LEANDRO SOUZA DOMINGUES

Estudo da eficiência de inibidores e da resistência à corrosão localizada da superliga Incoloy 800, utilizada no circuito secundário do gerador de vapor do tipo PWR, em meio simulador de frestas

São Paulo

2019

LEANDRO SOUZA DOMINGUES

Estudo da eficiência de inibidores e da resistência à corrosão localizada da superliga Incoloy 800, utilizada no circuito secundário do gerador de vapor do tipo PWR, em meio simulador de frestas

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Orientador:
Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo.

São Paulo

2019

LEANDRO SOUZA DOMINGUES

Estudo da eficiência de inibidores e da resistência à corrosão localizada da superliga Incoloy 800, utilizada no circuito secundário do gerador de vapor do tipo PWR, em meio simulador de frestas

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

DOMINGUES, LEANDRO SOUZA

Estudo da eficiência de inibidores e da resistência à corrosão localizada da superliga Incoloy 800, utilizada no circuito secundário do gerador de vapor do tipo PWR, em meio simulador de frestas / L. S. DOMINGUES -- versão corr. -- São Paulo, 2019.
215 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.INCOLOY 800 2.GERADOR DE VAPOR 3.CORROSÃO POR PITE 4.CLORETO E TIOSSULFATO 5.ETANOLAMINA I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

À minha mãe
Maria Lucia de Souza Domingues

Aos meus grandes companheiros
Mike, Milu e Sonic

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Maria Lucia de Souza Domingues pelo apoio, incentivo e por sempre acreditar em mim.

Aos meus amigos do colégio Equipe pelas risadas e alegrias durante os nossos encontros.

Ao meu amigo Bruno Ribeiro de Mello por sempre me apoiar, estar disponível para os meus desabafos e sempre me alegar.

Aos meus amigos da Universidade Federal de São Paulo pelo incentivo, apoio e risadas durante os nossos encontros.

À Deborah Meniuk por sempre estar ao meu lado, ouvindo meus desabafos e me ajudando a melhorar a cada dia.

À Eliana Diniz Rodrigues e ao Artur Tufolo pelas conversas, apoio e conselhos durante essa trajetória.

À minha namorada Marina Passos Tufolo por sempre estar ao meu lado, acreditando em meu potencial e me ajudando a crescer. Mais do que tudo, agradeço por cada momento ao seu lado durante toda essa trajetória, sem eles nada disso seria possível.

Ao meu orientador Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo por sua orientação, dedicação, paciência, pelo apoio incondicional, sempre estar presente e acima de tudo acreditar em mim.

Ao Prof. Dr. Renato Altobelli Antunes não só por todo o auxílio com os ensaios de XPS, mas também por sempre estar disponível para me ajudar.

Aos colegas do Laboratório de Processo Eletroquímicos pela constante ajuda e conselhos durante todo esse projeto.

Aos técnicos Lívio da Silva e Rafael Maia pelo auxílio durante o projeto.

À Marinha do Brasil, especialmente à Renata Saito, pelo interesse no estudo e pelo suporte e auxílio durante o projeto.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo e à CAPES pela contribuição e o apoio financeiro que possibilitou esse projeto.

When we give ourselves permission to fail,
we, at the same time, give ourselves
permission to excel.

Eloise Ristad

RESUMO

A liga Incoloy 800 é usada em tubulações do gerador de vapor (GV) nos reatores de água pressurizada (PWR). Nestes, os tubos são suportados por placas. A literatura tem reportado a ocorrência de falhas por corrosão por frestas na região onde os tubos entram em contato com as placas de suporte, atribuída ao acúmulo conjunto de cloreto (Cl^-) e tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Para minimizar este problema inibidores de corrosão são adicionados à água de alimentação.

Apesar da corrosão por frestas ser o foco principal da literatura, os mecanismos por trás do efeito conjunto de ambos os íons agressivos sobre a resistência à corrosão localizada das superligas em conjunto com o efeito da presença de inibidores têm sido pouco abordados. Desse modo, o presente estudo utilizou técnicas eletroquímicas e de caracterização superficial para estudar o efeito da presença de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ em diferentes concentrações e da adição de 10^{-6}M do inibidor de corrosão etanolamina (ETA) sobre a resistência à corrosão por pite da superliga Incoloy 800 em meio 0,3M de Cl^- .

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) realizados no potencial de circuito aberto (OCP) mostraram que, para todas as condições utilizadas, a liga se mantém passiva, e que o comportamento melhora com a diminuição da razão $[\text{Cl}^-/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ e com o tempo de imersão. Para esta condição, as análises por XPS mostraram que a interação do Cl^- com a camada passiva é fraca quando este íon se encontra isolado no meio e que o tiosulfato apresenta condições para a redução sobre a película passiva do Incoloy 800, ambos os fatores podendo ser responsáveis pela melhora da resposta de impedância com o tempo de imersão. O ajuste dos diagramas de impedância com circuitos equivalentes (CEE) evidenciou a adsorção de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, indicando que este íon controla a resposta de impedância em altas frequências quando adicionado em concentrações equivalentes à concentração de cloretos.

Os ensaios de polarização anódica mostraram que o Incoloy 800 não é suscetível à corrosão localizada na presença apenas de tiosulfato, porém apresenta corrosão por pites em 0,3M de NaCl, exibindo, no entanto, propriedades de repassivação. Por sua vez, na solução contendo os dois ânions o comportamento eletroquímico é controlado pela razão $[\text{Cl}^-/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$. Assim para uma alta razão, a quebra da película se dá pela ação do cloreto com o tiosulfato atuando de modo a estabilizar os pites

metaestáveis, diminuindo o potencial de quebra e impedindo a repassivação do eletrodo. Por sua vez, para uma baixa razão, o oxiânion atua de modo inibitivo, impedindo o efeito prejudicial do Cl^- sobre a camada passiva. A caracterização por MEV mostrou que, sempre que ocorreu, a corrosão por pites teve início nas proximidades das partículas de segunda fase de TiN, e que a presença do tiosulfato aumenta a agressividade do ataque localizado, formando pites maiores e mais profundos, embora em menor número, provavelmente devido à formação de sulfetos metálicos nas regiões submetidas ao ataque localizado.

No OCP, a adição de 10^{-6}M de ETA ao meio contendo 0,3M de NaCl sem e com 0,075M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ provocou mudanças no potencial de corrosão e diminuiu o módulo de impedância da liga. As análises por XPS mostraram a adsorção da ETA à superfície do eletrodo e que este aumenta a adsorção do íon tiosulfato à superfície do eletrodo. Por sua vez, o ajuste dos diagramas de impedância com CEE indicou a ocorrência de processos controlados por difusão na camada passiva. Em concordância com os ensaios de impedância, as curvas de polarização anódica apresentaram maiores valores de corrente passiva na presença do inibidor. No que concerne à corrosão por pites, a adição de 10^{-6}M de ETA não inibiu a quebra da película protetora para a solução contendo apenas íons cloreto e impediu a repassivação, levando à formação de pites maiores e mais profundos. Porém na presença de Cl^- e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (em baixa concentração) houve inibição da quebra da película passiva, indicando um possível efeito sinérgico entre a amina e o oxiânion no sentido de dificultar a adsorção dos íons cloreto.

Palavras Chave: Incoloy 800. Gerador de Vapor. Corrosão por pite. Cloreto. Tiosulfato. Etanolamina.

ABSTRACT

Alloy 800 is used for tubing in the steam generator (SG) at Pressurized Water Reactors (PWR). These pipes are supported by plates. The literature reports the occurrence of crevice corrosion failures on the tubes in the regions where they are in contact to the supporting plates, which has been attributed to the accumulation of chloride (Cl^-) and thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). In order to minimize this problem, corrosion inhibitors are added to the feed water.

Despite crevice corrosion be the main focus of the literature, the mechanisms behind the joint effect of both aggressive ions on the localized corrosion resistance of superalloys in the presence of inhibitors have been scarcely investigated. Therefore, the present study used electrochemical and surface characterization techniques in order to study the effect of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ presence in different concentrations and the addition of 10^{-6}M of ethanolamine (ETA) corrosion inhibitor on the pitting corrosion resistance of Alloy 800 in 0.3M NaCl solution.

The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests performed at open circuit potential (OCP) showed, for all conditions applied, that the alloy maintains its passivity, which is enhanced as the $[\text{Cl}^-/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ ratio decreases as well as the immersion time. For this condition, the XPS analyses showed that Cl^- ions interact weakly with the passive layer when they are the sole aggressive species in the medium and that thiosulfate may be reduced on the passive film of Alloy 800, both factors may explain the improvement of impedance response with the immersion time. EIS diagrams fitting with electrical equivalent circuits (EEC) pointed to $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ adsorption at the alloy surface, and indicated that these ions may control the high frequency impedance response when added at concentrations equivalent to that of chloride ions.

Anodic polarization experiments showed that Alloy 800 is not susceptible to localized corrosion in the presence of only $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, but exhibits pitting corrosion in 0.3M NaCl, showing, although, repassivation properties. On the other hand, in the medium containing both anions the electrochemical behavior is controlled by $[\text{Cl}^-/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ ratio. Thus, for a high ratio, chlorides breakdown the film and thiosulfate stabilize the metastable pits, reducing the breakdown potential and preventing the repassivation of the electrode. However, for a low ratio, the oxyanion acts as inhibitors, preventing the detrimental effect of Cl^- on the passive layer. SEM characterization showed that,

whenever it occurred, pitting corrosion starts at TiN second phase particles, and that the presence of thiosulfate enhances the aggressiveness of the localized attack, forming larger and deeper pits, but in a lesser quantity, probably due to the formation of metallic sulphides in regions submitted to the localized attack.

On the OCP, the addition of 10^{-6}M of ETA to the medium containing 0.3M NaCl with and without 0.075M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ caused shifts on the corrosion potential and decreased the alloy impedance modulus. The XPS analyses showed the adsorption of ETA on the electrode surface and that it also enhances the thiosulfate adsorption. On the other hand, fitting of the EIS diagrams with EEC indicated the occurrence of diffusion-controlled processes within the passive layer. In agreement with the impedance experiments, the anodic polarization curves showed higher passive current values in the presence of inhibitor. With regard to pitting corrosion, the addition of 10^{-6}M of ETA did not inhibit the breakdown of the passive film in the solution containing only chloride ions and also prevented the repassivation process, leading to the formation of larger and deeper pits. However, in the presence of Cl^- and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (low concentration) the inhibition of the passive layer breakdown occurred, indicating a possible synergistic effect between the amine and the oxyanion in order to hindering the adsorption of chloride ions.

Keywords: Alloy 800. Steam Generator. Pitting corrosion. Chloride. Thiosulfate. Ethanolamine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reator do tipo BWR (Boiling Water Reactor).....	30
Figura 2 – Esquematização de gerador de vapor de uma planta nuclear do tipo PWR (Pressurized Water Reactor).....	32
Figura 3 – Tipos de estruturas das placas de suporte: a) Perfurada, sem orifícios de vazão; b) Perfurada, com orifícios de vazão; c) Trevo mandrilado; d) Trevo de quatro folhas mandrilado; e) Caixa de ovos.....	33
Figura 4 – Esquema de uma planta nuclear do tipo PWR.....	34
Figura 5 – Típica tubulação do gerador de vapor apresentando os depósitos formados pelas impurezas da água de alimentação.....	35
Figura 6 – Fórmula estrutural da Etanolamina.....	37
Figura 7 – Efeito da temperatura sobre a taxa de corrosão do aço carbono em dois diferentes meios com pH 9,5.....	37
Figura 8 – Curva de polarização potenciodinâmica teórica de um metal que apresenta comportamento ativo-passivo.....	41
Figura 9 – Curvas de polarização potenciodinâmicas do Incoloy 800 para diferentes concentrações de tiosulfato em meio a 0,5M de cloreto: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M (A); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-4}M (B); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-5}M (C); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-6}M (D).....	43
Figura 10 – Esquematização dos processos que ocorrem em um filme passivo.	45
Figura 11 – Esquematização do processo do XPS, mostrando a fotoionização do átomo pela ejeção de um elétron 1s.....	47
Figura 12 – Espectro de alta resolução do ferro na superliga Incoloy 800 após ensaio eletroquímico em solução de 0,6M de Cl^- e 0,075M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	48
Figura 13 – Esquematização da análise de XPS para obtenção do perfil de profundidade.....	49
Figura 14 – Perfil de profundidade do filme passivo do Incoloy 800 formado a -400mV vs. ECS em solução desaerada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M apresentando a composição química dos elementos de interesse.....	49
Figura 15 – Perfil de profundidade do filme passivo do Incoloy 800 formado a -400mV vs. ECS em solução desaerada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M apresentando as frações catiônicas dos elementos de liga.....	50

Figura 16 – Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciodinâmica e determinação do E_p	54
Figura 17 – Típico exemplo de uma curva potenciodinâmica cíclica.....	55
Figura 18 – Potenciais de pite para ligas Cr-Ni com diferentes concentrações de Cr em solução de 0,1M de NaCl à 25°C.....	58
Figura 19 – Potenciais de pite para a liga 15Cr-Fe em função do aumento da porcentagem de Ni na liga em solução de 0,1M de NaCl à 25°C.....	58
Figura 20 – Micrografia dos precipitados de TiN após o ensaio de polarização anódica na solução NaCl 0,5M + H ₂ S ₂ O ₄ 0,5M do Incoloy 800.....	59
Figura 21 – Curvas de polarização anódicas da liga Incoloy 800 em diferentes concentrações de cloreto.....	60
Figura 22 – Curvas de polarização anódicas do aço inoxidável UNS S32205 recozido em diferentes temperaturas na solução de 1M de NaCl.....	61
Figura 23 – Curvas de polarização potenciodinâmicas da superliga Incoloy 800 em diferentes temperaturas na solução de 0,075M de Na ₂ S ₂ O ₃ + 0,5M de Cl ⁻ ...	62
Figura 24 – Classificação dos tipos de inibidores de corrosão.....	62
Figura 25 – Curvas de polarização anódicas da liga 18Cr-8Ni em meio contendo 0,1M de NaCl e diferentes concentrações de Na ₂ SO ₄	63
Figura 26 – Curvas de polarização anódicas da superliga Inconel 690 para diferentes concentrações de etanolamina à 280°C.....	66
Figura 27 – Estrutura molecular do íon tiosulfato.....	67
Figura 28 – Diagrama potencial-pH S_{ads} -Ni.....	68
Figura 29 – Diagrama potencial-pH S_{ads} -Fe.....	69
Figura 30 – Diagrama potencial-pH S_{ads} -Cr.....	69
Figura 31 – Curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas da liga Inconel 690 na solução de 1% em massa de NaCl com adições de Na ₂ S ₂ O ₃	71
Figura 32 – Modelos de circuitos elétricos equivalentes propostos para ajustes dos diagramas de impedância em metais passivos: a) Modelo I; b) Modelo II; c) Modelo III; d) Modelo IV.....	73
Figura 33 – Modelo de circuito elétrico equivalente proposto para ajuste dos diagramas de impedância para o Inconel 600 na presença da etanolamina.....	77

Figura 34 – Modelo de circuito elétrico equivalente proposto para ajuste dos diagramas de impedância do Inconel 690 na presença da etanolamina.....	78
Figura 35 – Divisão da tubulação em diversos segmentos.....	81
Figura 36 – Divisão dos segmentos em 4 seções transversais.....	81
Figura 37 – Corpos de prova após o embutimento.....	82
Figura 38 – Esquematização do sistema para aplicação do revestimento cataforético.....	84
Figura 39 – Corpo de prova embutido para os ensaios eletroquímicos: a) Detalhe da amostra; b) Eletrodo de trabalho com haste para contato elétrico.....	85
Figura 40 – Célula eletroquímica para os ensaios sem ETA.....	87
Figura 41 – Célula eletroquímica para os ensaios com ETA.....	87
Figura 42 – Comportamento durante o tratamento potencioestático de redução da camada passiva.....	88
Figura 43 – Equipamento utilizado para os ensaios de polarização.....	89
Figura 44 – Equipamento utilizado para os ensaios de impedância.....	90
Figura 45 – Imagem por microscopia óptica da superliga Incoloy 800 após ataque eletrolítico em solução de 20% de HCl, evidenciando os precipitados superficiais.....	93
Figura 46 – Imagem de uma região selecionada após o ataque eletrolítico da superliga Incoloy 800.....	94
Figura 47 – Micrografias obtidas por MEV, elétrons secundários, da superfície da superliga Incoloy 800 apresentando precipitados com tamanhos médios da ordem de 4 - 6µm.....	95
Figura 48 – Precipitados na microestrutura da superliga Incoloy 800: a) Micrografia; b) Espectro por EDS.....	96
Figura 49 – Variação do potencial de circuito aberto da superliga Incoloy 800 para as soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M).....	97
Figura 50 – Variação do potencial de circuito aberto da superliga Incoloy 800 para as soluções 2 (NaCl 0,3M), 3 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M), 4 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-2}M), 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 6 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2M) e 7 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M).....	98

Figura 51 – Variação do potencial de circuito aberto da superliga Incoloy 800 para as soluções 2 (NaCl 0,3M), 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M), 8 (NaCl 0,3M + ETA 10 ⁻⁶ M) e 9 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M + ETA 10 ⁻⁶ M).....	100
Figura 52 – Curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas do Incoloy 800 para as soluções 1 (Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M). A ampliação representa detalhes da curva em meio contendo apenas cloreto.....	102
Figura 53 – Curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas do Incoloy 800 nas soluções 2 (NaCl 0,3M), 3 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M), 4 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻² M), 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M), 6 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,2M) e 7 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M).....	106
Figura 54 – Potenciais de quebra médios (Ep) em função da concentração de tiosulfato na presença de NaCl 0,3M.....	106
Figura 55 – Curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas do Incoloy 800 nas soluções 2 (NaCl 0,3M), 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M), 8 (NaCl 0,3M + ETA 10 ⁻⁶ M) e 9 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M + ETA 10 ⁻⁶ M).....	109
Figura 56 – Micrografias por microscopia óptica do Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 1 (Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M): a) Visão geral; b) Imagem de uma região selecionada.....	113
Figura 57 – Micrografias por microscopia óptica do Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 2 (NaCl 0,3M): a) Visão geral; b) Imagem de uma região selecionada com destaque no pite.....	113
Figura 58 – Micrografias por microscopia óptica do Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 3 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M): a) Imagem de uma região selecionada – quebra em baixo potencial; b) Destaque no ataque localizado – quebra em baixo potencial; c) Imagem de uma região selecionada – quebra em alto potencial; d) Destaque no ataque localizado – quebra em alto potencial.....	114
Figura 59 – Micrografias por microscopia óptica do Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 4 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻² M): a) Imagem de uma região selecionada; b) Destaque no ataque localizado.....	114

Figura 60 – Micrografias por microscopia óptica do Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M): a) Imagem de uma região selecionada; b) Destaque no ataque localizado.....	115
Figura 61 – Micrografias por microscopia óptica do Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 6 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,2M): a) Visão geral; b) Imagem de uma região selecionada.....	115
Figura 62 – Micrografias por microscopia óptica do Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 7 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M): a) Visão geral; b) Imagem de uma região selecionada.....	115
Figura 63 – Micrografias por microscopia óptica do Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 8 (NaCl 0,3M + ETA 10 ⁻⁶ M): a) Imagem de uma região selecionada; b) Destaque no ataque localizado.....	116
Figura 64 – Micrografias por microscopia óptica do Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 9 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M + ETA 10 ⁻⁶ M): a) Visão geral; b) Imagem de uma região selecionada.....	116
Figura 65 – Micrografias obtidas por MEV, elétrons secundários, mostrando a morfologia dos pites formados na superliga Incoloy 800 após ensaios de polarização anódica na solução 2 (NaCl 0,3M).....	118
Figura 66 – Micrografia obtida por MEV, elétrons secundários, mostrando a morfologia dos pites formados na superliga Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M).....	118
Figura 67 – Espectro de EDS obtido da região apresentada na Figura 66 da amostra de Incoloy 800 polarizada na solução 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M).....	120
Figura 68 – Regiões selecionadas para obtenção do espectro de EDS da amostra de Incoloy 800 polarizada na solução 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M).....	120
Figura 69 – Micrografias obtidas por MEV, elétrons secundários, do Incoloy 800 polarizado anodicamente na solução 2 (NaCl 0,3M): a) Vista geral; b) Detalhe de um precipitado. A polarização foi interrompida quando ocorreu aumento brusco da corrente.....	122

