores médios de E_{pite}^* encontrados nas curvas de polarização anódica, juntamente com o desvio padrão das medidas em triplicata estão apresentados na

Tabela 4.10 para todas as condições de ensaio. Os oito valores de médios E_{pite}^* permitem a construção de um cubo (Figura 4.30) que oferece uma melhor visualização da relação entre o E_{pite}^* e a condição de ensaio.

Tabela 4.10 Descrição das condições de ensaios e seus respectivos valores de E_{pite}^* e desvio padrão. Sendo A a temperatura (°C), B a saturação com CO₂ (o traço representa a atmosfera ambiente do laboratório e CO₂ representa o ambiente saturado) e C é a concentração de cloreto na solução (ppm)

UNS S31803					
Ensaio	A (°C)	B	C (ppm)	Média E_{pite} (V)	Desvio padrão
1	25	-	100x10 ³	1,024	±0,015
2	40	-	100x10 ³	1,157	±0,064
3	25	CO ₂	100x10 ³	1,007	±0,054
4	40	CO ₂	100x10 ³	1,012	±0,017
5	25	-	250x10 ³	0,852	±0,014
6	40	-	250x10 ³	0,883	±0,029
7	25	CO ₂	250x10 ³	0,892	±0,016
8	40	CO ₂	250x10 ³	0,892	±0,013

Pode-se observar que os vértices do plano frontal apresentam valores próximos (em torno de 0,870 V), porém distantes dos valores do plano posterior, que por sua vez são próximos que si (em torno de 1,05 V). Ou seja, o aumento da concentração de Cl⁻ de 100x10³ ppm para 250x10³ ppm resultou na queda do E_{pite}^* .

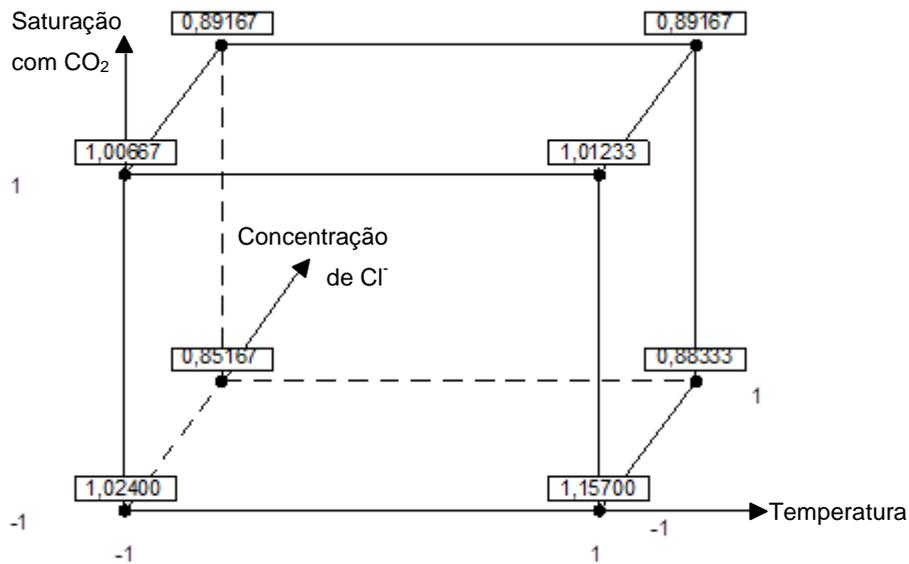


Figura 4.30 Representação cúbica da relação entre os fatores e as respectivas respostas para E_{pite^*} no planejamento fatorial 2^3

A menor resposta de E_{pite^*} foi 0,85167 V, observada no ensaio 5, enquanto a maior foi 1,15700 V no ensaio 2. Ambos os valores se encontram na base do cubo, o que significa que a influência da saturação do meio com CO_2 não foi um fator decisivo no aumento da agressividade do meio.

A análise estatística por planejamento fatorial 2^3 também foi feita para o aço UNS S31803 e os resultados desta análise para cada fator e para cada interação estão apresentados na

Tabela 4.11

Tabela 4.11 Resultado do planejamento fatorial 2^3 para os valores de E_{pite^*} do aço UNS S31803. Sendo A a temperatura, B a saturação com CO_2 e C é a concentração de cloreto

Fatores	Estimativa do efeito	p-valor
A	0,042583	0,006567
B	-0,02842	0,053602
C	-0,17042	0,0001
A*B	-0,03975	0,010132
A*C	-0,02675	0,067487
B*C	0,052583	0,001399
A*B*C	0,023917	0,098639

Segundo o critério de 95% de confiança, onde os fatores com $p\text{-valor} < 0,05$ são significativos para o sistema, tem-se que são significativos os fatores principais A e C e as interações B*C e A*B.

O diagrama de Pareto (Figura 4.31) auxilia na comparação visual entre os fatores, pois além de mostrar quais fatores são significativos também compara a magnitude dos efeitos. Em ordem decrescente, o fator C tem o maior efeito estimado, seguido da interação B*C, do fator A e por último a interação A*B.

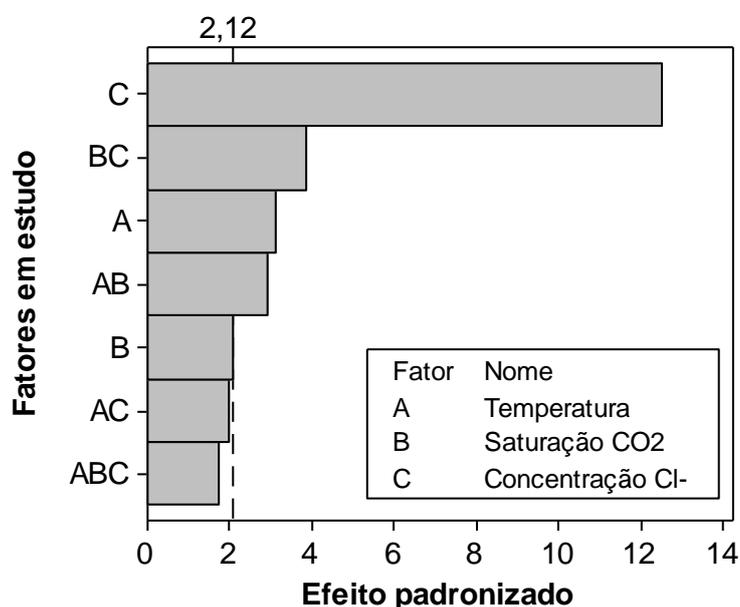


Figura 4.31 Diagrama de Pareto para os dados de E_{pite}^* do aço UNS S31803 onde a linha pontilhada é um referencial baseado em $p\text{-valor}$, $\alpha=0,05$

A análise fatorial das interações está representada graficamente na Figura 4.32.

A interação A*B está representada na Figura 4.32a, onde as retas são isotermas que variam com os níveis “-1” (aerado) e “1” (saturado) de saturação com CO₂. O gráfico mostra que o potencial de pite praticamente não se altera quando a isoterma a 25°C (nível -1 do fator A) passa do nível “-1” (aerado) para “1” (saturado com CO₂), ou seja, o potencial de pite é independente da saturação quando o sistema encontra-se a 25°C. Enquanto a isoterma a 40°C (nível 1 do fator A) causa uma queda maior no potencial de pite quando sofre a mesma transição. Ou seja, a variação no potencial de pite foi maior quando a temperatura aumenta de 25°C para 40°C em solução aerada do que em

solução saturada, onde o aumento de temperatura não provocou alteração no E_{pite}^* .

Essa diferença entre os espaçamentos corresponde a uma estimativa média de efeito de $-0,03975 \text{ V}$ e indica que em solução aerada o aumento da temperatura corresponde a um aumento $0,03975 \text{ V}$ maior no potencial de pite do que quando se aumenta a temperatura em solução saturada.

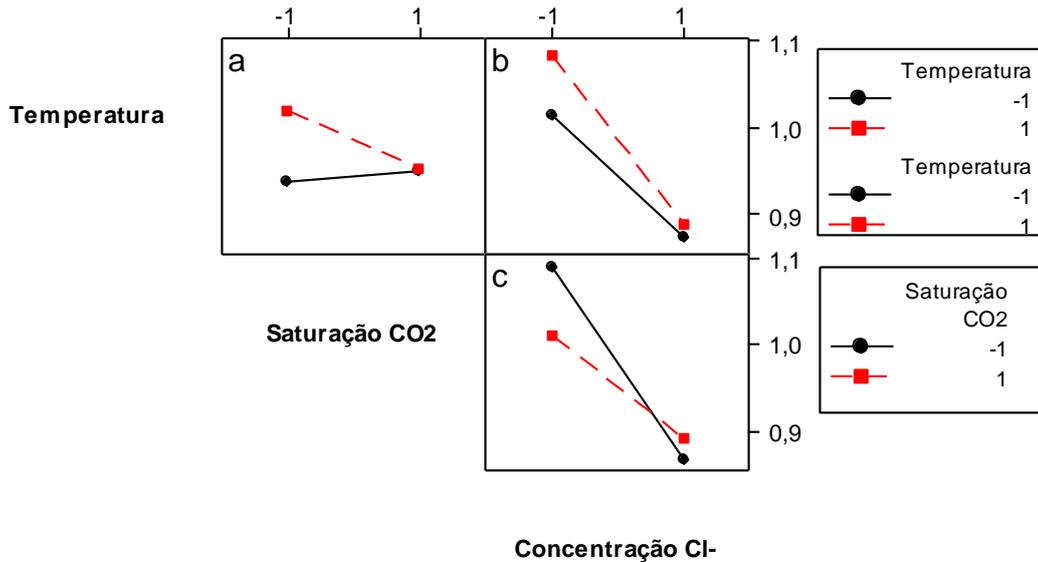


Figura 4.32 Representação gráfica da análise estatística fatorial 2^3 para as interações entre dois fatores, tendo como resposta o E_{pite}^* do aço UNS S31803, sendo a) interação A*B, b) interação A*C e c) interação B*C

A Figura 4.32c representa a interação B*C, onde as retas representam os níveis “-1” (aerado) e “1” (saturado) do fator B (saturação do meio com CO₂) variando com os níveis “-1” (100x10³ ppm) e “1” (250x10³ ppm) do fator C (concentração de Cl⁻). O fato dessas retas não serem paralelas indica que a interação é significativa, pois a interação muda quando os níveis de B e C mudam. A queda no potencial de pite ocorre com a mudança de nível de Cl⁻, de “-1” para “1”, tanto em solução aerada (nível “-1” do fator B) quanto em solução saturada com CO₂ (nível “1” do fator B). Quando o fator C está no nível “-1”, a solução aerada apresenta maior potencial de pite. Porém, quando o nível do fator C muda para “1”, o potencial de pite cai para ambos os níveis do fator B e são coincidentes quando se considera o desvio padrão. A queda no potencial de pite que ocorre quando a solução passa de aerada para saturada com CO₂ é muito maior em 100x10³ ppm de Cl⁻ (nível “-1” do fator C) do que em 250x10³

ppm. Esse comportamento indica que o potencial de pite é independente do efeito do CO_2 quando a concentração de Cl^- está em níveis muito elevados, como 250×10^3 ppm, pois o espaçamento entre as retas neste ponto é muito pequeno. O efeito estimado desta interação é de 0,052583 V e, de acordo com a equação (4.1) e significa que o espaçamento entre as retas no nível “-1” do fator C é 0,052583 V maior que no nível “1”.

A Figura 4.32b apresenta a interação A*C que não foi considerada significativa segundo a análise por planejamento fatorial e, por isso, as retas do gráfico são consideradas estatisticamente paralelas.

O efeito isolado dos fatores A, B e C estão representados na Figura 4.33.

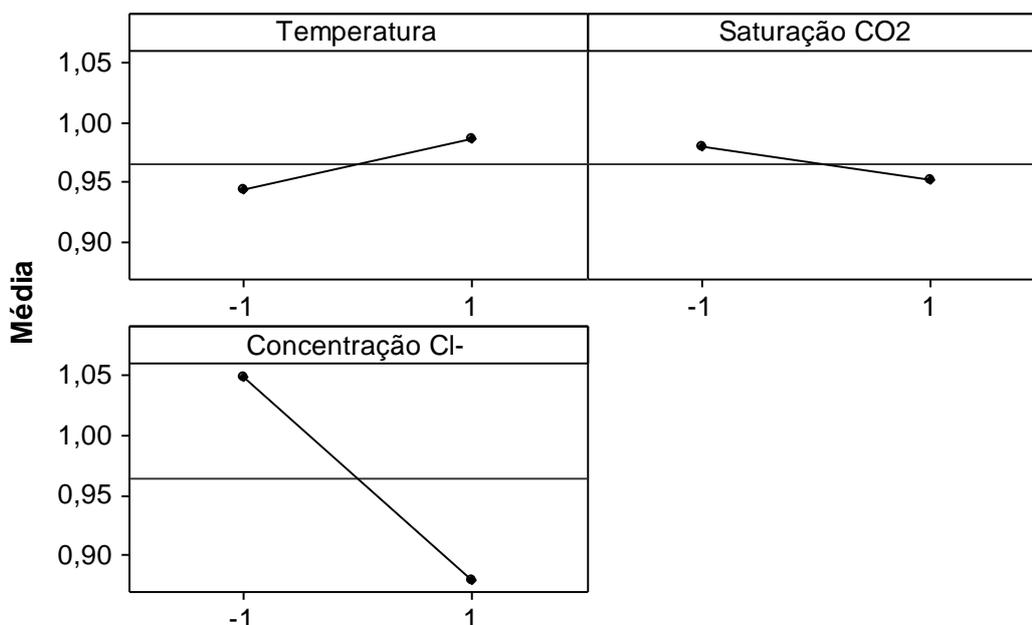


Figura 4.33 Representação gráfica da análise estatística fatorial 2^3 dos fatores principais, tendo como resposta o E_{pite}^* do aço UNS S31803

Quanto maior for a inclinação da reta em relação ao eixo horizontal maior será o efeito no potencial de pite, porém o efeito do fator isolado somente será levado em consideração quando os demais fatores forem mantidos constantes ou quando não houver interações significativas entre os fatores de interesse. Pois quando existe interação significativa entre fatores o comportamento do sistema se aproxima mais de uma situação real e, portanto, deve ser levado em consideração antes do efeito isolado.