Figura 70 – Detalhe de um precipitado do Incoloy 800 polarizado anodicamente na solução 2 (NaCl 0,3M) e com interrupção do experimento quando houve aumento brusco da corrente: a) Detalhe do precipitado; b) Espectro de EDS realizado na região atacada.....	122
Figura 71 – Micrografias obtidas por MEV, elétrons secundários, do Incoloy 800 polarizado anodicamente na solução 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M): a) Vista geral; b) Detalhe de dois precipitados. A polarização foi interrompida quando ocorreu aumento brusco da corrente.....	123
Figura 72 – Detalhe de um precipitado do Incoloy 800 polarizado anodicamente na solução 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M) e com interrupção do experimento quando houve aumento brusco da corrente: a) Detalhe do precipitado; b) Espectro de EDS realizado na região atacada.....	123
Figura 73 – Diagramas de Nyquist para a superliga Incoloy 800 nas soluções: 1 (Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M).....	124
Figura 74 – Diagramas de Bode para a superliga Incoloy 800 nas soluções: 1 (Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M).....	125
Figura 75 – Diagramas de Nyquist para a superliga Incoloy 800 nas soluções: 2 (NaCl 0,3M), 3 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M), 4 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻² M), 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M), 6 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,2M) e 7 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M).....	127
Figura 76 – Diagramas de Bode para a superliga Incoloy 800 nas soluções: 2 (NaCl 0,3M), 3 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M), 4 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻² M), 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M), 6 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,2M) e 7 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M).....	127
Figura 77 – Diagramas de Nyquist para a superliga Incoloy 800 nas soluções: 2 (NaCl 0,3M), 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M), 8 (NaCl 0,3M + ETA 10 ⁻⁶ M) e 9 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M+ ETA 10 ⁻⁶ M).....	129
Figura 78 – Diagramas de Bode para a superliga Incoloy 800 nas soluções: 2 (NaCl 0,3M), 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M), 8 (NaCl 0,3M + ETA 10 ⁻⁶ M) e 9 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M+ ETA 10 ⁻⁶ M).....	129
Figura 79 – Diagramas de Nyquist para a superliga Incoloy 800 ao longo do tempo: a) solução 1 (Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M); b) solução 2 (NaCl 0,3M); c) solução 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M).....	131

Figura 80 – Diagramas de Bode para a superliga Incoloy 800 ao longo do tempo: a) solução 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); b) solução 2 (NaCl 0,3M); c) solução 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M).....	132
Figura 81 – Comparação dos diagramas de Nyquist para a superliga Incoloy 800 ao longo do tempo nas soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M): a) 2h; b) 4h; c) 6h; d) 8h; e) 10h; f) 12h.....	133
Figura 82 – Comparação dos diagramas de Bode para a superliga Incoloy 800 ao longo do tempo nas soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M): a) 2h; b) 4h; c) 6h; d) 8h; e) 10h; f) 12h.....	134
Figura 83 – Comparação dos OCP medidos entre os ensaios EIS ao longo do tempo para as soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M).....	135
Figura 84 – Espectros de alta resolução da liga Incoloy 800: a) Cr2p; b) Fe2p; c) Ni2p; d) O1s.....	136
Figura 85 – Espectros de alta resolução para as amostras imersas durante 1h: a) S2p – Amostra 1 (Solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); b) S2p - Amostra 2 (Solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M); c) Cl2p – Amostra 4 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); d) S2p – Amostra 4 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); e) Cl2p – Amostra 5 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M); f) S2p – Amostra 5 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M).....	139
Figura 86 – Espectros de alta resolução para as amostras imersas durante 1h em presença da ETA: a) Cl2p – Amostra 6 (Solução NaCl 0,3M + ETA 10^{-6}M); b) N1s - Amostra 6 (Solução NaCl 0,3M + ETA 10^{-6}M); c) C1s – Amostra 6 (Solução NaCl 0,3M + ETA 10^{-6}M); d) Cl2p – Amostra 7 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M + ETA 10^{-6}M); e) S2p – Amostra 7 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M + ETA 10^{-6}M); f) N1s – Amostra 7 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M + ETA 10^{-6}M); g) C1s – Amostra 7 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M + ETA 10^{-6}M).....	144
Figura 87 – Espectros de alta resolução para as amostras submetidas ao ensaio de polarização: a) Cl2p – Amostra 8 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); b) S2p - Amostra 8 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); c) Cl2p – Amostra 9 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M); d) S2p – Amostra 9 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M).....	149

Figura 88 – Frações catiônicas do Fe, Ni e Cr da superliga Incoloy 800 não ensaiada.....	153
Figura 89 – Frações catiônicas do Fe, Ni e Cr para as amostras do Incoloy 800 imersas durante 1h nos diferentes meios: a) Cr/(Fe+Ni+Cr); b) Fe/(Fe+Ni+Cr); c) Ni/(Fe+Ni+Cr).....	154
Figura 90 – Diagrama de equilíbrio potencial-pH S-H ₂ O.....	163
Figura 91 – Diagramas de Bode com os resultados experimentais em comparação com o ajuste com CEE: a) Solução 1 (Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M); b) Solução 2 (NaCl 0,3M); c) solução 3 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M); d) solução 4 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻² M); e) solução 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M); f) solução 6 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,2M); g) solução 7 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M).....	174
Figura 92 – Modelos CEE adotados para ajuste dos diagramas de impedância: a) Solução 8 (NaCl 0,3M + ETA 10 ⁻⁶ M); b) Solução 9 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M + ETA 10 ⁻⁶ M).....	179
Figura 93 – Diagramas de Bode com os resultados experimentais em comparação com o ajuste com CEE da Figura 92: a) Solução 8 (NaCl 0,3M + ETA 10 ⁻⁶ M); b) Solução 9 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M + ETA 10 ⁻⁶ M).....	180
Figura A1 – Espectros de alta resolução do Fe2p para as amostras imersas durante 1h: a) Amostra 1 (Solução Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M); b) Amostra 2 (Solução Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M); c) Amostra 3 (Solução NaCl 0,3M); d) Amostra 4 (Solução NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M); e) Amostra 5 (Solução NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M).....	205
Figura A2 – Espectros de alta resolução do Cr2p para as amostras imersas durante 1h: a) Amostra 1 (Solução Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M); b) S2p - Amostra 2 (Solução Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M); c) Amostra 3 (Solução NaCl 0,3M); d) Amostra 4 (Solução NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M); e) Amostra 5 (Solução NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M).....	206
Figura A3 – Espectros de alta resolução do Ni2p para as amostras imersas durante 1h: a) Amostra 1 (Solução Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M); b) Amostra 2 (Solução Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M); c) Amostra 3 (Solução NaCl 0,3M); d) Amostra 4 (Solução NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M); e) Amostra 5 (Solução NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M).....	208

Figura A4 – Espectros de alta resolução do O1s para as amostras imersas durante 1h: a) Amostra 1 (Solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); b) Amostra 2 (Solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M); c) Amostra 3 (Solução NaCl 0,3M); d) Amostra 4 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); e) Amostra 5 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M).....	209
Figura A5 – Espectros de alta resolução do Fe2p para as amostras imersas durante 1h: a) Amostra 6 (Solução NaCl 0,3M + $\text{ETA } 10^{-6}$); b) Amostra 7 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M + $\text{ETA } 10^{-6}$ M).....	210
Figura A6 – Espectros de alta resolução do Cr2p para as amostras imersas durante 1h: a) Amostra 6 (Solução NaCl 0,3M + $\text{ETA } 10^{-6}$); b) Amostra 7 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M + $\text{ETA } 10^{-6}$ M).....	211
Figura A7 – Espectros de alta resolução do Ni2p para as amostras imersas durante 1h: a) Amostra 6 (Solução NaCl 0,3M + $\text{ETA } 10^{-6}$); b) Amostra 7 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M + $\text{ETA } 10^{-6}$ M).....	211
Figura A8 – Espectros de alta resolução do O1s para as amostras imersas durante 1h: a) Amostra 6 (Solução NaCl 0,3M + $\text{ETA } 10^{-6}$); b) Amostra 7 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M + $\text{ETA } 10^{-6}$ M).....	212
Figura A9 – Espectros de alta resolução do Fe2p para as amostras polarizadas anodicamente: a) Amostra 8 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); b) Amostra 9 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M).....	213
Figura A10 – Espectros de alta resolução do Cr2p para as amostras polarizadas anodicamente: a) Amostra 8 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); b) Amostra 9 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M).....	213
Figura A11 – Espectro de alta resolução do Ni2p da amostra 8 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), polarizada anodicamente.....	214
Figura A12 – Espectros de alta resolução do O1s para as amostras polarizadas anodicamente: a) Amostra 8 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); b) Amostra 9 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M).....	214

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos da água do circuito secundário adotados pela Marinha do Brasil.....	35
Tabela 2 – Influência dos elementos de liga sobre o potencial de pite dos aços inoxidáveis em meio a íon Cl^- à temperatura ambiente.....	57
Tabela 3 – Composição química da liga estudada (porcentagem em massa).....	80
Tabela 4 – Parâmetros do embutimento.....	82
Tabela 5 – Parâmetros do procedimento de eletrodeposição.....	84
Tabela 6 – Soluções utilizadas para os ensaios eletroquímicos.....	85
Tabela 7 – Amostras submetidas ao tempo de imersão de 1 hora.....	91
Tabela 8 – Amostras submetidas ao ensaio de polarização.....	91
Tabela 9 – Amostras submetidas nas diferentes condições para obtenção do perfil de profundidade.....	92
Tabela 10 – Semiquantificações do espectro da Figura 48.....	96
Tabela 11 – Médias e desvios padrões dos potenciais de circuito aberto do Incoloy 800 após uma hora de imersão nos diferentes meios estudados.....	101
Tabela 12 – Médias e desvios padrões dos potenciais de pite (E_p) do Incoloy 800 dos ensaios realizados.....	111
Tabela 13 – Resultados semiquantitativos (%massa) das diferentes regiões indicadas na Figura 68 e suas respectivas razões Fe/Cr e Ni/Cr. Como referência, as razões Fe/Cr e Ni/Cr da liga não ensaiada (virgem) também são apresentadas.....	121
Tabela 14 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução apresentados na Figura 84.....	137
Tabela 15 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução apresentados na Figura 85.....	140
Tabela 16 – Porcentagens atômicas dos espectros de alta resolução do Cr2p, Fe2p, Ni2p e O1s após uma hora de imersão em diferentes soluções.....	142
Tabela 17 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução apresentados na Figura 86.....	145
Tabela 18 – Porcentagens atômicas dos espectros de alta resolução do Cr2p, Fe2p, Ni2p e O1s nas soluções contendo ETA.....	147

Tabela 19 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução presentes na Figura 87.....	149
Tabela 20 – Porcentagens atômicas dos espectros de alta resolução do Cr2p, Fe2p, Ni2p e O1s após ensaios de polarização.....	151
Tabela 21 – Resultados dos ajustes dos diagramas de impedância com o CEE da Figura 32(a) para as soluções 1 (Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M); 2 (NaCl 0,3M); 3 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M); 4 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻² M); 5 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M); 6 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,2M).....	175
Tabela 22 – Resultados dos ajustes dos diagramas de impedância com o CEE da Figura 32(d) para a solução 7 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M).....	176
Tabela 23 – Resultados dos ajustes dos diagramas de impedância com o CEE utilizando o modelo da Figura 92(a) para a solução 8 (NaCl 0,3M+ETA 10 ⁻⁶ M)..	180
Tabela 24 – Resultados dos ajustes dos diagramas de impedância com o CEE utilizando o modelo da Figura 92(b) para a solução 9 (NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M + ETA 10 ⁻⁶ M).....	181
Tabela A1 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do Fe2p da Figura A1.....	206
Tabela A2 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do Cr2p da Figura A2.....	207
Tabela A3 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do Ni2p da Figura A3.....	208
Tabela A4 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do O1s da Figura A4.....	209
Tabela A5 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do Fe2p da Figura A5.....	210
Tabela A6 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do Cr2p da Figura A6.....	211
Tabela A7 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do Ni2p da Figura A7.....	211
Tabela A8 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do O1s da Figura A8.....	212
Tabela A9 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do Fe2p da Figura A9.....	213

Tabela A10 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do Cr2p da Figura A10.....	214
Tabela A11 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do Ni2p da Figura A11.....	214
Tabela A12 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do O1s da Figura A12.....	215

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	27
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	30
2.1	USINAS NUCLEARES.....	30
2.1.1	Usina nuclear do tipo PWR.....	33
2.1.1.1	Tratamento da água da alimentação do circuito secundário.....	35
2.2	SUPERLIGAS.....	38
2.3	ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO DO FILME PASSIVO NAS SUPERLIGAS.....	41
2.3.1	Passivação.....	41
2.3.2	Técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	46
2.4	COROSSÃO NAS LIGAS PASSIVAS.....	53
2.4.1	Curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas como método de estudo da corrosão por pite.....	53
2.4.2	Fatores que influenciam na corrosão por pite.....	56
2.4.2.1	O efeito do íon tiosulfato em conjunto com íon cloreto sobre a corrosão por pite.....	66
2.4.3	Estudo da corrosão das superligas através da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	72
2.4.3.1	Estudo da eficiência do inibidor de corrosão ETA através da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	77
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	80
3.1	MATERIAL PARA ESTUDO.....	80
3.2	PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA PARA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	80
3.2.1	Corte das amostras.....	80
3.2.2	Embutimento das amostras para caracterização microestrutural..	81
3.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	82
3.3.1	Lixamento, polimento e análise prévia das amostras.....	82
3.3.2	Ataque metalográfico.....	82
3.3.3	Microscopia óptica.....	83

3.3.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	83
3.4	PREPARO DOS ELETRODOS DE TRABALHO PARA OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	83
3.4.1	Recobrimento dos eletrodos de trabalho com pintura cataforética.....	83
3.4.2	Confecção dos eletrodos de trabalho.....	84
3.5	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	85
3.5.1	Preparação das soluções eletrolíticas.....	85
3.5.2	Células eletroquímicas.....	86
3.5.3	Tratamento de redução da camada passiva.....	87
3.5.4	Ensaio de potencial de circuito aberto (OCP).....	88
3.5.5	Ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica.....	88
3.5.6	Análise das regiões preferenciais para início do processo corrosivo.....	89
3.5.7	Ensaio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	89
3.6	ANÁLISES DE XPS.....	90
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	93
4.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	93
4.2	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	97
4.2.1	Ensaio de potencial de circuito aberto (OCP).....	97
4.2.2	Curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas.....	102
4.2.3	Análise superficial após os ensaios de polarização.....	112
4.2.4	Identificação das regiões preferenciais para iniciação dos pites...	122
4.2.5	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	124
4.2.5.1	EIS nos diferentes meios.....	124
4.2.5.2	EIS ao longo do tempo.....	130
4.3.	ANÁLISE XPS.....	135
4.3.1	Espectros de alta resolução.....	135
4.3.1.1	Amostra não ensaiada.....	136
4.3.1.2	Amostras submetidas a 1h de imersão.....	138
4.3.1.3	Amostras polarizadas anodicamente.....	148
4.3.2	Perfis de profundidade.....	152
4.3.2.1	Amostra não ensaiada.....	152

4.3.2.2	Amostras submetidas a 1h de imersão.....	154
5	DISCUSSÃO.....	157
5.1	ENSAIOS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP).....	157
5.1.1	Efeito do íon tiosulfato ou do cloreto.....	157
5.1.2	Efeito do íon tiosulfato na presença do cloreto.....	158
5.1.2.1	Efeito da adição de diferentes concentrações de tiosulfato em meio contendo 0,3M de íons cloreto.....	160
5.1.3	Efeito do inibidor etanolamina (ETA).....	161
5.2	CURVAS DE POLARIZAÇÃO E ANÁLISE DE MEV APÓS ENSAIOS.....	162
5.2.1	Efeito do íon tiosulfato.....	162
5.2.2	Efeito do íon cloreto.....	164
5.2.3	Efeito dos íons cloreto e tiosulfato em conjunto.....	165
5.2.3.1	Efeito da adição de diferentes concentrações de tiosulfato em meio contendo 0,3M de íons cloreto.....	166
5.2.4	Efeito do inibidor etanolamina (ETA).....	169
5.3	ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS) E AJUSTE DOS DIAGRAMAS COM CIRCUITOS EQUIVALENTES (CEE).....	173
5.3.1	Ajuste dos diagramas com CEE.....	173
5.3.1.1	Soluções sem a presença do inibidor de corrosão.....	173
5.3.1.2	Solução com a presença de ETA.....	178
5.3.2	Comportamento de impedância na presença de tiosulfato ou cloreto.....	181
5.3.3	Efeito do íon tiosulfato na presença de cloreto.....	183
5.3.3.1	Efeito da adição de diferentes concentrações de tiosulfato em meio contendo 0,3M de íons cloreto.....	184
5.3.4	Efeito do inibidor etanolamina (ETA).....	185
5.3.5	EIS ao longo do tempo.....	186
6	CONCLUSÕES.....	188
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	190
	REFERÊNCIAS.....	191
	APÊNDICE A.....	205

1 INTRODUÇÃO

Os reatores de água pressurizada (*Pressurized Water Reactor* – PWR) abrangem uma das categorias de reatores de água leve (*Light-Water Moderated Reactors* – LWRs) (GLASSTONE e SESONSKE, 1991). Nesse tipo de sistema, a água, aquecida a partir das reações nucleares que ocorrem no núcleo do reator (sistema primário), é submetida a alta pressão de modo a mantê-la no estado líquido ao entrar nas tubulações do gerador de vapor (GV), também conhecido como sistema secundário (BONAVIGO e SALVE, 2011). Este último tem como função promover a formação de vapor através da troca térmica entre a água oriunda do sistema primário e a água proveniente de uma fonte natural (água de alimentação). O vapor produzido proporciona a rotação da turbina, acionando o motor e gerando energia elétrica. No Brasil, existem duas plantas nucleares do tipo PWR em operação, Angra I e Angra II.

Devido às condições agressivas do GV, os tubos dos trocadores de calor devem ser constituídos por ligas que apresentem excelentes propriedades mecânicas e anticorrosivas, especialmente em altas temperaturas. Ao longo dos anos, diversas ligas foram usadas como componentes das tubulações do GV, como por exemplo, os aços inoxidáveis 304 e 316, e as superligas Inconel 600, 690, e o Incoloy 800 (CATTANT, CRUSSET e FÉRON, 2008). Entretanto, durante o tempo de serviço das usinas, diversas falhas no gerador de vapor têm sido reportadas na literatura, especialmente durante o tempo de operação, onde o principal problema estaria relacionado às “placas de suporte” que sustentam as tubulações (ASM, 1987) (CATTANT, CRUSSET e FÉRON, 2008) (ZINKLE e WAS, 2013). Devido à geometria particular dessas estruturas de sustentação, frestas podem se formar entre os tubos e as placas de suportes, atuando como locais de acúmulo de espécies agressivas oriundas da água de alimentação, como íons cloretos e sulfatos (XIA, SONG *et al.*, 2013). É reportado na literatura que este último, sob condições específicas, pode ser reduzido a íons tiosulfato, auxiliando o cloreto na corrosão localizadas dos tubos e, conseqüentemente, promovendo a perfuração desses. Porém, estudos mais recentes (XIA, ZHU *et al.*, 2015) apontam para um possível efeito duplo promovido pelo tiosulfato, dependendo de sua concentração em relação ao cloreto no meio, bem como o potencial do sistema.

De modo a minimizar as perdas causadas pelos processos corrosivos dos tubos, o tratamento da água de alimentação é comumente realizado de modo a garantir baixa concentração de substâncias agressivas e de oxigênio dissolvido. Além disso, o acréscimo de inibidores de corrosão à água do GV também é realizado como medida adicional. A utilização da hidrazina (N_2H_4) como uma opção para o controle do oxigênio, adjunto da amônia (NH_3) para ajuste do pH, tem sido implementada ao longo dos anos (DEXLER, WEISS *et al.*, 2010). Porém, apesar dos efeitos positivos, muitos problemas inerentes à hidrazina, não apenas sua toxicidade, mas também à sua volatilidade e decomposição térmica devido às altas temperaturas do sistema (ODAR, 2004), fizeram com que novas alternativas tivessem que ser propostas. Um possível substituto é o inibidor de corrosão etanolamina (ETA). Essa espécie (C_2H_7NO) apresenta em sua estrutura uma amina primária ($-NH_2$) e um grupo hidroxila ($-OH$) ligados a cada um dos carbonos da molécula. O efeito inibitivo da ETA ocorre através da formação de um fino filme adsorvido sobre a superfície do metal, que atua tanto nas reações catódicas quanto anódicas (DARIVA e GALIO, 2014). Entretanto, sua eficiência está altamente atrelada à sua concentração no meio (WANG e WANG, 2015). Diversos estudos sobre a influência da ETA no comportamento frente à corrosão dos aços inoxidáveis, e superligas à base de níquel e ferro-níquel têm sido desenvolvidas ao longo dos anos (MANJANNA, RANGARAJAN *et al.*, 2002) (RHEE, JUNG e CHO, 2014) (WANG e WANG, 2015), demonstrando sua eficiência na melhoria da resistência à corrosão dessas ligas, especialmente em condições de temperatura similares às encontradas nos reatores nucleares. Entretanto, não existem investigações conduzidas para compreender a influência na utilização da ETA como inibidor de corrosão para o Incoloy 800 em meio a íons cloreto e cloreto adjunto de tiosulfato.

Com base no exposto acima, este trabalho tem como objetivo principal avaliar a resistência à corrosão localizada da liga Incoloy 800 em meio a íons cloreto e tiosulfato, bem como da influência de diferentes concentrações de tiosulfato, mantendo constante a concentração de cloreto, sobre o comportamento do Incoloy 800 frente a resistência à corrosão. Além disso, será também avaliada a influência da adição do inibidor de corrosão ETA sobre o comportamento eletroquímico do material, na presença de ambas as espécies agressivas.

Como objetivos específicos, este trabalho visa analisar o comportamento eletroquímico da liga Incoloy 800 nos meios de interesse através da utilização de

técnicas eletroquímicas, como a medição do potencial de circuito aberto (OCP), levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica cíclicas e realização de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), adjuntos da proposta de circuitos equivalentes para a representação física. Além disso, também serão investigados os locais preferenciais para início do processo corrosivo na liga de interesse. Como ferramentas adicionais, esse trabalho fará uso das análises de microscopia óptica (MO) e da microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterização tanto da liga não ensaiada, como dos produtos de corrosão formados e microestrutura após os ensaios. A análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) também será empregada para caracterização do filme passivo formado nas mais diversas condições, particularmente no que concerne ao estado químico das espécies presentes nas camadas mais superficiais da liga.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 USINAS NUCLEARES

O descobrimento e uso da energia nuclear se deram durante o século XX, quando a crise econômica dos combustíveis fósseis perpetuou a iniciativa para a procura de novas fontes alternativas de energia (FARIAS e SELLITO, 2011). Essa energia deriva das reações nucleares, sendo elas a fissão e a fusão nuclear. A primeira consiste em uma reação na qual o núcleo instável de uma partícula radioativa é subdividido pelo bombardeamento de nêutrons gerando assim energia e novas partículas. Em contrapartida, a fusão nuclear se dá pela junção de dois ou mais núcleos atômicos, formando um núcleo de maior número atômico em relação aos originais (FARIAS e SELLITO, 2011) (CERCONI, MELQUIADES e TOMINGA, 2009). De modo a ser possível o aproveitamento da energia proveniente dessas reações, as usinas nucleares foram desenvolvidas. Entretanto, até hoje, dos dois tipos de reações existentes, apenas a fissão nuclear é utilizada como fonte de energia, enquanto que o emprego da energia nuclear gerada pela fusão ainda está em fase experimental (CERCONI, MELQUIADES e TOMINGA, 2009).

As usinas nucleares consistem em instalações que transformam a energia proveniente das reações de fissão em energia elétrica. Na Figura 1 é apresentada uma esquematização de um dos tipos de usinas nucleares existentes.

Figura 1 - Reator do tipo BWR (Boiling Water Reactor)

Fonte: Modificado de (INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, 2005)

De um modo geral, a maioria das usinas é constituída pelos seguintes componentes:

- Núcleo do reator: local onde temos a ocorrência das reações de fissão controladas. Para tal fim, utilizam-se como combustíveis os materiais radioativos, como é o caso do urânio e seus isótopos (235, 238 e 233), do plutônio-239 e do tório-232. Através do processo de fissão gera-se uma grande quantidade de energia, que aquece a água presente no núcleo, que, por sua vez, é conduzida até o gerador de vapor. De forma a garantir uma total eficiência, bem como uma total segurança dentro do núcleo, uma série de elementos se veem presentes, como as barras de controle, que são barras constituídas geralmente de ligas de prata, cádmio e índio, cujo objetivo é a absorção dos nêutrons, o que permite o controle das reações de fissão bem como a própria potência térmica dentro do reator. Além dessas barras, é possível controlar as reações com o auxílio de moderadores, que são substâncias que possuem como propriedade a capacidade de absorção de nêutrons, reduzindo assim a energia cinética dos desses, além de minimizar a dispersão das partículas. Dentre os tipos de moderadores, é possível citar a água leve, água pesada (corresponde à água constituída pelo isótopo de hidrogênio denominado deutério, isótopo que possui não só um próton em seu núcleo, mas também um nêutron (BRYSON, 2005)) e o grafite. Como essas reações proporcionam uma grande quantidade de calor, comumente é necessário o uso de substâncias que possam captar essa energia excessiva para manter níveis seguros. Como exemplos desses componentes temos o gás hélio, dióxido de carbono, a própria água, dentre outros. Por fim, outro fator importante a ser considerado sobre as reações nucleares é a própria emissão da radiação que pode ser prejudicial. Para tanto, o núcleo do reator se encontra envolto por uma blindagem, estrutura cuja função é servir como barreira para as partículas radioativas (IPEN, 1999) (NUCTEC, 2000) (KALLMAN, 2005).

- Gerador de vapor (GV): local destinado à geração de vapor que tem como função rotacionar as hélices para possibilitar a produção da energia elétrica. Esse componente da usina é constituído por uma série de tubulações nas quais a região interna é dedicada à passagem da água aquecida e as regiões externas ficam em contato com a água retirada de uma fonte natural de modo que seja possível uma

troca térmica entre ambos os fluidos. A Figura 2 mostra um exemplo de um gerador de vapor de vapor.

Figura 2 - Esquematização do gerador de vapor de uma planta nuclear do tipo PWR (Pressurized Water Reactor)

Fonte: Modificado de (ASM, 1987)

Como é possível visualizar na Figura 2, a água proveniente do núcleo do reator entra pela parte inferior esquerda do gerador de vapor, sendo conduzida através das tubulações em forma de "U", saindo pela região inferior direita retornando assim para o núcleo. Por sua vez, a água de alimentação usada para a troca térmica adentra pela parte superior da estrutura. Devido às altas temperaturas dentro do gerador de vapor, podendo chegar a 330°C no caso de uma usina PWR, as tubulações do gerador de vapor são constituídas de ligas que possam suportar essas condições agressivas, como é o caso das superligas, sendo comumente usadas as ligas Incoloy 800, Inconel 600 e Inconel 690 (CATTANT, CRUSSET e FÉRON, 2008) (ZINKLE e WAS, 2013). De modo a sustentar essas tubulações na posição vertical, estruturas denominadas placas de suporte são utilizadas. A Figura 3 apresenta os diferentes tipos de placas de suportes desenvolvidas ao longo dos anos, sendo a letra "e" usada nos dias de hoje (ASM, 2003).

Figura 3 - Tipos de estruturas das placas de suporte: a) Perfurada, sem orifícios de vazão; b) Perfurada, com orifícios de vazão; c) Trevo mandrilado; d) Trevo de quatro folhas mandrilado; e) Caixa de ovos

Fonte: Modificado de (ASM, 2003)

2.1.1. Usina nuclear do tipo PWR

Existem diversos designs de reatores nucleares atualmente. Estes podem ser divididos em grupos levando em consideração o método de resfriamento do núcleo e o moderador utilizado. Dentre os grupos, temos os reatores que utilizam a água pesada para resfriamento e como moderador, como é o caso do reator canadense conhecido como *CANDU*. Existem aqueles que utilizam apenas água para esses dois fins, reatores do tipo BWR, que são caracterizados por não terem um gerador de vapor, e nos quais a água usada no núcleo é convertida em vapor por processo de vaporização, que por sua vez gira a turbina. Já o PWR, ao contrário do anterior, possui um gerador de vapor e a água proveniente do núcleo não vaporiza devido às altas pressões impostas por um pressurizador, garantindo assim que ela se mantenha no estado líquido durante todo o processo (KALLMAN, 2005). As usinas do tipo PWR são uma das mais utilizadas atualmente, sendo que as duas usinas nucleares em funcionamento no Brasil, Angra I e Angra II são desse tipo. Uma esquematização desse tipo de reator é apresentada na Figura 4.

Figura 4 - Esquema de uma planta nuclear do tipo PWR

Fonte: Modificado de (WIKIPEDIA, 2016)

As usinas PWR podem ser divididas em duas partes denominadas circuitos primário e secundário: o circuito primário corresponde ao núcleo do reator e o circuito secundário ao gerador de vapor (GV).

Ao longo do desenvolvimento e uso dessas usinas, diversas falhas envolvendo o GV foram reportadas na literatura. Grande parte delas corresponde a processos corrosivos envolvendo as tubulações responsáveis pela troca térmica e formação do vapor e as placas que as sustentam (ODAR, 2004). Em função da geometria característica de tais placas (Figura 3), é possível a formação de uma condição semelhante a uma fresta onde pode ocorrer o acúmulo de impurezas provenientes da água de alimentação do gerador como, por exemplo, íons sódio, potássio, cloreto, sulfato, dentre outros. Essas espécies formam depósitos porosos (conhecidos como “lama”) nas regiões de contato entre as estruturas, conforme apresentado na Figura 5. Estes, ao atingirem determinadas concentrações, podem promover condições para o início do processo de corrosão localizada nas tubulações (ASM, 2003) (XIA, ZHU *et al.*, 2014). As principais consequências destes processos são: a perfuração dos tubos (ASM, 2003), contaminando a água do circuito com espécies agressivas, e a formação de produtos de corrosão, cujos depósitos têm sido identificados como a principal causa da diminuição de transferência de calor nas plantas PWR. Tem sido reportado que devido a esses produtos, a potência de saída pode atingir valores até 80% menores que a potência total (ODAR, 2004).

Figura 5 - Típica tubulação do gerador de vapor apresentando os depósitos formados pelas impurezas da água de alimentação

Fonte: Modificado de (ASM, 1987)

2.1.1.1 Tratamento da água de alimentação do circuito secundário

De modo a minimizar as perdas causadas pelos processos corrosivos envolvendo as tubulações do GV, o tratamento da água de alimentação é comumente realizado de modo a garantir uma baixa concentração de substâncias agressivas. Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros físico-químicos para o controle da água do Circuito Secundário adotados pela Marinha do Brasil.

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos da água do circuito secundário adotados pela Marinha do Brasil

Parâmetro	Água de alimentação
pH	8,8 a 9,2
Condutividade total	$\leq 4\mu\text{S/cm}$
Oxigênio dissolvido	$\leq 5\text{ppb}$
Ferro	$\leq 10\text{ppm}$
Cobre	$\leq 5\text{ppm}$
Sulfato	$\leq 5\text{ppb}$
Fluoreto	$\leq 1\text{ppb}$

Fonte: Marinha do Brasil

Como pode ser observado, um dos parâmetros que é controlado é a quantidade de oxigênio dissolvido na água de alimentação, devendo ser inferior a 5ppb por ser um oxidante por excelência (ABRACO, 2010). Devido à formação dos depósitos porosos na região de contato entre as estruturas, o eletrólito presente em

seu interior não é renovado, criando assim um local similar a uma célula oclusa. Outro parâmetro importante que deve ser controlado, é o pH, devendo ser mantido elevado de modo a desacelerar os efeitos dos processos corrosivos, que são intensificados por meios ácidos (ODAR, 2004). Sendo assim, um dos métodos desenvolvidos para o controle desses dois parâmetros foi o uso das substâncias voláteis hidrazina (N_2H_4) para controle do oxigênio, junto com a amônia (NH_3) para ajuste do pH (DEXLER, WEISS *et al.*, 2010).

A hidrazina é um composto inorgânico conhecido por ser um sequestrante de oxigênio, diminuindo assim a quantidade de gás presente na solução através da reação 1:

Apesar do seu efeito positivo, existem grandes problemas inerentes ao uso dessa substância que se referem não apenas à sua toxicidade, mas também à sua volatilidade e decomposição térmica devido às altas temperaturas da água proveniente do circuito primário, que é catalisada pela presença dos depósitos. Ou seja, à medida que a concentração desses depósitos aumenta, o efeito de decomposição térmica se acentua, diminuindo a quantidade de hidrazina presente na água de alimentação, reduzindo assim a sua eficiência ao longo do tempo (ODAR, 2004) (KURITA, 2015). Embora novas alternativas tenham sido propostas na literatura, como a substituição do composto pela espécie 1-amino-4-metilpiperazina, a qual se demonstrou um eficiente sequestrante de oxigênio (TAKAHASHI, KEMPEN *et al.*, 2006), as usinas do tipo *CANDU* ainda fazem uso da hidrazina (NARAIN e RIZNIC, 2017).

Com relação à amônia, ela foi amplamente empregada no tratamento da água de alimentação junto com tubulações de cobre e suas ligas no circuito secundário. Porém com o passar do tempo foi observado que os tubos apresentaram falhas provenientes do condensado formado em presença dessa substância, cujo ataque era mais acentuado à medida que a concentração de oxigênio aumentava no meio em questão (NACE, 1986) (EPRI, 1999). Uma das medidas corretivas para os problemas ocasionados pela amônia foi a sua substituição por outra substância que promovesse os mesmos resultados. Implementou-se então a etanolamina (ETA), que, devido à sua maior alcalinidade se comparada a outros tipos de amina,

necessita de uma menor concentração na água de tratamento (GALT e CARIS, 2002) (NORDMANN, 2012). Esse composto, de formulação C_2H_7NO , é caracterizado por ser um inibidor de corrosão, substância que, ao ser adicionada em pequenas concentrações ao meio agressivo, promove uma diminuição significativa da taxa de corrosão dos materiais (ROBERGE, 2000). Na estrutura molecular da ETA, temos um grupo de amina primária em uma das extremidades e na outra um grupo hidroxila, conforme apresentado na Figura 6. Estes dois agrupamentos são conhecidos por suas propriedades inibidoras de corrosão.

Figura 6 - Fórmula estrutural da Etanolamina

Fonte: Próprio autor

Através do trabalho realizado por Rhee, Jung e Cho (2014), é possível constatar que o uso da etanolamina promoveu uma redução na taxa de corrosão de corpos de prova de aço carbono ensaiados quando comparados com a amônia em toda a faixa de temperatura estudada, cujo máximo foi de $250^{\circ}C$, conforme apresentado na Figura 7. Estes resultados corroboram com a sua implementação no circuito secundário do reator PWR para controle da corrosão.

Figura 7 - Efeito da temperatura sobre a taxa de corrosão do aço carbono em dois diferentes meios com pH 9,5

Fonte: Modificado de (RHEE, JUNG e CHO, 2014)

2.2 SUPERLIGAS

As condições particulares de temperatura no gerador de vapor das usinas nucleares requerem o uso de materiais resistentes a altas temperaturas. Estes devem ter a capacidade não só de manterem suas propriedades mecânicas quando solicitados a altas temperaturas de trabalho durante longos períodos de tempo, mas também apresentarem excelente resistência à corrosão em meios fortemente agressivos, evitando falhas, já que os níveis de segurança exigidos em aplicações nucleares são extremamente elevados (REED, 2006). Dentro dessa categoria de materiais temos aqueles que serão abordados nesse trabalho, ou seja, as chamadas *superligas*, que são ligas especiais que combinam alta resistência mecânica e à corrosão em temperaturas superiores às suportadas por outros tipos de ligas comerciais (REED, 2006) (CHARRE, 1997).

O desenvolvimento das superligas se deu a partir da necessidade de materiais para aplicações aeronáuticas (confeção das turbinas a gás) durante a segunda guerra mundial (DONACHIE e DONACHIE, 2002). Essas ligas surgiram como “variações” dos próprios aços inoxidáveis que já eram aplicados nessa época, porém não apresentavam resistência suficiente para se adequarem às altas temperaturas das turbinas sem apresentarem falhas (DONACHIE e DONACHIE, 2002). Desde então, as superligas passaram a ser amplamente empregadas nos setores aeroespacial, na confecção de turbinas e foguetes, e na área nuclear, especificamente nas tubulações do gerador de vapor das usinas nucleares como é o caso das usinas do tipo PWR. Nestes setores a resistência à fluência, à fadiga térmica e mecânica, e a estabilidade dimensional da liga, bem como sua resistência à corrosão, não só a temperatura ambiente, mas também em altas temperaturas, são propriedades de extrema importância (REED, 2006) (SILVA e MEI, 2010) (CATTANT, CRUSSET e FÉRON, 2008).

As superligas podem se dividir em três categorias em função dos elementos base utilizados em suas composições químicas: as ligas à base apenas de níquel, de ferro e níquel, e aquelas à base de cobalto. Um fator em comum entre essas categorias é a presença de uma matriz austenítica, denominada fase gama (γ) envolta por fases secundárias. Estas podem ser carbonetos, nitretos ou mesmo estruturas cristalinas do tipo A_3B , denominadas gama primária (γ'), que possuem uma rede similar à CFC (cúbica de face centrada), características das estruturas

austeníticas (SILVA e MEI, 2010). Um dos motivos da necessidade desses materiais possuírem uma fase austenítica reside não só na capacidade desta em manter suas propriedades em uma ampla faixa de temperatura, algo que outras fases são incapazes, como é o caso das estruturas cristalinas do tipo CCC (cúbica de corpo centrado), mas também de serem capazes de controlar a precipitação de compostos intermetálicos (SIMS e HAGEL, 1972). A seguir serão abordadas as três categorias das superligas apresentadas acima.

- Superligas à base de ferro e níquel: família das superligas originadas a partir dos aços inoxidáveis austeníticos, onde os elementos base são o ferro, como fator de custo, e o níquel. Nelas, este último elemento é adicionado em quantidade suficiente de modo a garantir a estabilidade da fase austenítica mesmo à temperatura ambiente, ainda que considerando o elevado teor de cromo (elemento estabilizador da fase ferrítica) necessário para formar a película passiva e garantir a resistência à corrosão (SILVA e MEI, 2010) (MARCUS e OUDAR, 1995). Como exemplo dessa superliga tem-se o *Incoloy 800*, também conhecida como *Alloy 800* ou *UNS N08800*, introduzido no mercado na década de 50, época na qual se necessitava de materiais que resistissem à corrosão a altas temperaturas, porém que possuísem uma quantidade relativamente baixa de níquel em sua composição química em função deste ser considerado como um metal estratégico, e que passou a ser amplamente empregado nas áreas petroquímicas, aeroespaciais e nuclear (SPECIAL METALS, 2004). De modo a garantir a eficácia do cromo como elemento protetor, é necessário que o teor de carbono presente na liga seja baixo, de modo a evitar a sensitização, fenômeno no qual o carbono presente no metal reage com o cromo formando carbonetos (Cr_{23}C_6), que precipitam nos contornos de grãos (regiões de maior energia se comparado à matriz em função da descontinuidade cristalográfica da microestrutura e pelo acúmulo de impurezas), gerando uma região empobrecida em cromo em seu arredor, deixando o local suscetível à corrosão. Como forma suplementar de evitar a sensitização também são adicionados os elementos estabilizadores de carbono, os quais possuem maior afinidade pelo carbono que o cromo, como é o caso do titânio, e que está presente em pequenas quantidades no *Incoloy 800* (SILVA e MEI, 2010) (MARCUS e OUDAR, 1995) (CALLISTER, 2014). Entretanto, um dos problemas da presença de titânio no material se dá por sua afinidade pelo nitrogênio que está presente durante o

processo de fabricação da liga, tendo como consequência a formação de nitretos que precipitam na matriz austenítica, gerando locais preferenciais para início do processo corrosivo, conforme abordado na literatura com o trabalho realizado por Dutta, Purandare *et al.* (2004).