O efeito médio estimado para o fator A é 0,042583 V, isso significa que o potencial de pite aumenta 0,042583 V quando se altera a temperatura do nível “-1” para o “1”. Já o fator C é responsável por um efeito médio estimado de -0,17042 V, pois no nível “-1” a resposta é 0,17042 V maior do que a condição “1”. Neste caso, o fator C é nitidamente o fator isolado mais importante a ser controlado quando se deseja mudanças no potencial de pite em temperaturas abaixo da TCP.

A análise por planejamento fatorial também foi feita para o potencial de corrosão obtido nas curvas de polarização anódica do aço UNS S31803. A média das respostas de E_{corr} juntamente com os desvios padrão estão apresentados na

Tabela 4.12 para as condições de ensaio de 1 a 8.

Tabela 4.12 Descrição dos ensaios e seus respectivos valores de potencial de corrosão e desvio padrão. Sendo A a temperatura (°C), B a saturação com CO₂ (o traço representa a atmosfera ambiente do laboratório e CO₂ representa o ambiente saturado) e C é a concentração de cloreto na solução (ppm)

UNS S31803					
Ensaio	A (°C)	B	C (ppm)	Média E_{corr} (V)	Desvio padrão
1	25	-	100x10 ³	-0,198	±0,009
2	40	-	100x10 ³	-0,187	±0,030
3	25	CO ₂	100x10 ³	-0,448	±0,070
4	40	CO ₂	100x10 ³	-0,412	±0,041
5	25	-	250x10 ³	-0,211	±0,009
6	40	-	250x10 ³	-0,234	±0,030
7	25	CO ₂	250x10 ³	-0,457	±0,020
8	40	CO ₂	250x10 ³	-0,500	±0,005

A distribuição dos potenciais de corrosão em forma de cubo para ambos os materiais (Figura 4.20 e Figura 4.34) apresentaram distribuição semelhante de valores. Na distribuição cúbica das médias de E_{corr} do aço UNS S31803 também existe proximidade entre os potenciais do plano do topo do cubo (em torno de 0,450 V) assim como entre os potenciais do plano da base do cubo (em torno de 0,200 V). Essa observação indica, novamente, a forte influência da saturação do meio com CO₂ na queda do potencial de corrosão. Além da

influência da saturação com CO_2 , a concentração de Cl^- em solução também contribui na alteração do E_{corr} , pois pode ser observado que os menores valores de potencial de corrosão ocorreram na maior concentração de íons cloreto (250×10^3 ppm) e vice versa.

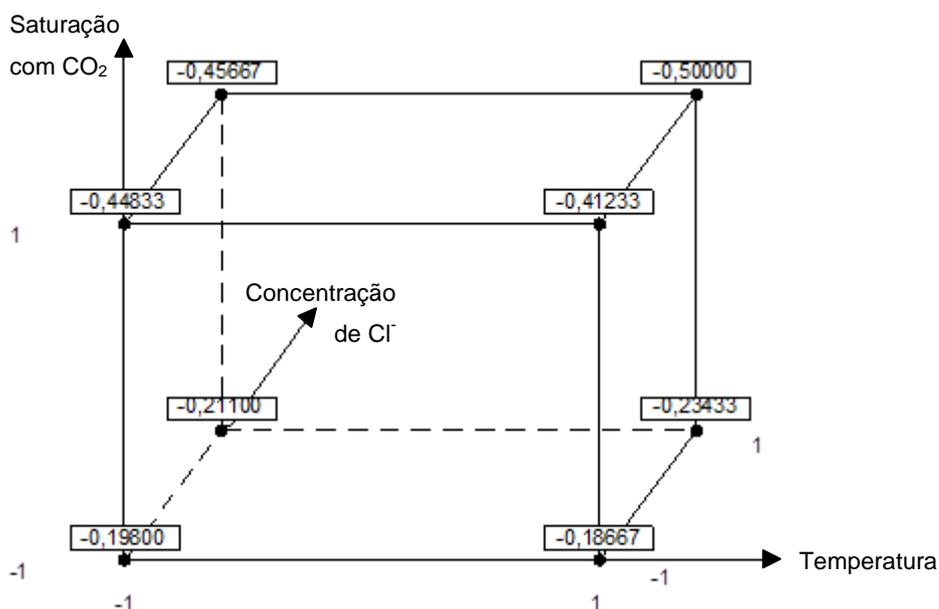


Figura 4.34 Representação cúbica da relação entre os fatores e as respectivas respostas para E_{corr} no planejamento fatorial 2^3

O resultado da análise estatística de planejamento fatorial 2^3 aplicada ao potencial de corrosão do aço UNS S31803 se encontra na

Tabela 4.13. Neste caso, apenas os fatores principais B e C apresentaram $p\text{-valor} < 0,05$ e, portanto, foram considerados significativos.

Tabela 4.13 Resultado do planejamento fatorial 2^3 para os valores de E_{corr} do aço UNS S31803. Sendo A a temperatura, B a saturação com CO_2 e C é a concentração de cloreto

Fatores	Estimativa do efeito	p-valor
A	-0,00483	0,727868
B	-0,24683	0,0001
C	-0,03917	0,011119
A*B	0,001167	0,932941
A*C	-0,0285	0,053131

B*C	-0,00883	0,526682
A*B*C	-0,01117	0,425287

O diagrama de Pareto (Figura 4.35) oferece uma melhor visualização dos dados da Tabela 4.13. O fator B é o principal responsável por alterações no potencial de corrosão, pois sua influência na resposta é seis vezes maior do que a influência observada para o fator C.

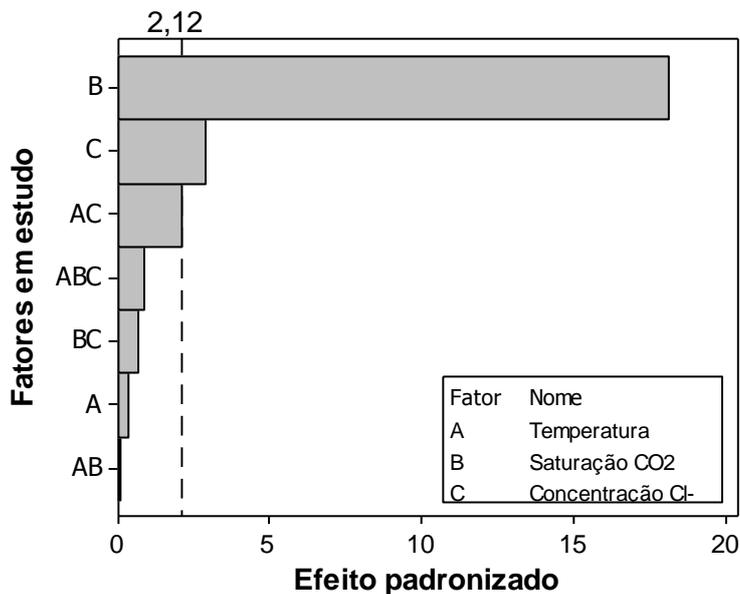


Figura 4.35 Diagrama de Pareto para os dados de E_{corr} do aço SAF 2205. A linha pontilhada é um referencial baseado em p-valor, $\alpha=0,05$

A Figura 4.36 apresenta os gráficos de interação entre fatores, onde não há interação significativa e, assim, todos os pares de retas foram considerados estatisticamente paralelos. Portanto, até mesmo a interação A*C (Figura 4.36b) é considerada estatisticamente paralela, pois deve-se levar em consideração o desvio padrão e a magnitude da variação no potencial de corrosão.