- Superligas à base de níquel: diferente da liga anterior, o elemento base é unicamente o níquel, onde o cromo também está presente como elemento de liga para promover maior resistência à corrosão. Como exemplo dessa superliga tem-se o *Inconel 690*, também conhecido como *Alloy 690* ou *UNS N06690*, cuja resistência à corrosão em meios contendo enxofre fez com que fosse amplamente usado no setor petroquímico, como componente de fornos, incineradores, dentre outros (SPECIAL METALS, 2004). Na área nuclear, o Inconel 690 passou a ser usado nas tubulações do circuito secundário do gerador de vapor como substituto da liga Inconel 600 devido à sua maior resistência à corrosão sob tensão se comparada à sua antecessora (SILVA e MEI, 2010) (ASM, 1993) (CATTANT, CRUSSET e FÉRON, 2008).

- Superligas à base de cobalto: O elemento base dessa categoria de superligas é unicamente o cobalto. Assim como nas ligas à base de níquel e ferro-níquel, o cromo está presente com o intuito de promover maior resistência à corrosão. Conforme abordado na literatura (SIMS, STOLOFF e HAGEL, 1987), o cobalto apresenta uma estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta (HC). De modo a suprimir tal fase, elementos de liga como ferro ou níquel são comumente adicionados em porcentagens superiores a 20% em massa (SIMS, STOLOFF e HAGEL, 1987), promovendo a estabilização da estrutura CFC em uma ampla faixa de temperatura. Como exemplo dessa superliga tem-se a liga *X-40*, comumente aplicada como material para as paletas das turbinas a gás, devido a sua resistência mecânica e à corrosão em altas temperaturas (DONACHIE e DONACHIE, 2002) (SIMS, STOLOFF e HAGEL, 1987).

2.3 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO DO FILME PASSIVO NAS SUPERLIGAS

2.3.1 Passivação

Conforme apresentado acima no item 2.2, as superligas são caracterizadas por serem passivas mesmo em temperaturas elevadas e ambientes fortemente agressivos. A passivação é um fenômeno no qual uma película protetora, geralmente um óxido, é formada sobre um metal ativo, fazendo com que este apresente uma baixa taxa de corrosão quando submetido a condições onde termodinamicamente ele deveria corroer fortemente (PADILHA, 2000) (SHREIR, JARMAN e BURSTEIN, 2000). Como exemplos de metais com tais características, podemos citar os elementos níquel, cromo, titânio e ferro (quando este se apresenta imerso em meios fortemente básicos, do contrário, seu óxido não agrega proteção ao metal) e suas respectivas ligas (KHATAK e RAJ, 2002). Vamos tomar como exemplo a curva de polarização potenciodinâmica teórica abaixo (Figura 8).

Figura 8 - Curva de polarização potenciodinâmica teórica de um metal que apresenta um comportamento ativo-passivo

Como pode ser observado na Figura 8, o metal possui um comportamento inicialmente ativo, caracterizado pelo aumento da densidade de corrente à medida

que o potencial é levado para valores mais positivos (anódicos). Porém, em um determinado potencial, ocorre uma queda súbita da corrente a um valor que permanece constante, mesmo com o contínuo aumento do potencial. Finalmente, em um determinado valor de potencial, a corrente volta a aumentar. A queda súbita da corrente apresentada na curva corresponde à formação da película passiva com características protetoras. O potencial na qual ela é formada é denominado potencial de Flade (E_f) e a densidade de corrente determinada nesta região da curva é denominada densidade de corrente passiva, a qual deve ser da ordem de alguns $\mu A/cm^2$ ou inferior para que o material seja considerado passivo (MARCUS e OUDAR, 1995). O aumento da densidade de corrente no segundo momento corresponde à região de transpassividade, que pode estar atrelada à quebra da película protetora por um processo corrosivo localizado, cujos tipos e mecanismos serão abordados mais a frente (LAPEC, 2013). Vale ressaltar que o aumento da densidade de corrente nesse segundo instante pode também estar associado a outros fatores, como a reação anódica da água do meio, a transformação de um óxido formado sobre o metal quando este se encontrava na região passiva em um íon solúvel, dentre outros (LAPEC, 2013).

Além da característica ativo-passivo apresentada na Figura 8, algumas ligas passivas, como a própria superliga Incoloy 800, pode exibir um comportamento passivo em toda a faixa de potencial de uma curva de polarização, sem que ocorra a transição observada anteriormente, conforme mostrado na Figura 9. Isto ocorre quando o metal já se encontra no estado passivo no meio em estudo.

Figura 9 - Curvas de polarização potenciodinâmicas do Incoloy 800 para diferentes concentrações de tiosulfato em meio a 0,5M de cloreto: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M (A); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-4}M (B); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-5}M (C); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-6}M (D)

Fonte: Modificado de (XIA, SONG *et al.*, 2013)

Segundo trabalho publicado por Sato e Okamoto (1981), existem três tipos possíveis de processos de formação da camada passiva. Um deles corresponde à reação de um metal ativo imerso em uma solução aquosa, de modo a formar uma película de oxigênio quimicamente adsorvido em sua superfície a partir da reação 2:

Outro mecanismo consiste na dissolução do íon metálico que, posteriormente, promove a formação de uma camada protetora de óxido, oxihidróxido ou mesmo um hidróxido através das reações 3a e 3b:

Por último, outro mecanismo consiste na oxidação do íon metálico seguida por nova oxidação quando em solução de modo a formar um filme de óxido no qual

o íon metálico estará em estado de oxidação superior, como mostrado pelas reações 4a e 4b:

Os processos que levam ao crescimento e quebra da película passiva podem ser explicados através do modelo do defeito pontual (*Point Defect Model* – PDM), propostos por Chao, Lin e Macdonald (1981). De acordo com o modelo, assume-se que: (1) caso o potencial externo aplicado seja mais nobre do que o potencial de Flade (E_f), a formação de uma película passiva ocorrerá sobre o substrato metálico; (2) os filmes passivos formados apresentam uma alta densidade de defeitos pontuais, representados por lacunas de oxigênio (V_o), lacunas de cátions metálicos (V_M^{x+}), elétrons e buracos eletrônicos; (3) os filmes passivos apresentam um campo elétrico da ordem de 10^6 V/cm, cuja resistência é da mesma ordem daquela necessária para sua ruptura dielétrica. Dessa forma, a camada passiva se comporta como um semicondutor incipiente devido à sua estabilidade próxima da ruptura dielétrica. Consequentemente, a força desse campo elétrico é independente da espessura do filme, mesmo em condições potencioestáticas; (4) Em concordância com a premissa anterior, pelo fato do filme passivo se comportar como um semicondutor incipiente, tanto os elétrons quanto os buracos eletrônicos apresentam-se em um estado de equilíbrio, assim as reações envolvendo esses portadores são controladas na interface metal/película passiva ou película passiva/solução. Já os processos que envolvem as lacunas de oxigênio e cátions metálicos são controlados pelo transporte destes através do filme. Tal suposição implica que essas lacunas estão em um estado de equilíbrio nas interfaces metal/película passiva e película passiva/solução. Em trabalho posterior a cerca desse modelo (MACDONALD, 1992), foi proposta uma esquematização para ilustrar as reações e processos que ocorrem em um filme passivo, conforme ilustrado na Figura 10.

Figura 10 – Esquematização dos processos que ocorrem em um filme passivo

Fonte: Modificado de (MACDONALD, 1992)

Na Figura 10, M representa o átomo do metal no reticulado, M^{Y+} o íon metálico em solução, M_M o cátion metálico no sítio catiônico, O_O representa o íon de oxigênio no sítio aniônico, V_M^{X+} e V_O^+ correspondem às lacunas de cátions metálicos (carga negativa) e de oxigênio (carga positiva), respectivamente; V_M a lacuna na fase metálica e $MO_{(X/2)}$ representa o óxido. As lacunas catiônicas são formadas pela perda ou oxidação de um cátion metálico do reticulado do óxido na interface óxido/solução, conforme reação 3. Estas migram até a interface metal/óxido, e são aniquiladas pela reação 1. Por sua vez, na interface metal/óxido, lacunas de oxigênio são geradas (reação 2). Tais lacunas migram até a interface óxido/solução, atuando como sítios para a adsorção do oxigênio, e a eliminação desse defeito, conforme reação 4, o que promove o crescimento do filme passivo. Entretanto, a interação da película com algum agente agressivo, como por exemplo, o íon H^+ apresentado na Figura acima, pode levar à dissolução da camada protetora na interface com o eletrólito (reação 5).

De acordo com o PDM, no estado estacionário, a velocidade de formação da película (reação 2) é igual à sua velocidade de dissolução (reação 5), ou seja, a velocidade de produção de lacunas de oxigênio e de introdução de um cátion metálico no reticulado deve ser igual à taxa de geração de cátions metálicos promovidos pela reação da camada passiva com o meio (MACDONALD, 1992).

Entretanto, diversos fatores podem induzir processos de corrosão localizada na película passiva, levando a dissolução da mesma, como esforços do substrato metálico, tensões provenientes de expansões térmicas, processos de cavitação, transpassivação e fenômenos induzidos quimicamente (MACDONALD, 1992). Um dos agentes mais conhecidos pelo seu efeito prejudicial sobre a resistência da camada passiva é o íon Cl^- . Conforme proposto pelo PDM, lacunas de oxigênio existentes no filme passivo podem atuar como sítios preferenciais para adsorção de íon. Tal adsorção pode aumentar a concentração de lacunas catiônicas através de duas maneiras. Uma delas seria através da intensificação da transferência de íons metálicos do filme até a interface com o eletrólito (YANG e LUO, 2000), o que promoveria uma densificação das lacunas catiônicas na superfície. Como consequência, temos uma diminuição da espessura do filme, o que resultaria no aumento do campo elétrico ao longo do filme, intensificando assim a transferência de cátions metálicos para a solução, resultando na quebra da película (XIA, SONG *et al.*, 2013). Outra maneira corresponde à geração de um par lacuna catiônica/lacuna de oxigênio pela adsorção do cloreto, onde as primeiras migrariam até a interface filme/metal, acumulando-se nessa região, gerando condições favoráveis para quebra da película (MACDONALD, 1992).

2.3.2 Técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As interações de um material sólido com o meio ocorrem através da sua superfície, cujas naturezas são ditadas pelas composições físicas e químicas (WATTS e WOLSTENHOLME, 2003). Fatores como a taxa de corrosão, propriedades de aderência, dureza, crescimento cristalino, dentre outros, são altamente influenciáveis pelas características superficiais dos sólidos (JOSHI, 1980) (WATTS e WOLSTENHOLME, 2003). Sendo assim, a caracterização superficial do material, especialmente a dos filmes protetores formados nas ligas passivas, é muito importante para melhor compreender as interações entre este e o eletrólito.

Umas das técnicas *ex-situ* empregadas para o estudo da composição e estrutura dos filmes passivos é a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Por meio das análises é possível determinar os elementos presentes na superfície, assim como seus estados químicos, além da porcentagem atômica de cada estado químico para cada elemento analisado. Além disso, com uso de

técnicas auxiliares, é possível estimar a espessura do filme, bem como a composição ao longo dela (DAMINI e TATSCH, 2000) (WATTS e WOLSTENHOLME, 2003).

A técnica se baseia na análise da energia emitida pela ejeção de elétrons do nível interno (elétrons de maior energia que não pertencem à banda de valência) devido à incidência de um fóton de raios X (DAMINI e TATSCH, 2000). Na Figura 11 é apresentada uma esquematização do processo.

Figura 11 – Esquematização do processo do XPS, mostrando a fotoionização do átomo pela ejeção de um elétron 1s

Fonte: Modificado de (WATTS e WOLSTENHOLME, 2003)

A energia emitida é então analisada e a partir da energia cinética do elétron emitido (E_k) e da energia do fóton de raios X ($h\nu$), é possível determinar, através da equação 1, a energia de ligação do elétron (E_b), cujo valor é característico para cada elemento e seu respectivo estado químico (WATTS e WOLSTENHOLME, 2003). Nesta equação W é a função de trabalho do espectrômetro.

$$E_b = h\nu - E_k - W \quad (1)$$

Em uma análise de XPS é gerado um gráfico da intensidade, representada pelo número de contagens por segundo, pela energia de ligação, expressa em eV. Nos gráficos, a área dos picos é utilizada como parâmetro para determinar a porcentagem atômica de cada elemento, e a posição do pico em relação à energia

de ligação reflete o estado químico daquele elemento, sendo possível determinar qual o composto formado. Na Figura 12 é apresentado um exemplo de um gráfico gerado após análise de XPS.

Figura 12 –Espectro de alta resolução do ferro na superliga Incoloy 800 após ensaio eletroquímico em solução de 0,6M de Cl^- e 0,075M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Fonte: Modificado de (WU, WANG *et al.*, 2017)

O gráfico da Figura 12 corresponde ao espectro de alta resolução do ferro na superliga Incoloy 800 submetida a ensaio de polarização em solução de 0,6M de Cl^- e 0,075M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Como pode ser observado, o ferro apresenta-se em dois estados de oxidação, Fe^{2+} e Fe^{3+} . Conforme especificado pelos autores (WU, WANG *et al.*, 2017), o pico referente ao estado Fe^{3+} foi observado em 710eV, e corresponde ao FeOOH comumente encontrado nas ligas Fe-Ni-Cr. Por sua vez, o pico do Fe^{2+} , que apresenta-se em 711,5eV estaria associado à presença do sulfeto de ferro (FeS).

Através da técnica de XPS é possível também estimar a espessura de filmes passivos e sua composição. Devido ao baixo poder de penetração dos fotoelétrons, entre 1–10 nm, a obtenção do perfil de composição de um filme cuja espessura exceda 10nm, se dá através do desbaste superficial por meio bombardeamento de íons (*ion sputtering*) (WATTS e WOLSTENHOLME, 2003). No experimento, inicia-se com a análise XPS da superfície e, em seguida, realizam-se ciclos sucessivos de desbaste e análise por XPS. Uma esquematização do procedimento é apresentada na Figura 13.

Fonte: Modificado de (CHOUVY, 2008)

O gráfico gerado é normalmente expresso pela porcentagem atômica de cada elemento de interesse em função da profundidade, que é estimada a partir do conhecimento da velocidade de desbaste. Na Figura 14 é apresentado um exemplo de um gráfico obtido por perfil de profundidade. Entretanto, alguns trabalhos apresentam as razões entre os elementos de liga presentes na amostra em função da profundidade estimada, um exemplo é apresentado na Figura 15.

Figura 14 – Perfil de profundidade do filme passivo do Incoloy 800 formado a $-400\text{mV}_{\text{vs. ECS}}$ em solução desaerada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M apresentando a composição química dos elementos de interesse

Fonte: Modificado de (FAICHUK, 2013)

Figura 15 – Perfil de profundidade do filme passivo do Incoloy 800 formado a $-400\text{mV}_{\text{vs. ECS}}$ em solução desaerada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M apresentando as frações catiônicas dos elementos de liga

Fonte: Modificado de (FAICHUK, 2013)

Os gráficos apresentados nas Figuras 14 e 15 correspondem aos perfis de profundidade do filme passivo formado no Incoloy 800 após polarização potencioestática a $-400\text{mV}_{\text{vs. ECS}}$ em solução desaerada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M durante três horas. A espessura da película passiva foi estimada em aproximadamente 3nm (representada pela linha segmentada na Figura 15), determinada a partir da profundidade na qual a porcentagem de oxigênio decai em 50% (FAICHUK, 2013). Como pode ser observado na figura, a camada protetora formada nessa condição é muito rica em ferro na região mais externa (maior constituinte da liga), seguido pelo níquel e por fim o cromo.

Outra técnica ex-situ empregada para o estudo da composição e estrutura dos filmes passivos é a espectroscopia por elétrons Auger (*auger electron spectroscopy* – AES). Diferente da técnica XPS, a energia analisada não é representativa do elétron ejetado devido à incidência do fóton de raios X, mas sim de um elétron secundário, o qual é ejetado devido ao “decaimento” de um elétron da camada mais externa para ocupar o “vazio” deixado pelo elétron do nível interno (WATTS e WOLSTENHOLME, 2003). A esse elétron secundário, dá-se o nome de elétrons Auger.

Estudo realizado por Hakiki, Boundin *et al.* (1995) utilizou análise por elétrons Auger (AES) para determinação da composição do filme passivo formado no aço 304 polarizado em três potenciais diferentes: $-300\text{mV}_{\text{vs. ECS}}$, $+300\text{mV}_{\text{vs. ECS}}$ e

+800mV *vs.* ECS, durante 2 horas em solução tampão de H_3BO_3 0,05M + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,075M·10 H_2O , desaerada e com pH 9,2. A partir da análise, determinou-se que o óxido era constituído por duas camadas (estrutura duplex), a mais externa era composta por uma mistura de óxido de níquel e de ferro, enquanto que a camada mais interna era composta por óxido de cromo do tipo Cr_2O_3 . É interessante relatar que os autores notaram a existência de uma correlação entre a espessura da camada de óxido de ferro e o potencial aplicado. Observou-se que para potenciais mais negativos, essa camada apresenta baixa espessura, porém esta aumenta rapidamente mediante o aumento do potencial para valores mais positivos, o que está de acordo com os diversos estudos na literatura sobre o ferro (MARCUS e OUDAR, 1995) (SMIALOWSKA, 2005). No mesmo estudo os autores determinaram o perfil de profundidade para amostras de uma liga Fe-Cr polarizadas a +300mV *vs.* ECS, de modo a analisar a influência da concentração de Cr (0% até 30% em massa) sobre a estrutura do filme formado. Assim como para o aço inoxidável 304, as películas passivas apresentaram estrutura duplex. Entretanto, a composição química do filme é altamente dependente do teor de cromo da liga. Na região externa da película, independentemente do teor de Cr, o ferro apresentou-se na forma de Fe_2O_3 . Em contrapartida, na região interna do filme, observou-se uma mistura de óxido de ferro e de cromo, cujo teor em óxido de cromo aumentava com a concentração do cromo na liga. No caso das ligas cujas concentrações de cromo eram superiores a 15%, observou-se que a região interna era majoritariamente composta por Cr_2O_3 .

Montemor, Ferreira *et al.* (2000) analisaram a composição e estrutura dos filmes passivos formados no aço inoxidável 316L, Inconel 600 e 690 em alta temperatura em diferentes pHs (8 e 10), através da espectroscopia Auger e medições fotoeletroquímicas. De acordo com os resultados obtidos, os filmes formados no aço 316L e no Inconel 690 apresentaram característica duplex, com uma camada externa rica em óxido de ferro e de níquel e uma camada interna rica em óxido de cromo, independentemente do pH. Entretanto, apesar do pH não alterar o caráter duplex do óxido, ele altera a proporção de óxido de cromo e de óxido de ferro, especialmente na camada interna da película. Com relação ao Inconel 600, para o pH igual a 8, o filme apresenta uma camada constituída por óxidos de ferro e de níquel. Já para a condição de maior pH (pH 10), o filme é constituído majoritariamente por óxido de níquel.

Wang e Wang (2015) utilizaram a técnica de XPS para analisar a composição do filme passivo da superliga Inconel 690 formado em solução de 5ppm de inibidor de corrosão etanolamina (condição desaerada) submetido a 280°C durante 24 horas. Nesse experimento, os espectros de alta resolução foram obtidos em quatro tempos de desbaste diferentes (0s, 10s, 20s e 40s). Como método de comparação, os autores também obtiveram os espectros de alta resolução para a liga imersa em água à 280°C (condição similar à encontrada nos reatores do tipo PWR) durante 24 horas. De acordo com os resultados dos espectros, a etanolamina aparenta atuar de modo a diminuir a razão $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$ na película passiva do Inconel 690, acarretando uma diminuição na quantidade de hidroxila presente no filme em prol de um enriquecimento na quantidade de oxigênio. Além disso, o espectro do Cr2p revelou um aumento na porcentagem de Cr_2O_3 em relação a de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ presente no filme na solução de 5ppm de ETA, o que demonstraria a formação de um filme mais protetivo. Os autores atribuíram esse aumento no processo de desidratação dos compostos de cromo à formação de um complexo em decorrência da adsorção da amina sobre a superfície do eletrodo.