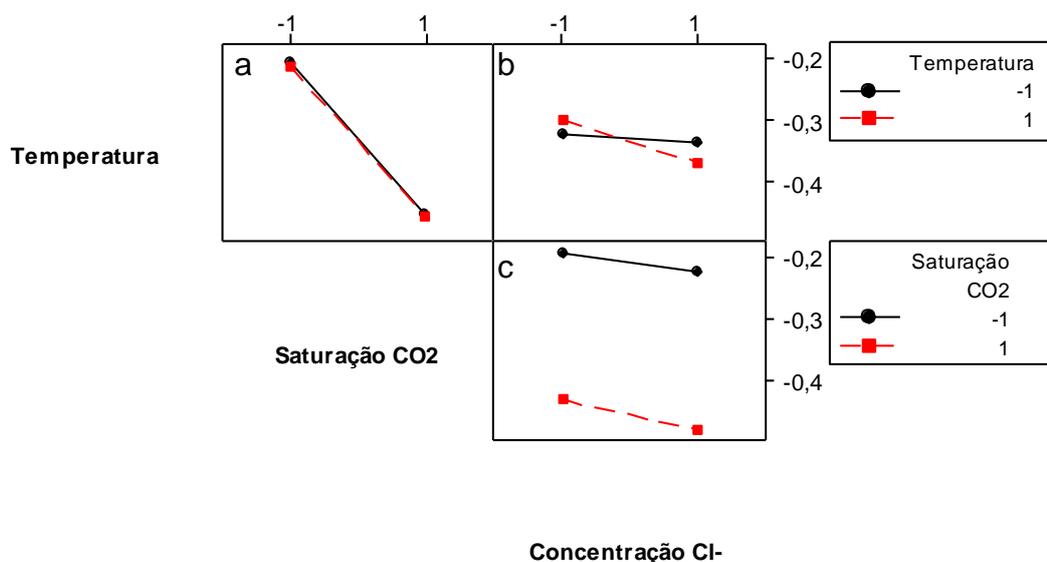


Figura 4.36 Representação gráfica da análise estatística fatorial 2^3 para as interações entre dois fatores, tendo como resposta o E_{corr} do aço UNS S31803, sendo a) interação A*B, b) interação A*C e c) interação B*C

O efeito isolado do fator B e do fator C pode ser observado na Figura 4.37. O efeito médio estimado do fator B é de $-0,24683$ V, ou seja, para os ensaios realizados no nível “-1” (solução aerada) a resposta é $0,24683$ V maior do que a resposta obtida nos ensaios realizados no nível “1” (solução saturada com CO₂). Já para o fator C possui efeito médio estimado em $-0,03917$ V, e significa que a resposta do potencial de corrosão sofre aumento $0,039217$ V quando muda do nível “1” (250×10^3 ppm Cl⁻) para o nível “-1” (100×10^3 ppm Cl⁻).

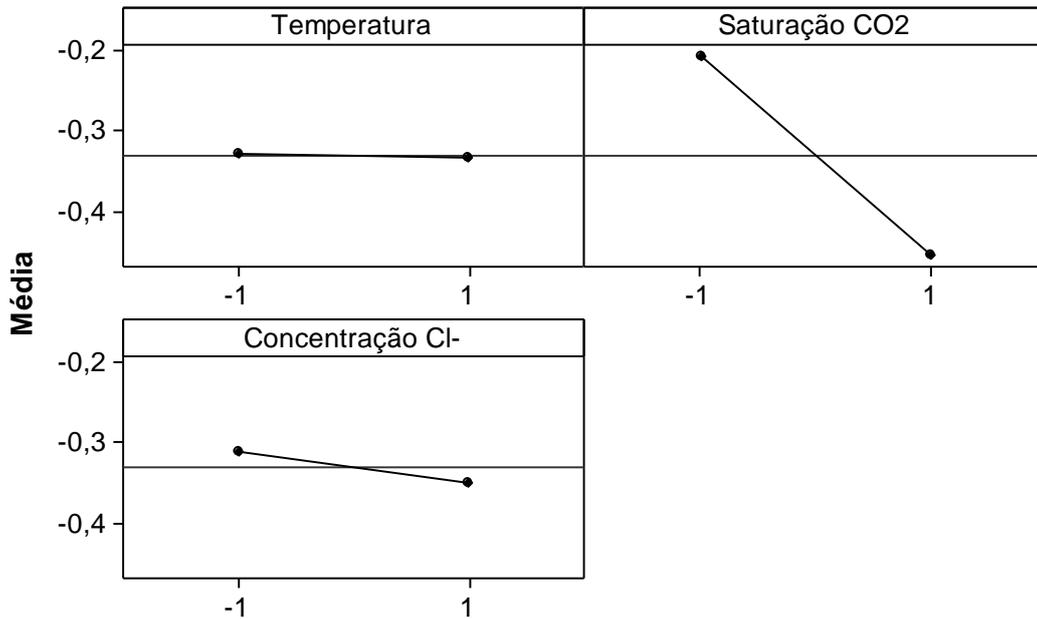


Figura 4.37 Representação gráfica da análise estatística fatorial 2^3 dos fatores principais, tendo como resposta o E_{corr} do aço UNS S31803

A Figura 4.38 compara os fatores que foram considerados significativos para o potencial de corrosão de ambos os aços duplex. Os fatores de maior significância foram selecionados após a análise dos dados pelo método estatístico de planejamento fatorial 2^3 e em acordo com o conhecimento técnico sobre os aços inoxidáveis e sobre a corrosão localizada.