Com relação ao Incoloy 800, Dutta, Purandare *et al.* (2004) realizaram uma análise interessante da composição do filme formado na liga passivada a 0mV *vs.* ECS em solução desaerada de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 0,5M + NaCl 0,5M, através da técnica de XPS, com diferentes intervalos de bombardeamento dos íons. Nesse trabalho, os autores obtiveram os espectros de alta resolução do ferro, níquel, cromo e oxigênio. Com relação ao ferro, esse elemento não está presente nas camadas mais externas, sendo apenas detectado em seu estado de oxidação Fe^{3+} após 30 segundos de bombardeamento. Com aumento do tempo de bombardeamento, detectou-se picos referentes ao Fe^0 e Fe^{3+} . De acordo com os autores, a presença de Fe^{3+} apenas na parte mais interna do filme demonstra uma estrutura do tipo bicamada do filme. Assim como o ferro, o níquel também não foi detectado na camada mais superficial da liga, porém nas camadas mais internas, o Ni se apresentou como Ni^0 e Ni^{2+} , esse último corresponderia ao NiO, que, segundo os autores, se apresentou em pequena quantidade na camada interna do filme devido à sua menor estabilidade em relação ao óxido de ferro e de cromo. Em contrapartida, notou-se através da análise que a camada superficial é majoritariamente composta por Cr^{3+} , que está atrelado ao Cr_2O_3 , enquanto que nas camadas mais internas foi detectado tanto Cr^{3+} como Cr^0 .

De acordo com os autores, a presença desse elemento na superfície, em relação ao Ni e Fe, está relacionada à maior reatividade do cromo com o oxigênio.

2.4 CORROSÃO NAS LIGAS PASSIVAS

Conforme abordado no item 2.3.1, as películas passivas são constituídas por um fino filme de óxido, cuja existência e estabilidade dependem não só da sua composição química, mas também das condições às quais são expostas (SHREIR, JARMAN e BURSTEIN, 2000). A quebra da camada de óxido em locais isolados levando à corrosão localizada, por pites ou em frestas, consiste na forma mais comum e perigosa de corrosão em metais passivos. A quebra da película passiva deixa o metal subjacente exposto para a continuidade do processo corrosivo que, localmente, é bem mais agressivo que um processo de corrosão generalizada (ASM, 2003). Dentre os diversos fatores que podem promover a quebra da camada, é possível citar: a presença de íons agressivos, particularmente os íons haletos, como é o caso do cloreto; exceder o potencial crítico, entrando na região de transpassivação do metal; exposição do metal por tempo suficientemente longo a condições agressivas e, por fim, a presença de intermetálicos e inclusões (KHATAK e RAJ, 2002). A seguir, será abordada a corrosão localizada comumente presente nas ligas passivas, a corrosão por pite.

2.4.1 Curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas como método de estudo da corrosão por pite

No estudo da corrosão é de extrema importância analisar a propensão de certos materiais a determinados tipos de corrosão. No caso da corrosão por pite, o conhecimento de algumas propriedades críticas como os potenciais nos quais ocorre quebra/repassivação da película passiva é essencial para avaliação da susceptibilidade das ligas a esse tipo de corrosão (SMIALOWSKA, 2005). Esses potenciais podem ser determinados por polarização anódica do material, onde se pode trabalhar variando o potencial (técnicas potencioestáticas e potenciodinâmicas) ou a corrente (técnica galvanostática) (SMIALOWSKA, 2005) (WOLYNEC, 2013).

Na técnica potenciodinâmica levanta-se uma curva de polarização variando o potencial a uma taxa constante. Para materiais passivos, a resposta em termos de

densidade de corrente é geralmente apresentada na forma logarítmica. Para determinar o potencial de quebra da camada passiva (potencial de pite, denominado E_p), realiza-se a intersecção das retas definidas pela curva anterior ao aumento brusco da densidade de corrente e a curva após o aumento, conforme apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciodinâmica e determinação do E_p

Fonte: (WOLYNEC, 2013)

Uma característica dessa técnica reside em sua simplicidade de ser efetuada. Porém, na prática, é possível que ocorra a corrosão do material sem que seja detectado um aumento brusco da densidade de corrente, tornando difícil a determinação exata do potencial de quebra. Além do mais, o aumento da corrente não necessariamente está atrelado à quebra da película passiva. Por exemplo, a evolução de oxigênio pela oxidação da água também provoca esse aumento de corrente, podendo levar a conclusões erradas (WOLYNEC, 2013).

Outra metodologia comumente empregada para o estudo da corrosão localizada são as curvas de polarização potenciodinâmica cíclicas. Neste procedimento, após o aumento súbito da densidade de corrente, típico do potencial de pites, o sentido da varredura é revertido para catódico quando a densidade de corrente atinge um valor previamente determinado. O experimento continua até o

cruzamento da curva obtida no sentido catódico com aquela obtida no sentido anódico (WOLYNEC, 2013), conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Típico exemplo de uma curva potenciodinâmica cíclica

Fonte: (SMIALOWSKA, 2005)

Como mostrado na Figura 17, nas curvas de polarização cíclicas, quando ocorre a quebra da película passiva, e o pite estável passa a crescer, a densidade de corrente não reduzirá imediatamente quando se faz a reversão do sentido de varredura. Esta continua a aumentar, formando uma histerese em relação à varredura inicial (ROBERGE, 2000). O potencial de cruzamento entre a curva inversa e direta é denominado potencial de repassivação (E_R). Abaixo deste potencial não é possível a nucleação de pites estáveis, enquanto acima dele, caso existam pites já nucleados, estes podem vir a crescer (SMIALOWSKA, 2005). Na região passiva, picos de corrente em potenciais abaixo do potencial de pite podem ocorrer. Esses picos devem-se à nucleação de pites micrométricos que não apresentam condições para crescimento estável, se repassivando logo em seguida, sendo, portanto, denominados metaestáveis (FRANKEL, 1998). Segundo a literatura (FRANKEL, 1998), a nucleação de pites metaestáveis se daria sem a formação de um filme de sal, como ocorre no pite estável, promovendo assim sua dissolução e repassivação. No caso da formação desse filme, o pite terá uma maior chance de se estabilizar devido aos efeitos tamponantes do sal, que pode "reabastecer" o sítio do pite pela dissolução do metal (FRANKEL, 1998). Do ponto de vista cinético, o

processo de repassivação poderia estar atrelado ao transporte dos íons agressivos acumulados localmente na microcavidade durante a dissolução que retornariam para o interior do eletrólito. Sendo assim, à medida que o potencial é deslocado para valores mais positivos, a profundidade dos pites metaestáveis aumenta, necessitando de um tempo maior para a migração das espécies responsáveis pela repassivação, chegando a uma situação onde o acúmulo dos agentes agressivos atinge um patamar que inviabiliza a formação da camada protetora, o que leva à nucleação dos pites estáveis (MARCUS e OUDAR, 1995).

2.4.2 Fatores que influenciam na corrosão por pite

Diversos fatores envolvendo o metal ou o meio podem influenciar de modo positivo ou negativo a corrosão por pite. Dentre os fatores que envolvem o meio, é possível citar a concentração dos agentes agressivos, a presença de íons diferentes do ânion agressivo, a temperatura do meio, a presença de inibidores de corrosão, aeração, dentre outros. Do ponto de vista do material, fatores como a composição da liga, a presença de intermetálicos e precipitados de fases secundárias, as características eletrônicas da camada passiva ou mesmo o acabamento superficial também podem influenciar na ocorrência deste tipo de corrosão (KHATAK e RAJ, 2002). Nos parágrafos que se seguem serão abordados alguns desses fatores para um melhor entendimento de como eles influenciam na corrosão por pite.

- Composição química da liga: os elementos constituintes da liga podem apresentar efeitos benéficos ou prejudiciais para a resistência à corrosão localizada. Estes consistem, primordialmente, na elevação ou diminuição do potencial de pite (SMIALOWSKA, 1986). Na Tabela 2 são listadas algumas indicações qualitativas do efeito de alguns elementos constituintes dos aços inoxidáveis sobre a resistência à corrosão localizada na presença de íons cloreto.

Tabela 2 - Influência dos elementos de liga sobre o potencial de pite dos aços inoxidáveis em meio a íons Cl^- à temperatura ambiente

Elementos	Efeitos sobre o potencial de pite
Cromo	Positivo
Molibdênio	Positivo, porém negativo à 0°C
Níquel	Positivo
Carbono	Negativo
Vanádio	Positivo
Titânio	Positivo ou negativo, dependendo de condições específicas
Nitrogênio	Positivo ou negativo, dependendo de condições específicas
Enxofre	Negativo
Nióbio	Negativo
Cério	Negativo
Zircônio	Positivo
Tungstênio	Positivo
Tântalo	Positivo
Manganês	Positivo ou negativo, dependendo de condições específicas
Silício	Positivo

Fonte: Modificado de (SMIALOWSKA, 1986)

De acordo com o que está amplamente documentado na literatura técnica e científica, o cromo possui um importante papel na resistência à corrosão localizada das ligas ferrosas pela estabilidade que proporciona ao filme passivo. Assim, à medida que se aumenta a porcentagem em massa deste elemento na liga a resistência à corrosão localizada também aumenta (KHATAK e RAJ, 2002) (SMIALOWSKA, 1986) (FRANKEL, 1998). Com relação ao níquel, outro dos elementos base das superligas, o aumento de seu teor na composição da liga promove não só um aumento moderado na resistência à corrosão por pite, mas também uma redução na queda do pH durante o crescimento das microcavidades através da neutralização da solução no interior do sítio ativo (KHATAK e RAJ, 2002) (FRANKEL, 1998). Nas Figuras 18 e 19 são apresentadas, respectivamente, a relação entre a resistência à corrosão por pite e a porcentagem de cromo e de níquel.

Figura 18 - Potenciais de pite para ligas Cr-Ni com diferentes concentrações de Cr em solução de 0,1M de NaCl à 25°C

Fonte: (SMIALOWSKA, 1986)

Figura 19 - Potenciais de pite para a liga 15Cr-Fe em função do aumento da porcentagem de Ni na liga em solução de 0,1M de NaCl à 25°C

Fonte: (SMIALOWSKA, 1986)

Conforme abordado no item 2.2, outro elemento empregado nas superligas com o intuito de prevenir o efeito de sensibilização é o titânio. A literatura reporta que pequenas adições desse elemento promovem uma melhoria na resistência à corrosão localizada na presença de íons cloreto por sua incorporação no filme passivo. Entretanto, quando em concentrações elevadas, ele pode se tornar prejudicial pela formação de novas fases na matriz metálica. Estas são regiões heterogêneas tanto física quanto quimicamente, facilitando a nucleação de pites em seu entorno (KHATAK e RAJ, 2002) (FRANKEL, 1998). No trabalho de Dutta, Purandare et al (2004), realizou-se o levantamento de curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga Incoloy 800 em meios com diferentes concentrações

de cloreto de sódio e na presença de ácido sulfúrico. Os ensaios se deram em condições desaeradas, a uma velocidade de varredura de 0,33mV/s e com o encerramento do experimento ao atingir uma densidade de corrente anódica de aproximadamente 1mA/cm². Após os testes, as amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura, onde foi evidenciado um ataque preferencial nas proximidades dos precipitados de TiN, como pode ser observado na Figura 20.

Figura 20 - Micrografia dos precipitados de TiN após o ensaio de polarização anódica na solução NaCl 0,5M + H₂S₂O₄ 0,5M do Incoloy 800

Fonte: (DUTTA, PURANDARE *et al.*, 2004)

- Presença e concentração de cloreto: O íon cloreto, apesar de não ser o único, é uma das principais espécies responsáveis pela corrosão localizada em ligas passivas. A razão para sua agressividade reside em diversos fatores: ser proveniente de um ácido forte, ser capaz de solubilizar diversos íons metálicos quando em solução, possuir alta difusividade. Além disso, conforme apresentado no item 2.3.1, as lacunas de oxigênio existentes no filme passivo podem atuar como sítios preferenciais para adsorção de íon cloreto, levando ao aumento na concentração de lacunas catiônicas e, posteriormente, condições favoráveis para a quebra da camada passiva.

Todos estes fatores facilitam a interferência deste íon no processo de manutenção da camada passiva (FRANKEL, 1998), sendo acentuada à medida que sua concentração aumenta no meio, interferindo diretamente com o potencial de pite da liga. De acordo com alguns autores, a relação entre a concentração da espécie agressiva e o E_p pode ser dada pela equação 2 (SMIALOWSKA, 2005):

$$E_p = A - B \log C_x \quad (2)$$

Onde A e B correspondem a constantes, sendo B dependente de diversos fatores, como a composição do eletrólito, a técnica de medição e o tipo de metal utilizado no ensaio. Na Figura 21 é apresentada uma curva de polarização da superliga Incoloy 800 em meio contendo concentrações distintas de cloreto, evidenciando a correlação entre a concentração do íon e o potencial de pite.

Figura 21 - Curvas de polarização anódicas da liga Incoloy 800 em diferentes concentrações de cloreto

Fonte: (DUTTA, PURANDARE *et al.*, 2004)

- Temperatura: A maioria dos processos químicos e eletroquímicos é fortemente influenciada pela temperatura do meio, ocorrendo com maior velocidade à medida que esta aumenta. Para a corrosão por pite, não só o tempo de indução para a nucleação, como também o potencial no qual o pite se torna estável são dependentes da temperatura, de modo que, quanto maior a temperatura do meio, menor o tempo de indução devido ao aumento do fator cinético, e menor o valor de E_p (SMIALOWSKA, 1986). Devido à adsorção química do cloreto ser mais acentuada à medida que a temperatura aumenta, uma maior quantidade de pites tende a se formar à medida que a temperatura do meio aumenta (SMIALOWSKA, 1986). Diversos trabalhos analisando a influência desse fator sobre a resistência à corrosão por pites de materiais passivos foram realizados, como por exemplo, o trabalho de Ezuber (2012), onde foi avaliado o efeito da temperatura sobre a

corrosão por pite do aço inoxidável duplex UNS S32205 após sofrer tratamento de recozimento. A partir dos resultados obtidos, evidenciou-se um efeito negativo da temperatura sobre a resistência da liga, conforme pode ser observado pelas curvas de polarização da Figura 22.

Figura 22 - Curvas de polarização anódicas do aço inoxidável UNS S32205 recozido em diferentes temperaturas na solução de 1M de NaCl

Fonte: (EZUBER, 2012)

No trabalho realizado por Shen, Xia *et al.* (2017), os autores analisaram o efeito da temperatura frente a resistência à corrosão por pite da superliga Incoloy 800 em meio de íons tiosulfato e cloreto. A partir dos resultados obtidos, observou-se uma diminuição no potencial de quebra da película passiva à medida que a temperatura do meio aumentava, confirmando o efeito prejudicial deste parâmetro sobre a resistência à corrosão localizada, como evidenciado pelas curvas da Figura 23.

Figura 23 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para a superliga Incoloy 800 em diferentes temperaturas na solução de 0,075M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 0,5M de Cl^-

Fonte: (SHEN, XIA *et al.*, 2017)

- Inibidores de corrosão: Assim como os agentes agressivos atuam de forma prejudicial sobre a corrosão localizada, os inibidores promovem um aumento na resistência à corrosão por pites. Estas substâncias se caracterizam por melhorar sensivelmente a resistência à corrosão dos metais quando adicionadas ao meio agressivo em pequenas concentrações (DARIVA e GALIO, 2014). Os inibidores de corrosão podem ser divididos de acordo com a sua composição (orgânicos e inorgânicos) ou de acordo com seu comportamento (oxidantes, não oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção), conforme apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Classificação dos tipos de inibidores de corrosão

Fonte: Próprio autor

Os inibidores inorgânicos são geralmente sais como cromato de sódio, fosfato, molibdato, sulfato, dentre outros (ROBERGE, 2000). Eles têm como característica promover o deslocamento do potencial de nucleação do pite para valores mais positivos (SMIALOWSKA, 1986). Um exemplo é apresentado na Figura 25, onde tem-se uma curva de polarização o aço inoxidável com 18Cr-8Ni em NaCl 0,1M com adição de diferentes concentrações de Na_2SO_4 .

Figura 25 - Curvas de polarização anódicas para o aço inoxidável com 18Cr-8Ni em meio contendo 0,1M de NaCl e diferentes concentrações de Na_2SO_4

Fonte: (SMIALOWSKA, 1986)

Os inibidores inorgânicos podem ainda ser divididos em anódicos e catódicos. Os primeiros, também conhecidos como inibidores passivadores, são substâncias que atuam sobre as reações anódicas, dificultando-as, e promovendo a reação natural de passivação do metal devido à formação de um filme adsorvido na superfície da liga. Essas espécies reagem com o íon metálico formando, geralmente, hidróxidos insolúveis que se depositam na superfície do metal como um filme. De modo a garantir eficácia, são necessárias adições corretas dessas substâncias para que toda a superfície metálica seja protegida (DARIVA e GALIO, 2014). Adições insuficientes podem não só deixar de promover a proteção adequada, como também intensificar o ataque localizado (SMIALOWSKA, 1986). Como exemplos desse tipo de inibidor podemos citar os cromatos, molibdatos, nitratos, dentre outros.

Em contrapartida, os inibidores catódicos agem sobre o mecanismo das reações de redução. Esses compostos apresentam íons metálicos capazes de precipitar de forma seletiva nos sítios catódicos do metal devido à alcalinidade,

produzindo substâncias insolúveis que restringem a difusão de espécies que possam sofrer redução nessas áreas. Como exemplos desse tipo de inibidor podemos citar os hidróxidos de manganês, zinco, níquel, dentre outros.

Os inibidores orgânicos correspondem a moléculas que possuem em sua estrutura grupos contendo átomos de S, O ou N. Sua ação se dá pelo processo de adsorção superficial, formando um filme protetor. As moléculas que constituem esse tipo de inibidor exibem uma afinidade pela superfície metálica, adsorvendo-se, o que impede a dissolução de metal pelo eletrólito e promovem um aumento no potencial de pite para valores mais positivos (SMIALOWSKA, 1986). A eficiência desse tipo de inibidor depende de fatores como a estrutura química, o tamanho da molécula, a presença ou não de anéis aromáticos, a concentração desse agente no meio, a quantidade de ligações e agrupamentos da molécula, suas características eletrostáticas, etc. Como exemplos dessas substâncias, podemos citar as aminas em geral, ureia, compostos contendo enxofre e nitrogênio, ácido ascórbico, dentre outros (DARIVA e GALIO, 2014).

Na presença de inibidores, a inibição da corrosão por pite se dá geralmente por dois mecanismos: o de adsorção competitiva e o de reparo do filme protetor. De acordo com o primeiro mecanismo proposto, a concentração do agente agressivo sobre a película passiva diminui à medida que a concentração do inibidor aumenta em função de uma adsorção competitiva entre ambos. Evidências na literatura comprovam que alguns íons, como é o caso do sulfato e hidroxilas, por exemplo, quando adicionados em grandes quantidades, impedem a adsorção do cloreto na película, mesmo em potenciais cada vez mais anódicos. No caso de alguns inibidores orgânicos, eles podem atuar dentro do pite formado, ou seja, ocorre a quebra da película passiva, porém a substância se adsorve na superfície do metal ativo dificultando o desenvolvimento do pite gerado localmente (SMIALOWSKA, 1986).

O segundo mecanismo corresponde à formação de uma película com características mais protetivas ou modificação das propriedades de uma película pré-existente. Por exemplo, no caso de inibidores como o fosfato de sódio dibásico, hidróxido de sódio, nitrato de sódio, dentre outros, ocorre um aumento do pH pela formação de íons OH^- , o que facilita a formação da camada passiva. Por outro lado, os inibidores denominados passivadores formam um filme tridimensional, prevenindo

a nucleação do pite. Caso essa película sofra algum dano, ela será imediatamente restaurada enquanto essa substância permanecer no meio (SMIALOWSKA, 1986).

O inibidor de corrosão etanolamina se enquadra na categoria dos inibidores orgânicos, cuja atuação ocorre através da formação de um filme adsorvido. O mecanismo por trás da interação e subsequente adsorção à superfície metálica são discutidos nos trabalhos de Jevremovic e Stankovic (2012) e Wang e Wang (2015). De acordo com os autores, os metais de transição como o cromo, ferro e níquel, apresentam o seu orbital d parcialmente preenchido. Desse modo, heteroátomos como o nitrogênio e oxigênio, presentes na molécula da ETA, atuam como doadores de elétrons, podendo não só fornecer elétrons para os orbitais d desses elementos, formando assim ligações do tipo dativas, mas também como receptores dos próprios orbitais d parcialmente preenchidos, diminuindo assim o excesso de carga negativa. Esse comportamento permite que as moléculas do inibidor possam se adsorver sobre a superfície metálica e formar um complexo. A mesma constatação foi realizada por Manjanna, Rangarajan *et al.* (2002), onde foi evidenciado a adsorção das moléculas de etanolamina nas superfícies do aço inoxidável 316L, Monel 400 e Incoloy 800 através da formação de precipitados. De acordo com os autores, os precipitados seriam o resultado das reações de transferência de elétrons entre a superfície da liga e a etanolamina.

Do ponto de vista da atuação da ETA sobre os processos eletroquímicos, Martin e Miksic (1989) propõem que a amina atua sobre as reações catódicas, bloqueando os sítios preferenciais para captação de elétrons por parte do oxigênio. Por sua vez, Wombacher, Maeder e Marazzani (2004), Jevremovic e Stankovic (2012) e Wang e Wang (2015) definem o inibidor como sendo misto, ou seja, ele atua tanto nas reações catódicas quanto anódicas, sendo ressaltado por esses dois últimos que a eficiência da espécie está altamente atrelada à sua concentração no meio. Conforme discutido no trabalho de Jevremovic e Stankovic (2012), existe uma correlação entre a estabilidade do filme de ETA adsorvido e a concentração do inibidor no meio. De acordo com os autores, existe uma interação entre as moléculas adsorvidas na superfície do eletrodo com as moléculas presentes em solução, onde o processo competitivo se intensifica à medida que a concentração aumenta em solução, podendo acarretar na dessorção da amina, expondo o metal ao processo corrosivo.

Wang e Wang (2015) realizaram um trabalho interessante avaliando a influência de diferentes concentrações de etanolamina (1ppm; 2ppm; 5ppm; 10ppm; 20ppm; 40ppm) sobre o comportamento eletroquímico do Inconel 690 a 280°C através do levantamento de curvas de polarização potenciodinâmicas após 48 horas de imersão em condições desaeradas. A partir dos resultados obtidos, observou-se que para uma concentração de 2ppm do inibidor, a amostra apresentou a menor densidade de corrente passiva, porém à medida que a concentração do agente aumentava no meio, as curvas se deslocavam para densidades de corrente maiores, como poder observado pela Figura 26.

Figura 26 - Curvas de polarização anódicas para a superliga Inconel 690 para diferentes concentrações de etanolamina à 280°C

Fonte: (WANG e WANG, 2015)

Através do uso da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), a qual será abordada mais profundamente no item 2.4.3.1, os autores observaram que a adição de maiores quantidades de inibidor promoveu uma piora nas propriedades do filme do Inconel 690, o que possivelmente acarretaria no deslocamento observado na figura acima.

2.4.2.1 O efeito do íon tiosulfato em conjunto com íon cloreto sobre a corrosão por pite

Existem diversos compostos formados a partir do enxofre, como os íons sulfato (SO_4^{2-}), sulfito (SO_3^{2-}), sulfeto (S^{2-}), tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), dentre outros. O

tiosulfato corresponde a um oxianion produzido pela reação entre os íons sulfito com o enxofre em presença de altas temperaturas, cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 27.

Figura 27 - Estrutura molecular do íon tiosulfato

Fonte: Próprio autor

Dentro dos geradores de vapor, a formação desse oxianion se dá devido à presença de íons sulfatos como impureza, que é reduzido na presença da hidrazina para diferentes espécies como HS^- , H_2S e é claro o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, dependendo do pH (XIA, SONG *et al.*, 2013), conforme a reação 5.

Tais espécies reduzidas são reportadas na literatura como sendo responsáveis pela intensificação do processo de dissolução do metal, aumentando a susceptibilidade da liga à corrosão por pite e a corrosão sob tensão (XIA, BEHNAMIAN *et al.*, 2014).

O tiosulfato é comumente reportado na literatura como sendo uma espécie que, assim como o íon H^+ e o oxigênio, pode participar das reações catódicas, reduzindo-se em função do potencial e pH do meio para espécies de menor valência (XIA, ZHU *et al.*, 2014). Dentre a grande gama de possíveis reações que envolvem esse agente, apenas algumas estão apresentadas a seguir, com os respectivos potenciais de redução (HEMMINGSSEN, 1992).

Conforme exposto no trabalho de Macdonald e Asl (2014), o íon tiosulfato apresenta um átomo de enxofre como radical livre em sua estrutura, o qual não possui um elétron pareado, agregando uma alta reatividade com metais como o cobre, níquel e ferro. Esses dois últimos metais tendem a formar sulfetos em presença de enxofre, onde sua adsorção é termodinamicamente favorável (MARCUS e OUDAR, 1995), como pode ser observado pelos diagramas potencial-pH das Figuras 28 e 29 para o níquel e ferro, respectivamente.

Fonte: (MARCUS e OUDAR, 1995)

Figura 29 - Diagrama potencial-pH S_{ads} -Fe

Fonte: (MARCUS e OUDAR, 1995)

Com relação ao cromo, devido à sua seletividade pelo oxigênio, ele tende a formar óxidos, mesmo em presença do enxofre (MARCUS e OUDAR, 1995), como pode ser observado pelo diagrama potencial-pH da Figura 30.

Figura 30 - Diagrama potencial-pH S_{ads} -Cr

Fonte: (MARCUS e OUDAR, 1995)

Consequentemente, durante o crescimento da película passiva, ilhas de sulfetos de Níquel e de Ferro podem se formar envoltas por ilhas de óxido cromo

(MARCUS e OUDAR, 1995) (LI, NA *et al.* 2009 apud WU, WANG *et al.*, 2017). De acordo com análises de XPS realizadas por Duret-Thual, Costa *et al.* (1997) para a liga Fe-17%Cr pré-polarizadas a 150mV _{vs ECS} em meio a íons cloreto e S₂O₃²⁻, para uma superfície perfeitamente passivada, a interação com o tiosulfato é mínima, não ocorrendo penetração no filme passivo de seus íons e produtos da decomposição.

Porém, em presença de íons cloreto, esse agente é comumente reportado como sendo responsável pela aceleração da corrosão localizada em metais passivos, promovendo a diminuição do potencial de quebra da película passiva. Estudos analisando a influência destes íons foram realizados, onde se concluiu que quando o tiosulfato se apresenta em concentrações inferiores à do cloreto, a quebra da película passiva é promovida por este último, permitindo a adsorção do tiosulfato sobre o metal exposto. Este se reduz para íons de menor valência, impedindo a repassivação da liga e estabilizando o sítio de modo que o pite possa crescer (MARCUS e OUDAR, 1995). De acordo com Tromans e Frederick (1984), o efeito prejudicial do tiosulfato quando este se encontra na presença de íons cloreto se daria através da redução da espécie no interior do pite, formando H₂S (reações 6a e 6b), devido ao baixo pH local (<2,5), promovendo a intensificação do processo corrosivo e impedindo a recuperação do filme passivo.

Xia, Behnamian *et al.* (2014) realizaram um trabalho analisando a influência dos íons tiosulfato, sulfato e cloreto na resistência à corrosão localizada da superliga Incoloy 800 através do levantamento de curvas de polarização anódica, bem como a influência desses íons sobre as características eletrônicas da película passiva. De acordo com os autores, a adsorção do tiosulfato depende do potencial e do estado em que a película se encontra, sendo difícil sua redução quando se tem uma película bem formada, o que foi confirmado pela análise posterior à curva de polarização, onde não foram evidenciados ataques localizados nesse meio. Em contrapartida, no meio contendo cloreto e no meio contendo ambos os íons foi evidenciada a quebra da película passiva, com a diferença que no meio contendo apenas haletos foram evidenciadas as oscilações características dos pites metaestáveis nas curvas de polarização, enquanto no meio com as duas espécies tais ocorrências não foram verificadas.

No trabalho realizado por Tsai e Wu (2000) foi avaliada a suscetibilidade à corrosão por pite da liga Inconel 690 em meio contendo 1% em massa de NaCl com diferentes concentrações de tiosulfato de sódio. Foi observado um efeito duplo por

parte do tiosulfato. Em baixas concentrações ele atuou como um intensificador do processo corrosivo diminuindo o valor do E_p , porém na concentração de 0,1M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, foram observados valores de E_p levemente superiores aos do meio no qual o íon presente era apenas o cloreto. Na Figura 31 são apresentados os resultados obtidos pelos autores.

Figura 31 - Curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas para a liga Inconel 690 em solução de 1% em massa de NaCl com adições de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Fonte: (TSAI e WU, 2000)

Os autores atribuíram os resultados obtidos à adsorção competitiva entre os dois ânions. No caso de uma baixa concentração de tiosulfato em relação ao cloreto, a superfície da película estará em sua maior parte ocupada por esse segundo íon, o que promoverá a quebra dando oportunidade do tiosulfato se reduzir. Em altas concentrações, os sítios da superfície da camada estarão quase todos cobertos pelo íon tiosulfato impedindo que o cloreto possa agir de modo a dissolver a película protetora (TSAI e WU, 2000).

No trabalho realizado por Newman, Isaacs e Alman (1982), foi realizado o levantamento de curvas de polarização para o aço inoxidável 304 em soluções levemente neutras e ácidas contendo 0,25M de NaCl em presença de diferentes compostos de enxofre. Assim como no trabalho do Tsai e Wu (2000), em altas concentrações de tiosulfato, o próprio ânion agiu como inibidor promovendo aumento do potencial de quebra da película. De acordo com os autores, a inibição

por parte desta espécie decorre de sua migração preferencial para os sítios onde os pites nucleiam, prevenindo o acúmulo de cloreto e retardando a acidificação do meio através da seguinte reação:

2.4.3 Estudo da corrosão das superligas através da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Na literatura, a técnica de EIS tem sido muito empregada para o estudo do comportamento eletroquímico das ligas passivas, como os aços inoxidáveis e as superligas. Para a interpretação quantitativa dos resultados, frequentemente, os autores fazem uso de circuitos elétricos equivalentes (CEE).

Para as ligas passivas, são quatro os modelos de CEE mais utilizados para ajustar os diagramas de impedância, conforme apresentado na Figura 32. O primeiro modelo (Figura 32a) trabalha com apenas uma constante de tempo. O circuito é constituído por uma resistência (resistência do eletrólito) em série com uma resistência (resistência da camada passiva) em paralelo com um elemento de fase constante (CPE), representando um capacitor não ideal. Em tal modelo, se considera que a película passiva e a dupla camada elétrica estão em série, deste modo, a respostas de impedância do sistema será dominada pelo elemento que possuir a mais baixa capacitância (SHEN, XIA *et al.*, 2017).

O segundo modelo (Figura 32b) leva em consideração processos difusivos dentro da película passiva através da incorporação do elemento da impedância de Warburg (Z_w) ao circuito elétrico (HONG, WALTER e NAGUMO, 1996). Nesse modelo, R_1 representa a resistência do filme passivo e Z_w a impedância de difusão do filme. No terceiro modelo (Figura 32c), tem-se o acréscimo de outro elemento de fase constante, comumente utilizado para modelar a movimentação de partículas carregadas como lacunas e íons no interior do filme passivo (ANTUNES, 2006) (SHEN, XIA *et al.*, 2017). Por sua vez, no quarto modelo (Figura 32d) existem dois elementos do tipo resistor e um elemento de fase constante (R-CPE) em paralelo. Nesse circuito proposto, o primeiro componente R-CPE corresponde à resistência de transferência de carga e a capacitância da dupla camada elétrica, respectivamente,

enquanto que o segundo componente R-CPE corresponde à resistência do filme passivo e sua capacitância, respectivamente (ANTUNES, 2006).

Figura 32 - Modelos de circuitos elétricos equivalentes propostos para ajustes dos diagramas de impedância em metais passivos: a) Modelo I; b) Modelo II; c) Modelo III; d) Modelo IV

Fonte: Modificado de (ANTUNES, 2006)

Em estudos por espectroscopia de impedância eletroquímica com aços inoxidáveis, como por exemplo, o aço inoxidável 316L, o modelo IV é comumente empregado para modelar os fenômenos que ocorrem no eletrodo (ANTUNES, 2006) (RONDELLI, TORRICELLI *et al.*, 2005). Para explicar o modelo físico, devido à característica duplex da camada passiva para esses aços (camada interna formada por óxido de cromo e uma camada externa formada por óxido de ferro), o modelo pode ser adaptado considerando que ambos os circuitos em paralelo do tipo R-CPE, estariam associados às respostas da camada externa e interna do filme. No trabalho realizado por Antunes (2006), o autor propõe o ajuste adotando o primeiro componente R-CPE como sendo a resistência e capacitância da camada externa de óxido de ferro e o segundo componente R-CPE como sendo a resistência e capacitância da camada interna de óxido de cromo.

Semelhantemente, Faichuk, Ramamurthy e Lau (2011) caracterizaram a película passiva formada na superliga Inconel 600 em meio com íons tiosulfatos e analisaram o seu comportamento eletroquímico em diferentes potenciais através de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. Para tanto, os autores ajustaram os diagramas considerando o quarto modelo apresentado na Figura 32. De acordo com eles, o primeiro componente R-CPE estaria associado à camada mais externa da película, enriquecida em níquel e ferro, e o segundo componente R-CPE estaria atrelado à camada mais interna da película, enriquecida em cromo.

Com relação à superliga Incoloy 800, podemos citar dois modelos propostos na literatura. O modelo I, apresentado no trabalho de Wu, Wang *et al.* (2017) e o modelo IV, apresentado no trabalho de Shen, Xia *et al.* (2017). No estudo de Wu,

Wang *et al.* (2017), os autores realizaram os experimentos nas soluções desaeradas de 0,6M de Cl^- , 0,6M de Cl^- + 0,075M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e 0,5M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em torno do potencial de circuito aberto, após a polarização catódica das amostras durante 15 minutos à -1,0V *vs.* ECS e manutenção do sistema em circuito aberto durante 30 minutos. Os autores adotaram R_{el} como a resistência do eletrólito, R_{pol} como a resistência de polarização e CPE1 como a capacitância da película passiva. Para este CEE, é possível calcular a impedância através da seguinte equação matemática:

$$Z = R_{el} + \frac{R_1}{1 + (j\omega * R_1 * C_1)^{n_1}} \quad (3)$$

Nessa expressão, j representa a unidade imaginária ($\sqrt{-1}$), ω a frequência angular e n_1 representa o parâmetro de dispersão do capacitor C_1 . Em um sistema com comportamento ideal, tal parâmetro é igual a 1, porém, à medida que o capacitor se afasta do comportamento ideal seu valor tende a diminuir (WALLINDER, PAN *et al.*, 1999). De acordo com os resultados obtidos, para a condição onde apenas o cloreto estava presente, a amostra apresentou um R_{pol} da ordem de $2 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e CPE1 da ordem de $20 \cdot 10^{-6} \text{ s}^n / \Omega \cdot \text{cm}^2$. No caso da condição de apenas tiosulfato, o valor do R_{pol} foi da ordem de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e CPE1 da ordem de $10 \cdot 10^{-6} \text{ s}^n / \Omega \cdot \text{cm}^2$. Para a condição em que ambos os íons estavam em solução, o eletrodo apresentou um R_{pol} foi da ordem de $3 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e CPE1 da ordem de $20 \cdot 10^{-6} \text{ s}^n / \Omega \cdot \text{cm}^2$ (WU, WANG *et al.*, 2017). Entretanto, os autores não apresentaram os respectivos coeficientes de dispersão para cada condição ensaiada. De acordo com a discussão realizada no trabalho, nas condições próximas ao circuito aberto, a adição de tiosulfato ao meio contendo íons cloreto promove um aumento na resistência à corrosão da liga. Esse efeito estaria atrelado à adsorção competitiva entre ambos os ânions, cuja adsorção preferencial do oxiânion, diminuiria o efeito prejudicial do cloreto. Tal observação estaria em concordância com o fato do Incoloy 800 não sofrer corrosão localizada quando em meio a íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (WU, WANG *et al.*, 2017). Entretanto, um ponto interessante de ser destacado diz respeito aos baixos valores de R_{pol} obtidos para as soluções contendo íons cloreto, os quais poderiam estar atrelados à concentração do ânion

em solução, ressaltando os efeitos prejudiciais da espécie sobre a resistência à corrosão das ligas passivas já destacados anteriormente (item 2.4.2).

No estudo desenvolvido por Shen, Xia *et al.* (2017), os autores ajustaram os resultados obtidos na solução desaerada de 0,5M de Cl^- + 0,075M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em diferentes temperaturas (20°C, 80°C, 99°C e na condição de fervura) nas condições próximas ao potencial de circuito aberto, após 11 horas de imersão das amostras no meio estudado. Nesse trabalho, diferente do apresentado na Figura 32d, os autores atribuíram R1 e CPE1 como sendo a resistência e capacitância do filme passivo, respectivamente, e R2 e CPE2 como sendo a resistência à transferência de carga e a capacitância da dupla camada de Helmholtz, respectivamente. Para tal sistema, foi apresentada uma expressão matemática para cálculo da impedância, conforme segue:

$$Z = R_{el} + \frac{R1}{1+(j*\omega*R1*C1)^{n1}} + \frac{R2}{1+(j*\omega*R2*C2)^{n2}} \quad (4)$$

Os autores observaram que à medida que a temperatura do eletrólito aumentava de 20 °C para 99°C, a resistência do filme diminuía. Segundo eles, essa queda estaria atrelada ao aumento da densidade de defeitos em decorrência de maiores temperaturas. Em contrapartida, para a condição de fervura, foi observado um pequeno aumento de R1 em comparação a temperatura de 99°C. De acordo com a interpretação, as bolhas decorrentes da fervura promovem um aumento na intensidade de convecção, favorecendo a deposição de impurezas no filme passivo, aumentando assim a sua resistência. Com relação à resistência à transferência de carga, observou-se uma diminuição nos valores da grandeza com o aumento da temperatura (20°C até 99°C), demonstrando uma redução na espessura da dupla camada elétrica, enquanto que na condição de fervura, observou-se uma queda mais acentuada. Conforme discussão realizada pelos autores, a nucleação, crescimento e movimento das bolhas promove uma turbulência na interface camada passiva/eletrólito, acarretando um aumento na transferência de massa na interface, diminuindo assim a resistência (SHEN, XIA *et al.*, 2017).

No trabalho realizado por Xia, Behnamian *et al.* (2014), foi analisada a influência da adição de diferentes concentrações de tiosulfato em meio a íons cloreto (condição desaerada) sobre o comportamento eletroquímico do Incoloy 800

através do uso da técnica EIS. Para tanto, os autores realizaram uma polarização catódica das amostras durante 15 minutos à $-1,0V_{vs. ECS}$ e mantiveram o sistema em circuito aberto durante 1 hora. Conforme os resultados obtidos, para a condição onde apenas o cloreto estava presente, a liga apresentou o menor módulo de impedância. Em contrapartida, a adição do ânion $S_2O_3^{2-}$ promoveu um aumento no módulo de impedância, cujo valor se acentuou com o aumento da concentração, indicando a formação de um filme menos defeituoso. De acordo com os autores, o efeito benéfico do tiosulfato observado nas condições próximas do potencial de circuito aberto se dá através da interação desse agente na interface filme/solução. De acordo com o trabalho, a força motriz para a formação de um sistema constituído por substrato metálico/camada de óxido/eletrólito, está ligada a três fatores: a variação de potencial na interface substrato/óxido, na interface óxido/eletrólito e a variação de potencial ao longo da própria camada de óxido. A interface óxido/eletrólito é caracterizada por ser aquela onde as reações interfaciais ocorrem, onde os íons metálicos que migraram da estrutura cristalina do metal interagem com ânions presentes em solução. A interação do tiosulfato poderia atuar de modo a diminuir essa diferença de potencial ao longo da interface, diminuindo assim as reações de dissolução do filme, refletindo em um comportamento mais resistivo por parte do eletrodo, cujo efeito se intensificaria mais à medida que a concentração desse agente aumenta no meio.