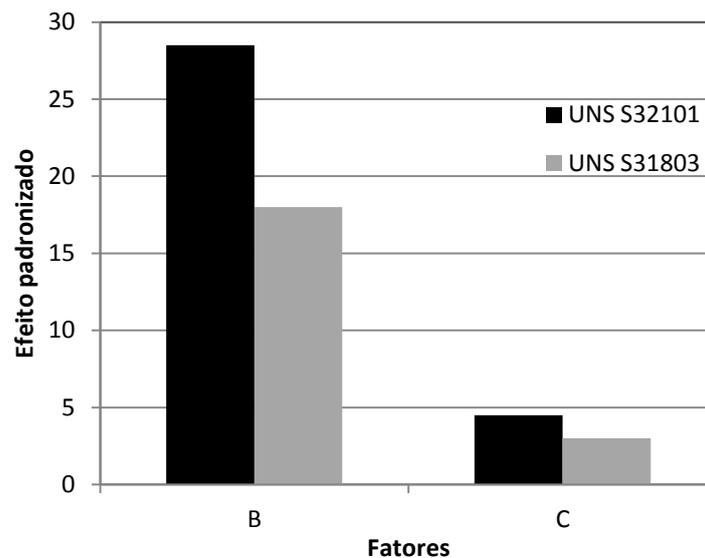


Figura 4.38 Comparação entre efeito padronizado dos fatores significativos para o E_{corr} dos aços UNS S32101 e UNS S31803

O potencial de corrosão foi influenciado significativamente pelos fatores B (saturação com CO₂) e C (concentração de Cl⁻) em ambos os aços duplex, sendo que o efeito do fator B é mais de seis vezes maior do que o efeito do fator C, em ambos os materiais. Porém o efeito dos fatores B e C é maior no aço UNS S32101. Essa diferença está relacionada à composição química da liga e à estabilidade da superfície metálica na solução.

A presença de CO₂ é responsável pela diminuição do pH da solução, que favorece a dissolução anódica (reação 3.1). O efeito da saturação com CO₂ na diminuição do potencial de corrosão também foi observado por Mariano *et al.* [51] em aços martensíticos.

Anselmo *et al.* observou que existe interação significativa entre a saturação com CO₂ e a concentração de Cl⁻ no potencial de corrosão de um aço supermartensítico, porém esta sinergia não foi observada nos aços duplex estudados, visto que a interação B*C não foi significativa. A concentração de Cl⁻ foi responsável por uma variação pequena no potencial de corrosão, porém significativa, segundo a análise estatística. A estabilização da superfície metálica em potenciais mais ativos quando se aumenta a concentração de Cl⁻ pode estar relacionada à maior condutividade da solução e ao aumento dos processos de transferência de carga na interface eletrodo/solução.

O efeito da saturação com CO₂ não foi alterado quando a temperatura aumentou de 25°C para 40°C e a solubilidade do gás diminuiu, pois a interação A*B não foi considerada significativa para o E_{corr}.

A Figura 4.39 compara o efeito padronizado dos fatores significativos para o potencial de pite dos dois aços.

O potencial de pite foi influenciado de formas diferentes para cada aço duplex. O efeito isolado da temperatura foi muito significativo para o aço UNS S32101, devido às temperaturas dos ensaios serem maiores do que a TCP do aço. No caso do aço UNS S31803, o efeito da temperatura na queda do potencial de pite foi menos significativo, justamente pelas temperaturas dos ensaios terem sido menores do que a TCP deste material. O fator de maior efeito estimado na queda do potencial de pite para o aço UNS S31803 foi a concentração de Cl⁻ (fator C). Efeitos similares foram observados Souza *et al.*

[42] em aço superduplex, a temperatura foi mais influente na queda do potencial de pite para valores de temperatura maiores do que a TCP, como no caso do aço UNS S32101. Enquanto, a concentração de cloreto teve maior influência em temperaturas menores do que a TCP.

Apesar de a temperatura apresentar o maior efeito estimado e da concentração de Cl^- apresentar o segundo maior efeito estimado para o aço UNS S32101, a interação A*C foi significativa. Essa observação resulta na queda do potencial de pite decorrente do comportamento sinérgico entre o aumento da temperatura e da concentração de cloreto. Assim, apesar do efeito estimado dessa interação ser pequeno -pois o seu efeito estimado não é a soma dos efeitos isolados- a sua importância está no fato de se aproximar mais de situações reais, em que o potencial de pite depende, simultaneamente, do valor de temperatura e de cloretos.

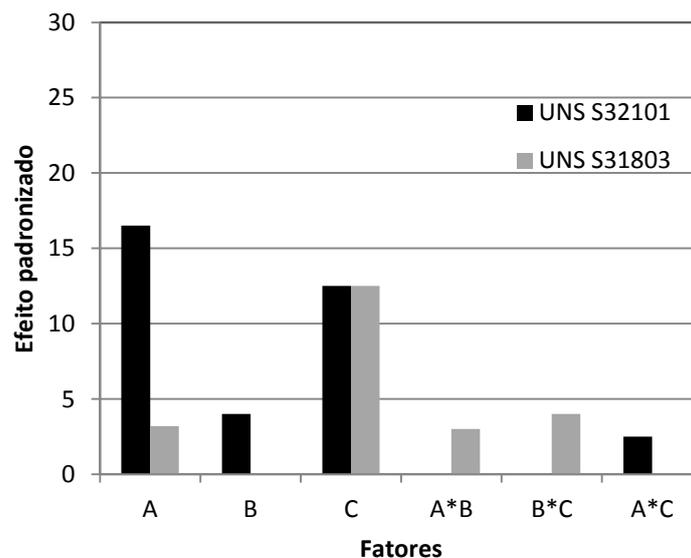


Figura 4.39 Comparação entre efeito padronizado dos fatores significativos para o E_{pite} dos aços UNS S32101 e UNS S31803. Sendo A a temperatura, B a saturação com CO_2 e C a concentração de cloreto

O potencial de pite do aço UNS S32101 foi mais sensível à variação da saturação com CO_2 . A menor resistência à corrosão localizada deste aço o deixa mais susceptível às variações de pH e à diminuição de oxigênio disponível para a reconstrução do filme passivo. O efeito isolado da saturação com CO_2 não foi significativo para o aço UNS S31803, porém sua interação com a temperatura e com a concentração de cloretos sim. O aumento da

concentração de Cl^- diminui o potencial de pite tanto nas soluções saturadas quanto nas aeradas, porém foi observado que em concentrações muito altas de cloreto (250×10^3 ppm) o efeito de CO_2 não é percebido. Isso mostra que a influência da saturação no potencial de pite depende da concentração de cloreto em temperaturas abaixo da TCP. Anselmo *et al.* [2] também observou que o potencial de pite em supermartensíticos cai em temperaturas altas e com altas concentrações do ânion cloreto em solução, e é independente da saturação com CO_2 nestas condições.