Em um trabalho mais recente de Xia, Zhu *et al.* (2015), os autores também avaliaram o efeito da adição de diferentes concentrações de tiosulfato em meio a íons cloreto sobre o comportamento eletroquímico do Incoloy 800 através do uso da técnica EIS. Porém, diferente do caso acima, a amostra ficou imersa durante um período de 48 horas em solução desaerada contendo apenas íons cloreto, seguido pelo ensaio de impedância. Após o experimento, adicionou-se tiosulfato ao meio e realizou-se um novo ensaio depois de decorrido mais 48 horas. Esse método foi aplicado para mais três concentrações de $S_2O_3^{2-}$. Assim como no trabalho anterior, o mesmo comportamento eletroquímico foi observado, a presença do tiosulfato promoveu um aumento no módulo de impedância do Incoloy 800, em comparação à solução contendo apenas cloreto, demonstrando uma diminuição na taxa de dissolução da película passiva. Analogamente ao caso anterior, o aumento na concentração desse oxiânion promoveu uma intensificação do módulo de impedância das amostras ensaiadas. Nesse trabalho em específico, os autores

consideraram que a película passiva no Incoloy 800 era constituída por apenas uma camada compacta, apresentando assim, uma única constante de tempo.

2.4.3.1 Estudo da eficiência do inibidor de corrosão ETA através da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Com relação ao estudo da eficiência do inibidor de corrosão etanolamina sobre o comportamento eletroquímico das superligas, dois trabalhos se destacam, o de Namduri e Nasrazadani (2006) para o Inconel 600 e o de Wang e Wang (2015) para o Inconel 690. Em ambos os casos, os autores fizeram uso de CEE para interpretação física dos resultados.

Namduri e Nasrazadani (2006) avaliaram o comportamento eletroquímico da superliga Inconel 600 imersa em solução de ETA (pH 9,0) através da técnica EIS para diferentes tempos de imersão (6, 12, 24 e 48 horas) à temperatura ambiente em condição aerada. Para tanto, os autores fizeram uso do circuito apresentado na Figura 33.

Figura 33 - Modelo de circuito elétrico equivalente proposto para ajuste dos diagramas de impedância para o Inconel 600 na presença da etanolamina

Fonte: (NAMDURI e NASRAZADANI, 2006)

Nesse modelo foi empregado um sistema em cascata, composto por dois componentes R-C. Re corresponde à resistência do eletrólito e o primeiro componente R-C, representado por Cp e Rct, foram atribuídos a capacitância à polarização e a resistência à transferência de carga, respectivamente. O segundo, representado por C2 e Rad, corresponderiam à capacitância e à resistência referentes à adsorção do inibidor. De acordo com os autores, a resistência à polarização corresponderia à soma entre Rct e Rad.

Nos resultados obtidos pelos autores, tanto arcos capacitivos como indutivos foram observados nos diagramas de Nyquist (faixa de frequência de 100kHz – 5mHz) e à medida que o tempo de imersão aumenta, nota-se uma diminuição no

tamanho dos arcos indutivos, os quais estariam associados à relaxação do recobrimento de intermediários sobre a superfície metálica (NAMDURI e NASRAZADANI, 2006). A diminuição desses arcos denotaria a ocorrência de um possível processo de dessorção da molécula ao longo do tempo. Porém, os autores não apresentaram os resultados dos ajustes dos diagramas com o modelo proposto.

Conforme abordado no item 2.4.2, Wang e Wang (2015) fizeram uso da técnica de impedância de modo a compreender melhor os resultados obtidos nos ensaios de polarização para a liga Inconel 690, imersa nas diferentes soluções desaeradas contendo o inibidor de corrosão (2ppm, 5ppm, 10ppm, 20ppm, 40ppm), à temperatura de 280°C. Para a interpretação dos diagramas de Nyquist, os autores adotaram o circuito apresentado na Figura 34.

Figura 34 - Modelo de circuito elétrico equivalente proposto para ajuste dos diagramas de impedância do Inconel 690 na presença da etanolamina

Fonte: (WANG e WANG, 2015)

Similar ao modelo anterior (Figura 33) trabalhou-se com um sistema em cascata constituído por dois componentes R-C, onde a resistência do segundo componente está em série com um elemento Warburg, comumente associado a processos difusivos. R_s representa a resistência do eletrólito e o primeiro componente R-C representa a capacitância à polarização (C_p) e resistência à polarização (R_p), enquanto que o segundo representa a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) e a resistência à transferência de carga (R_{ct}). Conforme os resultados dos ajustes realizados, para uma concentração de 2ppm, o eletrodo apresentou o maior valor de R_p , porém este tende a diminuir à medida que a concentração da amina aumenta em solução, denotando a formação de um óxido mais condutor. Por sua vez, os valores de C_{dl} e R_{ct} aparentam ser pouco influenciados pelo teor de ETA, enquanto que o valor da impedância Warburg tende a aumentar à medida que a concentração do agente aumenta em solução, apresentando o valor máximo para 20ppm de ETA, denotando uma dificuldade de

difusão de espécies entre o eletrodo e o meio. Porém, para uma concentração de 40ppm, seu valor sofre uma pequena queda.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são apresentados os materiais e procedimentos experimentais empregados para o estudo da resistência à corrosão localizada da superliga Incoloy 800 e eficiência do inibidor ETA na proteção contra este tipo de fenômeno.

3.1 MATERIAL PARA ESTUDO

As amostras foram produzidas pela empresa SANDVIK e fornecidas pela Marinha do Brasil. O material foi recebido sob forma de tubo com diâmetro interno de 10,5 mm, espessura de 1,25mm e comprimento de 300 mm. A Tabela 3 apresenta a composição química da amostra do Incoloy 800.

Tabela 3 - Composição química da liga estudada (porcentagem em massa)

Elementos presentes	Composição do Incoloy 800
C	0,012
Si	0,47
Mn	0,61
P	0,01
S	0,001
Cr	22,1
Ni	32,98
Co	0,013
Ti	0,5
Cu	0,026
Al	0,28
N	0,012
Fe	42,98

Fonte: Marinha do Brasil

3.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA PARA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.2.1 Corte das amostras

De modo a ser possível o embutimento das amostras para as etapas subsequentes do trabalho, cortou-se a tubulação em diversos segmentos e

posteriormente procedeu-se à divisão da seção transversal em quatro partes, conforme ilustrado nas Figuras 35 e 36.

Figura 35 - Divisão da tubulação em diversos segmentos

Fonte: Próprio autor

Figura 36 - Divisão dos segmentos em 4 seções transversais

Fonte: Próprio autor

3.2.2 Embutimento das amostras para caracterização microestrutural

As amostras cortadas foram embutidas a quente, utilizando-se resina baquelite com retenção de borda (Aka-Resion Epoxy). Utilizou-se uma embutidora metalográfica modelo EM30D, da empresa TECLAGO, disponível no Laboratório de Caracterização Microestrutural Huberts Colpaert do Departamento da Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo. Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros de embutimento utilizados. A Figura 37 apresenta os corpos de prova após o embutimento.

Tabela 4 - Parâmetros do embutimento

Parâmetros	Valores
Temperatura de cura (°C)	170
Pressão (psi)	1900
Tempo de cura (min)	12,5

Fonte: Próprio autor

Figura 37 - Corpos de prova após o embutimento

Fonte: Próprio autor

3.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.3.1 Lixamento, polimento e análise prévia das amostras

Para a caracterização microestrutural, as amostras embutidas foram lixadas sequencialmente com lixas d'água de granas: 180, 320, 400, 600, 1200. Posteriormente, realizou-se a imersão em banho de ultrassom (marca QUIMIS, modelo Q-335D) com álcool etílico absoluto durante 10 minutos para remoção de resquícios do lixamento. Em seguida, as amostras foram polidas com pasta de diamante, até 1 μ m, e analisadas no microscópio óptico (MO) e no microscópio eletrônico de varredura (MEV) para avaliação da presença de precipitados e inclusões e suas identificações por EDS.

3.3.2 Ataque metalográfico

Realizou-se ataque eletrolítico nas amostras polidas, de modo a revelar a microestrutura. Para tanto, utilizou-se uma fonte de tensão e uma solução de ácido clorídrico 20%, aplicando-se um potencial de aproximadamente 1,5V, por tempos variáveis entre 15 e 25 segundos, baseado na norma ASTM INTERNATIONAL E407-07 (2015). Em seguida as amostras foram novamente analisadas por MO.

3.3.3 Microscopia óptica

Fez-se uso da técnica de microscopia óptica para observações da microestrutura após o ataque eletrolítico. Para tanto, utilizou-se o microscópio OLYMPUS BX60M, disponível no Laboratório de Caracterização Microestrutural Huberts Colpaert do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

Para a caracterização superficial, foram obtidas imagens de elétrons retroespalhados e de elétrons secundários das amostras após o polimento, e foram realizadas análises semi-quantitativas por espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS) dos precipitados e inclusões encontradas. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura “Philips XL-30”, disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo.

3.4 PREPARO DOS ELETRODOS DE TRABALHO PARA OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

3.4.1 Recobrimento dos eletrodos de trabalho com pintura cataforética

Esta etapa foi realizada unicamente com as amostras utilizadas nos ensaios eletroquímicos, e antecedeu o embutimento. No embutimento a quente, é possível a existência de espaços vazios na interface amostra/baquelite devido à cura não homogênea, o que pode ocasionar a ocorrência de corrosão por frestas. De modo a minimizar esse fenômeno, se fez uso do recobrimento dos eletrodos de trabalho com uma tinta cataforética, que é eletrodepositada na superfície da amostra devido à passagem de corrente elétrica entre a amostra e um contraeletrodo.

Para aplicação da tinta, a amostra é colocada no polo negativo de uma fonte de tensão, de modo que as cargas negativas que estarão na superfície do metal irão atrair as cargas positivas da tinta e essa irá se depositar na superfície. Após a deposição, as amostras foram levadas para um forno tipo mufla (marca GRION)

durante 20 minutos a uma temperatura de 177°C. A tinta cataforética (Electrocoat Catiônico Epoxy Preto) utilizada para a pesquisa foi doada pela empresa ELECTROCOATING. Os parâmetros utilizados para a eletrodeposição são apresentados na Tabela 5. A esquematização do processo de revestimento é apresentada na Figura 38.

Tabela 5 - Parâmetros do procedimento de eletrodeposição

Parâmetros	Valores
Tensão aplicada (V)	6,0
Tempo de eletrodeposição (s)	60

Fonte: Próprio autor

Figura 38 - Esquematização do sistema para aplicação do revestimento cataforético

Fonte: Próprio autor

3.4.2 Confecção dos eletrodos de trabalho

Após o embutimento dos corpos de prova protegidos com a pintura cataforética, estes foram providos de um contato elétrico por meio de uma haste metálica, conforme ilustrado na Figura 39. Em seguida, as faces das amostras a serem ensaiadas foram lixadas até a lixa 1200 e imersas em banho de ultrassom utilizando o mesmo procedimento descrito no item 3.3.1, sendo posteriormente colocadas no dessecador durante um período de 24 horas para regeneração da camada passiva.

Figura 39 - Corpo de prova embutido para os ensaios eletroquímicos: a) Detalhe da amostra; b) Eletrodo de trabalho com haste para contato elétrico

Fonte: Próprio autor

3.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados à temperatura e pressão ambiente e em condições aeradas.

3.5.1 Preparação das soluções eletrolíticas

Como eletrólitos foram utilizadas as soluções apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Soluções utilizadas para os ensaios eletroquímicos

Soluções	NaCl (mol/L)	Na ₂ S ₂ O ₃ (mol/L)	ETA (mol/L)	pH médio	Desvio padrão
Solução 1	--	0,075	--	7,15	± 0,36
Solução 2	0,3	--	--	6,78	± 0,19
Solução 3	0,3	10 ⁻³	--	6,83	± 0,14
Solução 4	0,3	10 ⁻²	--	7,07	± 0,2
Solução 5	0,3	0,075	--	6,93	± 0,27
Solução 6	0,3	0,2	--	7,12	± 0,35
Solução 7	0,3	0,3	--	7,02	± 0,31
Solução 8	0,3	--	10 ⁻⁶	9,05	± 0,11
Solução 9	0,3	0,075	10 ⁻⁶	8,97	± 0,19

Fonte: Próprio autor

As concentrações de tiosulfato de sódio utilizadas para as soluções 1 e 5, foram baseadas naquelas empregadas nos trabalhos realizados por Xia, Song *et al.*

(2013) e Xia, Behnamian *et al.* (2014). De acordo com os autores, essa concentração visa simular as condições formadas nas frestas no gerador de vapor das usinas do tipo *CANDU* (XIA, SONG *et al.*, 2013) (XIA, BEHNAMIAN *et al.*, 2014). Trabalhou-se com uma concentração de 0,3M de NaCl para obter uma condição em que fosse possível a quebra da camada passiva, mantendo boa reprodutibilidade entre os potenciais de quebra.

Todas as soluções foram preparadas com reagente padrão analítico e água destilada, seguido da medição de seus pHs com auxílio do pHmetro 826 pH mobile da marca Metrohm, para garantir que o meio em questão se manteria aproximadamente neutro para as condições sem a adição do inibidor de corrosão. Foram realizadas cinco medições dos pHs para cada solução preparada e calculou-se a média e desvio padrão.

Nos experimentos realizados nas soluções contendo o inibidor de corrosão etalonamina (ETA), os pHs foram medidos após a realização dos ensaios pelo fato da adição do inibidor ter sido realizada após o tratamento de redução da camada passiva. De modo a evitar contaminação, os eletrólitos eram descartados após cada experimento.

3.5.2 Células eletroquímicas

Para os ensaios com as soluções 1 a 7, utilizou-se como célula eletroquímica um béquer, empregou-se o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e contraeletrodo na forma de folha de platina com 50mm de comprimento e 10mm de largura (Figura 40). No caso das soluções com o uso do inibidor de corrosão (soluções 8 e 9), utilizou-se o balão volumétrico de fundo chato para facilitar a adição da etanolamina através de uma seringa acoplada a uma das entradas do balão. Utilizou-se um eletrodo de Ag/AgCl como referência, um fio de platina com diâmetro de 1mm e comprimento de 200mm, enrolado em forma de espiral (Figura 41).

Figura 40 - Célula eletroquímica para os ensaios sem ETA

Fonte: Próprio autor

Figura 41 - Célula eletroquímica para os ensaios com ETA

Fonte: Próprio autor

3.5.3 Tratamento de redução da camada passiva

Precedendo todos os ensaios eletroquímicos e com intuito de criar uma superfície reprodutível para os experimentos, realizou-se um tratamento potencioestático nos eletrodos de trabalho para redução da camada formada após preparo das amostras (XIA, BEHNAMIAN, *et al.*, 2014). O tratamento se deu pela aplicação de um potencial catódico durante 15 minutos de -1.000mV vs. ECS para os ensaios onde o eletrodo de referência era o de calomelano e $-957\text{mV vs. Ag/AgCl}$ para os ensaios onde o eletrodo de referência utilizado era o de prata-cloreto de prata. A

Figura 42 apresenta o comportamento observado nessa etapa para todos os meios trabalhados.

Figura 42 - Comportamento típico durante o tratamento potencioestático de redução da camada passiva

Fonte: Próprio autor

3.5.4 Ensaios de potencial de circuito aberto (OCP)

Sucedendo o tratamento apresentado no item 3.5.3, realizou-se a medição do potencial de circuito aberto em função do tempo durante um período de 1 hora, de modo a garantir a estabilização do sistema antes da realização dos ensaios eletroquímicos posteriores.

3.5.5 Ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica

No item 2.4.1, foram apresentados os princípios para o levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica.

Os ensaios foram realizados para todas as condições apresentadas na Tabela 6. A aplicação e registro dos dados foram feitos com potenciostato da PAR (Princeton Applied Research) modelo 273A, através do software CorrWare da empresa Solartron Analytical (Figura 43).

A polarização foi iniciada a um potencial de -30 mV vs. referência em relação ao potencial de circuito aberto para que fosse evidenciada a inversão do sentido da corrente de catódico para anódico. Realizou-se a varredura contínua e ascendente de potencial, com uma velocidade de 0,5mV/s, revertendo o sentido de varredura

quando a densidade de corrente anódica atingia 10^{-3} A/cm^2 . Ao final do experimento, os corpos de prova eram lavados com água destilada, secos com álcool etílico absoluto e um secador para posterior observação no microscópio óptico (MO) e no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Figura 43 - Equipamento utilizado para os ensaios de polarização

Fonte: Próprio autor

3.5.6 Análise das regiões preferenciais para início do processo corrosivo

De modo a compreender melhor como se inicia e se propaga o processo corrosivo na superliga Incoloy 800, realizou-se o levantamento de uma curva potenciodinâmica com os mesmos parâmetros apresentados no item anterior para as soluções 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M). Entretanto, diferentemente dos ensaios cíclicos, o encerramento do experimento se deu no momento que o material deixa a região passiva, sendo evidenciado pelo aumento brusco da corrente. Ao final do experimento, os corpos de prova foram lavados com água destilada, secos com álcool etílico absoluto e um secador para posterior observação no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

3.5.7 Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Os experimentos foram realizados para todas as condições apresentadas na Tabela 6 utilizando o potenciostato da PAR (Princeton Applied Research) modelo

273A acoplado ao analisador de frequência SOLATRON (modelo SI 1260), com controle pelo software Zplot® (Figura 44).

Os ensaios de EIS foram realizados em uma faixa de frequência de 100kHz até 10mHz utilizando uma amplitude de perturbação 10mV (rms) em torno do potencial de circuito aberto. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Figura 44 - Equipamento utilizado para os ensaios de impedância

Fonte: Próprio autor

Com intuito de compreender melhor a interação dos íons tiosulfato, cloreto e ambos em conjunto sobre o comportamento da liga Incoloy 800 em função do tempo, realizaram-se também ensaios de EIS durante um período 12h em torno do OCP para as soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), utilizando os mesmos parâmetros descritos anteriormente. Os espectros foram obtidos a cada 2h dentro do tempo estipulado.

Com auxílio do software Zview, realizaram-se os ajustes dos diagramas de EIS com circuitos elétricos equivalentes (CEE) para todas as condições dos experimentos.

3.6 ANÁLISES DE XPS

As composições químicas da película passiva formada nas diversas condições foram analisadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

(XPS), utilizando equipamento da Thermofisher Scientific, modelo K-Alpha com fonte de radiação de Al-K α . Os espectros foram obtidos com diâmetro do feixe de 400 micrômetros.

Foram obtidos espectros de alta resolução para três condições diferentes: (1) amostra não ensaiada; (2) amostras imersas durante 1 hora; (3) amostras submetidas ao ensaio de polarização utilizando os mesmos parâmetros do item 3.5.5, sendo analisadas as regiões não atacadas. A amostra não ensaiada foi lixada até a granulometria 4000 e os elementos analisados foram o Cr, Fe, Ni e O. Já para as condições 2 e 3, as amostras foram lixadas até granulometria 1200 e as especificações das soluções empregadas e dos elementos analisados são apresentadas nas Tabelas 7 e 8, respectivamente. As energias de ligação foram calibradas utilizando o pico do C1s a 284,8 eV como referência. A avaliação do estado químico dos elementos foi realizada por meio do ajuste de curvas no programa Advantage, empregando algoritmo do tipo Smart.

Tabela 7 – Amostras submetidas ao tempo de imersão de 1 hora

Amostra	Solução	Elementos
1	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M	Cr, Fe, Ni, O e S
2	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M	Cr, Fe, Ni, O e S
3	NaCl 0,3M	Cr, Fe, Ni, O e Cl
4	NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M	Cr, Fe, Ni, O, S e Cl
5	NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M	Cr, Fe, Ni, O, S e Cl
6	NaCl 0,3M + ETA 10 ⁻⁶ M	Cr, Fe, Ni, O, Cl, N e C
7	NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M + ETA 10 ⁻⁶ M	Cr, Fe, Ni, O, S, Cl, N e C

Fonte: Próprio autor

Tabela 8 – Amostras submetidas ao ensaio de polarização

Amostra	Solução	Elementos
8	NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M	Cr, Fe, Ni, O, S e Cl
9	NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M	Cr, Fe, Ni, O, S e Cl

Fonte: Próprio autor

Os experimentos de perfil de profundidade foram realizados nas condições apresentadas na Tabela 9, através do sputtering por íons de Ar⁺. Cada ciclo de sputtering teve duração de 30 segundos de exposição a íons Ar⁺ com energia de 3 keV num total de 200 ciclos. A velocidade de desbaste foi de 0,65nm/s. As amostras 1 a 5 foram previamente lixadas até granulometria 1200.