5 CONCLUSÕES

- A queda no potencial de pite do aço UNS S32101 foi influenciado significativamente, em ordem decrescente de efeito, pelo aumento da temperatura e da concentração de íons cloreto, pela saturação com dióxido de carbono e pela interação entre os dois primeiros fatores;
- A diminuição do potencial de pite do aço UNS S31808 foi influenciada significativamente, em ordem decrescente de efeito, pelo aumento na concentração de íons cloreto, pela interação entre a concentração de íons cloreto e pela saturação com dióxido de carbono, pela diminuição da temperatura e pela interação entre a temperatura e a saturação com dióxido de carbono;
- A análise estatística indica que a diminuição no potencial de corrosão de ambos os aços duplex teve influência significativa apenas da saturação com dióxido de carbono e do aumento da concentração de íons cloreto, em ordem decrescente de efeito;
- Acima da TCP, a temperatura teve maior efeito na redução no potencial de pite. Abaixo de TCP a maior redução foi devido à concentração de cloreto;
- A análise estatística por planejamento fatorial não indicou efeito acumulativo entre a temperatura, a concentração de cloreto e a saturação com CO₂ na diminuição do potencial de pite e do potencial de corrosão.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da corrosão localizada do UNS S31803 em soluções com concentração de ânion cloreto acima de 100×10^3 ppm, especialmente em temperaturas acima da temperatura crítica de pite;
- Estudo da corrosão localizada utilizando outros níveis de concentração de Cl^- , temperatura, saturação com CO_2 juntamente com o uso de ferramentas estatística para análise dos dados;
- Utilização de outros parâmetros extraídos da curva de polarização anódica para o estudo da corrosão localizada quando se altera os níveis de íons cloreto, da temperatura e da saturação com CO_2 .

7 REFERÊNCIAS

- [1] ANUÁRIO EXAME 2008/2009. Infra-estrutura, p. 112-113; Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/minisite/presal/pt/perguntas-respostas/>>. Acesso em: 08/12/2011
- [2] ANSELMO N., MAY J. E., MARIANO N. A., NASCENTE P. A. P., KURI S. E. Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO₂-saturated synthetic seawater. **Materials Science & Engineering A**, 428, p. 73-79, 2006
- [3] MACAE OFFSHORE: Negócios e Tecnologias de Petróleo e Gás. Edição 51. Disponível em: <<http://www.macaeeoffshore.com.br/revista/internas.asp?acao=noticia3&edicao=18>>. Acesso em: 03/08/2010
- [4] REVISTA INOX. Edição 31, p.19-21, 2009
- [5] NÚCLEO INOX: Notícias. Disponível em: <http://www.nucleoinox.org.br/nucleo-inox-noticias-ler.php?cod_noticia=2488&filtro=ativar>. Acesso em: 02/08/2010
- [6] HUSSAIN, E.; HUSAIN, A. Erosion–corrosion of duplex stainless steel under Kuwait marine condition, **Desalination**, 183, p. 227–234, 2005
- [7] SMITH, L. A guideline to the successful use of duplex stainless steels for flowlines, Duplex America 2000 Conference, Stainless Steel World-KCL Publishing, BV, 2000. DA2_102
- [8] TYSTAD, M. Application of duplex stainless steel in the offshore industry, 5th World Conference on Duplex Stainless Steels 97, Stainless Steel World-KCL Publishing, 1997. D97-208
- [9] MOURA, V.S., LIMA, L.D., PARDAL, J.M., KINA, A.Y., CORTE, R.R.A., TAVARES, S.S.M. Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803. **Materials Characterization**, 59, p.1127-1132, 2008
- [10] MAIER, I. A.; LÓPEZ PÉREZ, E.; GALVELE, J. R. Straining Metal Electrode as a SCC Test. Type 304 Stainless Steel In MgCl₂,

- CaCl₂ and LiCl Solutions. **Corrosion Science**, 22, n. 6, p. 537-550, 1982
- [11] DUFFÓ, G. S.; MAIER, I. A.; GALVELE, J. R. The Influence of Temperature on The Susceptibility of Type AISI 304 Stainless Steel to Transgranular and Intergranular Stress Corrosion Cracking in LiCl Solutions. **Corrosion Science**, 28, n. 10, p. 1013-1118, 1988
- [12] JONES, D. A. Principles and prevention of corrosion, 2ed. New Jersey, 1996
- [13] BARROS NETO, B.; SACARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos. Ed Unicamp, 2007
- [14] CARVALHO, M. P. M.; BASTOS, I. N. Estudo da corrosão por *crévice* em aços inoxidáveis VV-50 e VV-53. **Corrosão e Proteção**, ano 6, n. 27, p. 24-28. 2009
- [15] ASM handbook, vol. 13B p. 54-58, 2005
- [16] MICHALSKA, J., SOZAŃSKA, M. Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization** 56, p. 355–362, 2006
- [17] HASHIZUME, S; INOHARA, Y; MINAMI, Y.; MASAMURA, K. Effect of Chemical Composition and Strength on Corrosion Resistance of Martensitic Stainless Steels in CO₂ and H₂S Environments. Proceedings of the Supermartensitic Stainless Steel S99-36, 1999, pp. 307–314
- [18] C.-O.A. OLSSON, D. LANDOLT. Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**, 48, p.1093-1104 2003
- [19] ILEVBARÉ, G. O.; BURSTEIN, G. T. The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels. **Corrosion Science**, 43 p. 485–513, 2001
- [20] S. JIN, A. ATRENS, ESCA-studies of the surface film formed on stainless steels by exposure to 0.1 M NaCl solution at various controlled potentials. **Applied Physics A Solids and Surfaces**, 46, p. 51-65, 1988
- [21] POTGIETER, J.H.; OLUBAMBI, P.A.; CORNISH, L.; MACHIO, C.N.; EL-SAYED M. SHERIF. Influence of nickel additions on the

corrosion behaviour of low nitrogen 22%Cr series duplex stainless steels.

Corrosion Science, 50, p. 2572–2579, 2008

- [22] TÁVARA, S.A.; CHAPETTI, M.D.; OTEGUI, J.L.; MANFREDI, C. Influence of Nickel on the Susceptibility to Corrosion Fatigue of Duplex Stainless Steel Welds. **International Journal of Fatigue**, 23, p. 619–626, 2001
- [23] LOTHONGKUM, G.; WONGPANYA, P.; MORITO, S.; FURUHARA, T.; MAKI, T. Effect of Nitrogen on Corrosion Behavior of 28Cr–7Ni Duplex and Microduplex Stainless Steels in Air-saturated 3.5wt% NaCl Solution. **Corrosion Science**, 48, p. 137–153, 2006
- [24] MARCUS, P. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. 2^oed. 2002
- [25] HOAR, T. P.; MEARS, D. C.; ROTHWELL, G. P. The Relationships between Anodic Passivity, Brightening and Pitting. **Corrosion Science**, 5, p. 279-289, 1965
- [26] Vetter, K. J.; Strehblow, H.H. Ber. Bunsenges. Physical chemistry 74:1024, 1970
- [27] SATO, N. A theory for breakdown of anodic films on metals. **Electrochimica Acta**, 16, p. 1683-1692, 1971
- [28] SATO, N.; KUDO, K.; NODA, T. The Anodic Oxide Film on Iron in Neutral Solution. **Electrochimica Acta**, 16, p. 1909-1921, 1971.
- [29] KOLOTYRKIN, YA. J. **Corrosion**, 19:261t, 1964
- [30] HOAR, T. P.; JACOB, W. R. Breakdown of Passivity of. Stainless Steel by Halide Ions. **Nature**, 216, p. 1299-1301, 1967
- [31] LÖCHEL, B. P.; STREHBLOW, H.H. **Werkstoffe und Korrosion** 31:353, 1980
- [32] HAUPT, S.; STREHBLOW, H.H. Corrosion, Layer Formation, and Oxide Reduction of Passive Iron in Alkaline Solution: A Combined Electrochemical and Surface Analytical Study. **Langmuir**, 3, 873, 1987
- [33] FRANKEL, G. S; STOCKERT, L.; HUNKELER, F.; BOEHNI, H. Metastable Pitting of Stainless Steel. **Corrosion**, 43, p. 429-436, 1987

- [34] FRANKEL, G. S. Pitting Corrosion of Metals: a summary of the critical factors. **Journal of the Electrochemical Society**, 145, n. 6, p. 2186-2198, 1998
- [35] EKLUNG, G. S. Initiation of pitting an sulfide inclusions in stainless steel. **Journal of The Electrochemical Society**, 121, p. 467-473, 1974.
- [36] WRANGLIN, G. Pitting and Sulphide Inclusions in Steel. **Corrosion science**, 14, p. 331-349, 1974
- [37] WILLIAMS, D. E.; ZHU, Y. Y. Explanation for Initiation of Pitting Corrosion of Stainless Steel at Sulphide Inclusions. **Journal of The Electrochemical Society**, 147, p. 1763-1766, 2000
- [38] RYAN, M. P.; WILLIAMS, D. E.; CHATER, R. J.; HUTTON, B. M.; MCPHAIL, D. S. Why stainless steel corrodes. **Nature**, 415, p. 770-774, 2002
- [39] BERTOCCI, U.; YANG-XIANG, Y. Examination of Current Fluctuations During Pit Initiation in Fe-Cr Alloys. **Journal of The Electrochemical Society**, 131, p. 1011-1017, 1984
- [40] Metals handbook Vol. 13 (Corrosion) 9^{ed}. 1987
- [41] SEDRIKS, A.J. Corrosion of stainless steels. 2^aed. New York: John Wiley & Sons, 1996
- [42] SOUZA, E. C.; ROSSITTI, S. M.; ROLLO, J. M. D. A. Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films formed on a superduplex stainless steel. **Materials Characterization**, 61, p. 240–244, 2010
- [43] BRIGHAM, R.J; TOZER, E.W. Temperature as a Pitting Criterion. **Corrosion**, 29, p. 33-36, 1973
- [44] BO DENG, YIMING JIANG, JIA GONG, CHENG ZHONG, JUAN GAO, JIN LI. Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions. **Electrochimica Acta**, 53, p. 5220–5225, 2008
- [45] MOAYED, M.H.; NEWMAN, R.C. Evolution of current transients and morphology of metastable and stable pitting on stainless steel near

the critical pitting temperature. **Corrosion Science**, 48, p. 1004-1018, 2006

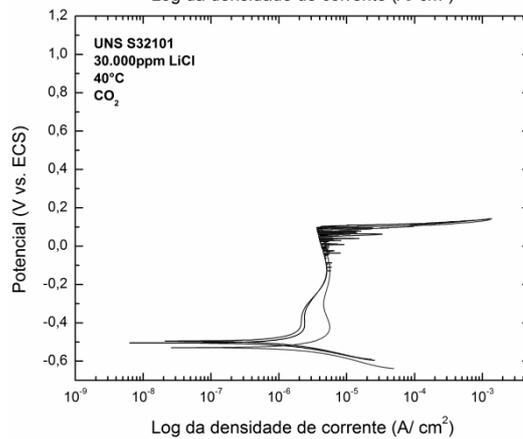
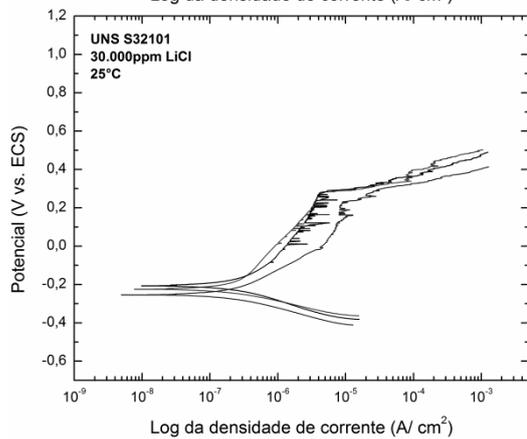
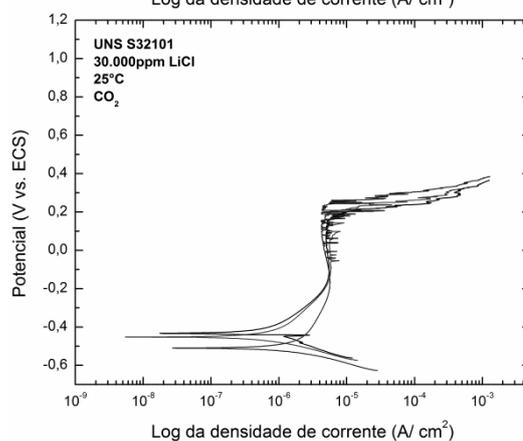
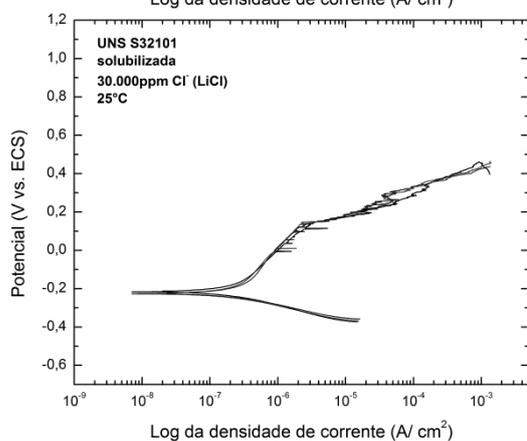
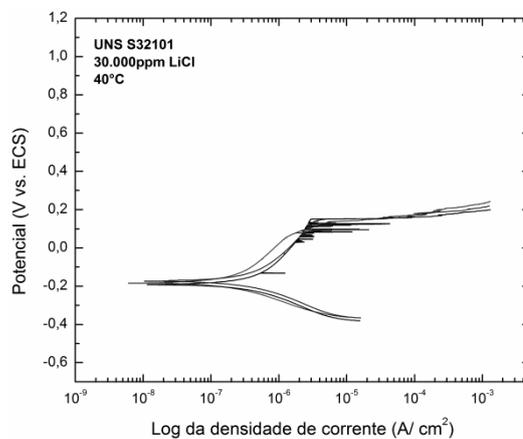
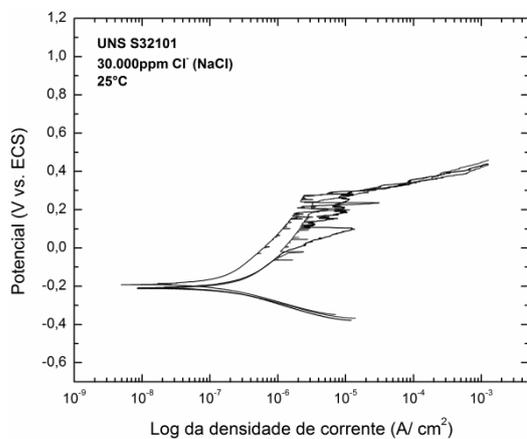
- [46] Sandvick Materials Technology. Disponível em: <<http://www.smt.sandvik.com/en/materials-center/material-datasheets/tube-and-pipe-seamless/sandvik-saf-2507/>>. Acesso em: 05 maio 2012
- [47] ARNVIG, P.-E.; BISGARD, A.D. Determining the potential independent critical pitting temperature (CPT) by a potentiostatic method using the Avesta cell. Proceedings of the Conference on Corrosion, 1996, NACE, Houston, TX, 1996. Ref. 437
- [48] FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E. Oxigênio dissolvido em sistemas aquáticos. **Química Nova na Escola**, n. 22, p. 10-16, 2005
- [49] CRC Handbook of Chemistry and Physics 8^ªed. 2002
- [50] LINTER, B.R.; BURSTEIN, G.T. Reactions of pipeline steels in carbon dioxide solutions. **Corrosion Science**, 41, p.117–139, 1999
- [51] MARIANO, N. A.; PIRES, A. C.; MUROLO, J. P.; KURI, S. E. Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas. **REM: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, 59, p. 135-139, 2006
- [52] NORDSVEEN, M.; NEŠIĆ, S.; NYBORG, R.; STANGELAND, A. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films-part 1: theory and verification. **Corrosion Science**, v. 59, n. 15, p. 443-456, 2003
- [53] BELLEZZE, T.; ROVENTI, G.; FRATESI, R. Electrochemical characterization of three corrosion-resistant alloys after processing for heating-element sheathing. **Electrochimica Acta**, 49, p. 3005–3014, 2004
- [54] PANOSSIAN, Z.; PECEQUILO, C. V.; DE MATOS, R. B.; DE ALMEIDA, N. L.; PIMENTA, G. S. Avaliação do Desempenho dos Aços Inoxidáveis AISI 316l d Superdúplex AISI F53 Quanto á Corrosão em

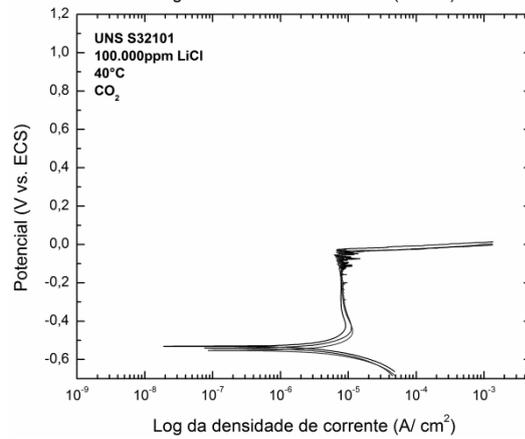
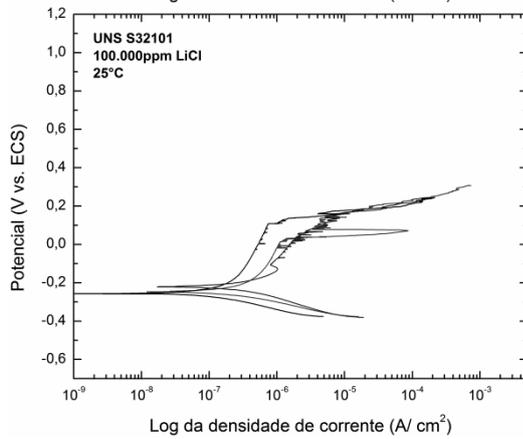
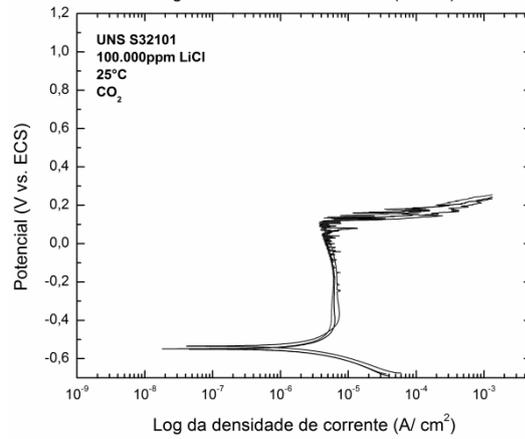
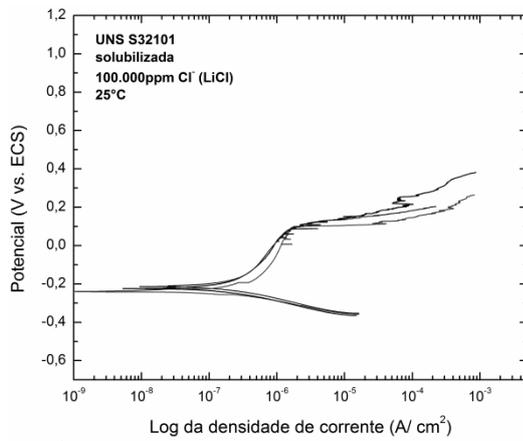
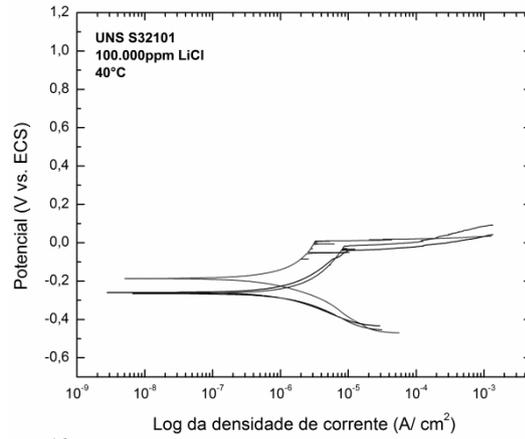
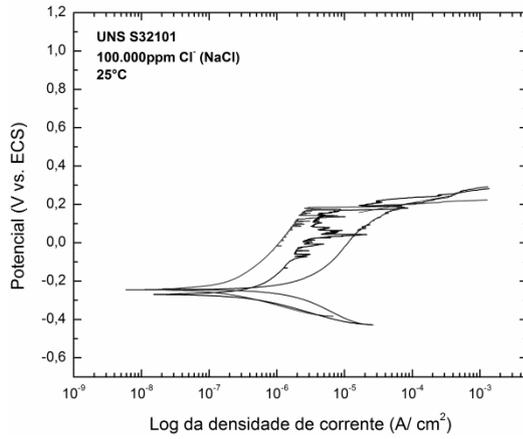
Frestas. In: 11° COTEQ-Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Porto De Galinhas - Ipojuca - PE. Maio 2011

- [55] EGHBALI, F.; MOAYED, M.H.; DAVOODI, A.; EBRAHIMI, N. Critical Pitting Temperature (CPT) Assessment of 2205 Duplex Stainless Steel in 0.1 M NaCl at Various Molybdate Concentrations. **Corrosion Science**, 53 p. 513–522, 2011

APÊNDICE A

A.1 Gráficos em triplicata para o duplex UNS S32101





A.2 Gráficos em triplicata para o duplex UNS S31803