Tabela 9 – Amostras submetidas nas diferentes condições para obtenção do perfil de profundidade

Amostra	Condição	Solução	Elementos
Amostra não ensaiada	Lixada até granulometria 4000	--	Cr, Fe e Ni
1	Imersão durante 1 hora	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M	Cr, Fe e Ni
2	Imersão durante 1 hora	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M	Cr, Fe e Ni
3	Imersão durante 1 hora	NaCl 0,3M	Cr, Fe e Ni
4	Imersão durante 1 hora	NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M	Cr, Fe e Ni
5	Imersão durante 1 hora	NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M	Cr, Fe e Ni

Fonte: Próprio autor

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos. Inicialmente apresenta-se a caracterização microestrutural da liga, seguido pelos resultados dos ensaios de potencial de circuito aberto, polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica. Após os resultados de polarização são apresentadas as análises realizadas por MEV da morfologia da corrosão após experimentos. Por fim, é apresentada a caracterização da película passiva formada no Incoloy 800, obtida através da análise por XPS.

4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A Figura 45 mostra a imagem de microscopia óptica da liga Incoloy 800 após ataque eletrolítico em solução de 20% de HCl, aplicando um potencial de aproximadamente 1,5V, por tempos variáveis entre 15 e 25 segundos, conforme a norma ASTM INTERNATIONAL E407-07 (2015). Para auxiliar na visualização dos precipitados presentes na matriz metálica, desenharam-se círculos vermelhos para melhor destaque. Na Figura 46 é apresentada uma imagem mais detalhada de uma das regiões após o ataque.

Figura 45 - Imagem por microscopia óptica da superliga Incoloy 800 após ataque eletrolítico em solução de 20% de HCl, evidenciando os precipitados superficiais

Fonte: Próprio autor

Figura 46 - Imagem de uma região selecionada após o ataque eletrolítico da superliga Incoloy 800

Fonte: Próprio autor

No item 2.2 foi abordado sobre a metalurgia das superligas, sendo destacada a existência de uma matriz austenítica como característica em comum entre elas. Tal fase é apontada na literatura (SIMS e HAGEL, 1972) por apresentar como características a capacidade de manter suas propriedades em uma ampla faixa de temperatura, bem como o controle da precipitação de compostos intermetálicos na matriz. Nota-se na Figura 45 a existência dessa fase no material que está sendo estudada, conforme análises comparativas com os trabalhos de Xia, Song *et al.* (2013) e Dutta, Jagannath *et al.* (2006). Conforme exposto por Xia, Song *et al.* (2013), as amostras foram submetidas a um ataque metalográfico com o reagente químico Marble (solução composta por 10g de sulfato de cobre, 50ml de HCl concentrado e 50ml de água destilada) durante um período de 15 segundos, obtendo-se assim uma microestrutura austenítica constituída por grãos equiaxiais. É interessante relatar que de acordo com os autores, foram evidenciadas partículas de TiN ao longo da superfície da liga, apresentando tamanhos da ordem de 2 - 4 μm. Por sua vez, no trabalho de Dutta, Jagannath *et al.* (2006), a amostra analisada havia sido previamente trabalhada a frio, onde através de difração de Raios X foi determinada a presença de uma fase austenítica, porém com uma pequena fração de fase martensítica, apenas evidenciada através da análise no microscópio eletrônico de transmissão. Assim como no trabalho de Xia, Song *et al.* (2013), os

autores também observaram a existência de precipitados de TiN distribuídas ao longo da superfície da liga Incoloy 800.

Na Figura 47 é apresentada uma série de imagens obtidas por MEV com diferentes ampliações da superfície das amostras polida sem a realização do ataque eletrolítico, de modo a analisar a morfologia das partículas precipitadas. Com intuito de determinar a composição química desses componentes, realizou-se análises por EDS, com um espectro sendo apresentado na Figura 48, cujas semi-quantificações dos elementos são exibidas na Tabela 10.

Figura 47 - Micrografias obtidas por MEV, elétrons secundários, da superfície da superliga Incoloy 800 apresentando precipitados com tamanhos médios da ordem de 4 - 6 μ m

Fonte: Próprio autor

Figura 48 – Precipitados na microestrutura da superliga Incoloy 800: a) Micrografia; b) Espectro por EDS

Fonte: Próprio autor

Tabela 10 - Semiquantificações do espectro da Figura 48

Elemento	Porcentagem em massa	Porcentagem atômica	Erro (%)
Nitrogênio (N)	6,59	19,45	4,58
Titânio (Ti)	92,53	79,85	0,73
Cromo (Cr)	0,88	0,70	21,14

Fonte: Próprio autor

Analizando as imagens apresentadas na Figura 45, é possível visualizar certa homogeneidade na distribuição dos precipitados presentes na microestrutura do material. Nota-se a partir da análise de EDS que o material apresenta partículas de nitreto de titânio (TiN), com tamanhos médios da ordem de 4 a 6µm. Tais partículas são caracterizadas como sendo precipitados de segunda fase, comumente encontrados na estrutura austenítica de algumas ligas do tipo Fe-Ni-Cr (JACKSON e SHIRZADI, 2014). Sua estrutura cristalina característica é reportada na literatura como sendo hexagonal (DUTTA, PURANDARE, *et al.*, 2004) (DUTTA, 2009), o que se reflete no formato “facetado” visualizado na Figura 47. Vale ressaltar que devido à distinção entre as estruturas do precipitado e da matriz metálica (estrutura CFC) a região interfacial apresentará certo grau de incoerência metalográfica, acarretando um aumento na energia do sistema (CALLISTER, 2014). Caso o material venha a ser exposto em um ambiente agressivo, essa região em especial poderá vir a se tornar um local preferencial para o ataque de modo a reduzir essa energia.

4.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Neste item serão apresentados os resultados dos ensaios eletroquímicos realizados para o Incoloy 800. De modo a facilitar a análise dos dados, todos os potenciais foram convertidos para a escala do eletrodo de calomelano saturado (ECS).

4.2.1 Ensaios de potencial de circuito aberto (OCP)

Os ensaios de potencial de circuito aberto (*open circuit potential* – OCP) foram realizados logo após submeter as amostras ao pré-tratamento de redução da camada passiva na própria solução de trabalho. Para o caso dos meios envolvendo o inibidor de corrosão, a adição da ETA foi realizada no início do experimento.

Na Figura 49 são apresentados os resultados dos ensaios para as soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M).

Figura 49 - Variação do potencial de circuito aberto da superliga Incoloy 800 para as soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M)

Fonte: Próprio autor

Iniciando a análise pelas curvas que envolvem as soluções contendo cada uma das duas espécies agressivas: NaCl 0,3M e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M, verifica-se que no meio contendo apenas o íon tiosulfato, o Incoloy 800 apresentou potencial mais nobre, -149 ± 17 mV (ECS), contra um OCP de -232 ± 2 mV (ECS) em NaCl 0,3M. No trabalho realizado por Xia *et al.* (2013), os valores dos OCP obtidos para soluções

com estas mesmas composições foram mais negativos. Para a solução com apenas íons cloreto, o OCP foi de aproximadamente $-360\text{mV}_{\text{vs. ECS}}$, enquanto que para o meio de tiosulfato, o valor foi de aproximadamente $-330\text{mV}_{\text{vs. ECS}}$ (XIA, SONG *et al.*, 2013), o que pode ser atribuído ao fato destes autores terem trabalhado em solução desaeada. Entretanto, tanto no trabalho de Xia, Song *et al.* (2013) como no presente trabalho, observa-se que a amostra exibiu comportamento mais nobre quando imersa no meio contendo apenas íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Por sua vez, na presença de tiosulfato e cloreto ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,075\text{M}$), é possível verificar um efeito significativo da adição do primeiro ânion sobre o OCP, uma vez que a curva exibiu um potencial muito próximo daquele exibido na solução apenas com tiosulfato: $-139 \pm 25 \text{ mV (ECS)}$, o que pode indicar uma possível adsorção preferencial do íon tiosulfato, apesar da maior concentração de cloreto no meio.

A Figura 50 apresenta as comparações entre os OCP obtidos com diferentes concentrações de tiosulfato, mantendo constante a concentração de íons cloreto: soluções 2 ($\text{NaCl } 0,3\text{M}$), 3 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 10^{-3}\text{M}$), 4 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 10^{-2}\text{M}$), 5 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,075\text{M}$), 6 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,2\text{M}$) e 7 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,3\text{M}$).

Figura 50 - Variação do potencial de circuito aberto da superliga Incoloy 800 para as soluções 2 ($\text{NaCl } 0,3\text{M}$), 3 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 10^{-3}\text{M}$), 4 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 10^{-2}\text{M}$), 5 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,075\text{M}$), 6 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,2\text{M}$) e 7 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,3\text{M}$)

Fonte: Próprio autor

Nota-se uma dependência entre o OCP e a razão $[\text{Cl}^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$. Tomando como parâmetro a solução de NaCl 0,3M, observa-se que para uma pequena adição de tiosulfato ao meio, solução 3 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M), a liga apresentou comportamento similar ao da condição onde apenas o Cl^- estava presente. Esse resultado indica que, devido à concentração de cloreto no meio ser muito superior ($[\text{Cl}^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 300$), o processo de adsorção é dominado por este íon, inibindo a interação entre os íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e o filme passivo, refletindo em um OCP próximo à condição onde apenas o Cl^- estava presente. Em contrapartida, é possível verificar um aumento do OCP quando a concentração de tiosulfato foi aumentada em 10 vezes (solução 4 - NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-2}M), o qual se torna mais nobre em aproximadamente 42 mV. Apesar da variação ser relativamente pequena, esse resultado indica que, a partir de uma certa concentração de tiosulfato (razão $[\text{Cl}^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ crítica), este íon passa a competir com o cloreto pelos sítios de adsorção na película passiva, influenciando no valor do potencial.

Com o aumento da concentração de tiosulfato no meio (soluções 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 6 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2M) e 7 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M)), observa-se uma intensificação no comportamento descrito no parágrafo anterior. Assim, a liga apresenta OCP cada vez mais nobre à medida que a razão $[\text{Cl}^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ diminui, refletindo em um potencial cada vez mais positivo. Entretanto, quando a concentração de tiosulfato se equipara à de cloreto, soluções 6 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2M) e 7 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M), os valores de OCP se tornam praticamente constantes, indicando uma saturação no processo de adsorção dos íons tiosulfato à superfície do eletrodo.

A Figura 51 apresenta as comparações entre os ensaios de OCP para a solução de NaCl 0,3M (2) e de NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M (5) sem e com a adição de 10^{-6}M do inibidor de corrosão etanolamina (ETA) (soluções 8 e 9). Analisando as curvas das soluções contendo ETA, é interessante notar que a liga apresentou comportamentos distintos. Na solução 8 (NaCl 0,3M + ETA 10^{-6}M), nota-se um comportamento mais nobre do eletrodo se comparado à condição envolvendo apenas o Cl^- (solução 2). Já para a condição envolvendo ambos os agentes agressivos (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M) a adição de 10^{-6}M do inibidor promoveu uma diminuição do OCP (solução 9). Entretanto, destaca-se que o OCP das soluções contendo ETA são bastante semelhantes, indicando uma adsorção

preferencial do inibidor na superfície do eletrodo, independentemente da composição do eletrólito.

Figura 51 - Variação do potencial de circuito aberto da superliga Incoloy 800 para as soluções 2 (NaCl 0,3M), 5 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M), 8 (NaCl 0,3M + ETA 10⁻⁶M) e 9 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M + ETA 10⁻⁶M)

Fonte: Próprio autor

Analisando todas as curvas apresentadas (Figuras 49 a 51), é possível observar um comportamento em comum. Nos momentos iniciais do registro do OCP (após o tratamento de redução da camada passiva) tem-se um aumento rápido do potencial, seguido por uma estabilização com leve tendência de alta. Esse comportamento inicial caracteriza o relaxamento do sistema de volta ao OCP após o processo de polarização. Por sua vez, a região linear com leve tendência de aumento, indica que a camada de óxido aumenta sua espessura com o tempo de imersão, independentemente da composição da solução, ou mesmo que processos de adsorção estão ocorrendo sobre a superfície do eletrodo. O fato de que todas as curvas apresentaram comportamento muito semelhante é forte indicativo de que o pré-tratamento empregado é eficiente no sentido de obter uma película com características mais uniformes e reprodutíveis. Além do mais, os potenciais apresentam-se sem oscilações, indicando a formação de uma película passiva estável.

A Tabela 11 apresenta os valores médios de OCP juntamente com seus desvios padrão. Estes últimos indicam a existência de uma correlação entre a composição da solução e a reprodutibilidade dos potenciais finais.

Tabela 11 - Médias e desvios padrões dos potenciais de circuito aberto do Incoloy 800 após uma hora de imersão nos diferentes meios estudados

Soluções	Potencial final médio das triplicatas (mV vs. ECS)	Desvio padrão (mV vs. ECS)
Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M (1)	-149	± 16,8
NaCl 0,3M (2)	-232	± 2,2
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M (3)	-223	± 5,4
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻² M (4)	-181	± 6,7
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M (5)	-139	± 25,2
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,2M (6)	-113	± 16,5
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M (7)	-127	± 13,4
NaCl 0,3M + ETA 10 ⁻⁶ M (8)	-211	± 12,9
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M + ETA 10 ⁻⁶ M (9)	-193	± 31,6

Fonte: Próprio autor

Comparando as soluções 1 (Na₂S₂O₃ 0,075M) e 2 (NaCl 0,3M), nota-se um maior desvio padrão na primeira condição, podendo indicar uma interação muito mais dinâmica (adsorção-dessorção) entre o tiossulfato e a superfície do eletrodo, do que do cloreto com o eletrodo. Com a adição de S₂O₃²⁻ ao meio contendo Cl⁻: soluções 3 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 10⁻³M), 4 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 10⁻²M) e 5 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M), observa-se maiores valores de desvios padrões à medida que a concentração do primeiro agente aumenta, dando suporte à hipótese de que a interação entre o tiossulfato e a camada passiva é um processo mais dinâmico. É interessante notar que, além dos potenciais finais médios das soluções 6 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,2M) e 7 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,3M) serem próximos, os desvios padrões são menores em relação a solução 5, indicando uma correlação entre a interação do oxiânion com a superfície da amostra e sua concentração no meio.

Com o acréscimo da ETA (soluções 8 e 9), observa-se uma diminuição na reprodutibilidade do OCP. Este comportamento indica uma adsorção competitiva entre os diferentes íons responsáveis tanto pelo ataque como pela proteção do material. A convergência para um valor comum de OCP na presença da ETA, apesar da baixa concentração no meio, indica uma forte interação entre o inibidor e o eletrodo.

4.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas

Neste item são apresentados os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica para cada solução estudada. A Figura 52 apresenta os ensaios realizados nas soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M).

Figura 52 – Curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas do Incoloy 800 para as soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M). A ampliação representa detalhes da curva em meio contendo apenas cloreto

Fonte: Próprio autor

Nos ensaios envolvendo apenas os íons tiosulfato (solução 1 – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M – curva azul), foi observada uma região passiva, com densidade de corrente de cerca de $10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, seguida de um aumento na densidade de corrente em potenciais próximos a 800mV vs. ECS. Entretanto, quando o sentido da varredura foi invertido, constatou-se uma queda imediata da densidade de corrente, cujo valor para cada potencial, foi praticamente igual ao determinado durante a varredura direta, não sendo possível visualizar a ocorrência de histerese, indicando que o aumento da corrente não estaria atrelado à quebra da película passiva, o que posteriormente foi confirmado pelas análises das amostras no microscópio óptico. O mesmo comportamento foi observado nos trabalhos realizados por Xia *et al.* publicados em 2013, 2014 e 2015 (XIA, SONG *et al.*, 2013, XIA, BEHNAMIAN *et al.*, 2014 e XIA, ZHU *et al.*, 2015), ambos para a liga Incoloy 800, e por Tsai e Wu

(2000) para a liga Inconel 690. Tsai e Wu (2000) realizaram o levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica para três diferentes concentrações de tiossulfato (0,001M; 0,01M; 0,1M). Conforme exposto pelos autores, ocorreu um aumento da corrente em potenciais superiores a 750mV *vs.* ECS, porém não foi evidenciada a formação de pites pelas análises posteriores das amostras em microscópio óptico. O aumento da corrente observado foi atrelado a algum processo de oxidação não relacionado ao eletrodo. No trabalho de Xia, Song *et al.*, (2013) para a solução de Na₂S₂O₃ 0,075M, as amostras do Incoloy 800 apresentaram uma região passiva nas faixas de -200mV *vs.* ECS até 1000mV *vs.* ECS, seguido pelo aumento da corrente. Os autores atribuíram esse aumento ao processo de transpassivação. Em um trabalho mais recente de Xia, Behnamian *et al.* (2014), os autores apontaram que o aumento da densidade de corrente observado para o meio contendo apenas tiossulfato (Na₂S₂O₃ 0,075M) estaria parcialmente atrelado a oxidação dessa espécie. Além disso, conforme apresentado no trabalho de Wu, Wang *et al.* (2017), o íon tiossulfato pode se oxidar para o tetrionato ou espécies de maior valência. No atual trabalho, durante o aumento de corrente não foi observado evolução de bolhas na superfície do eletrodo de trabalho, indicando que o aumento não estaria atrelado à oxidação da água, mas de uma possível oxidação do íon tiossulfato, conforme observações na literatura (XIA, BEHNAMIAN *et al.*, 2014) (WU, WANG *et al.*, 2017).

Faichuk (2013) analisou o comportamento eletroquímico da liga Incoloy 800 através do levantamento de curvas de polarização potenciodinâmicas em solução desaerada de Na₂S₂O₃ 0,1M, abrangendo uma faixa de potencial de 150mV *vs.* ECS abaixo do OCP até 1000mV *vs.* ECS. Para tal, o autor realizou um pré tratamento de redução da película de óxido (aplicação de um potencial de -1200mV *vs.* ECS) durante uma hora, antecedendo os experimentos. De acordo com as observações realizadas pelo autor, pode-se dividir a curva obtida em três regiões: a primeira, correspondente à faixa de potencial de aproximadamente -500mV *vs.* ECS - -300mV *vs.* ECS (faixa na qual ocorre a inversão no sentido da corrente de catódico para anódico), foi correlacionada à etapa onde o filme passivo ainda não está totalmente formado; a segunda, representada pela faixa de potencial entre -300mV *vs.* ECS - +300mV *vs.* ECS, foi atribuída à região passiva; e a terceira, para potenciais superiores a +300mV *vs.* ECS (onde observou-se o aumento brusco da densidade de corrente), compreende a região de comportamento transpassivo. É interessante

destacar que na curva obtida por Faichuk (2013) foi verificado um pico anódico no potencial de +100mV vs. ECS. O autor atrelou esse pico a uma possível mudança nas propriedades do filme passivo da liga. Entretanto, ao compararmos com a curva obtida no atual trabalho (Figura 52) e com as registradas na literatura (XIA, SONG *et al.*, 2013) (XIA, BEHNAMIAN *et al.*, 2014) (XIA, ZHU *et al.*, 2015) (WU, WANG *et al.*, 2017), as quais foram obtidas em condições desaeradas, não constatou-se a existência de picos anódicos para os ensaios realizados na presença do íon tiosulfato.

Com relação à solução 2 (NaCl 0,3M – curva vermelha), a região com corrente passiva foi mais extensa, e o aumento de corrente só foi evidenciado em potenciais próximos a 1000mV vs. ECS, sendo o maior entre todos os experimentos. Para esta curva, nota-se picos de corrente em duas regiões da curva, um em potenciais próximos a 300mV vs. ECS, e outros próximos ao potencial de quebra da película na faixa de potencial de aproximadamente 750mV vs. ECS a 900mV vs. ECS (em detalhe na Figura 52). Conforme abordado no item 2.4.1, dentro da região passiva, abaixo do potencial de pite, é possível o surgimento de pites metaestáveis, caracterizados por não apresentarem condições que favoreçam seu crescimento, resultando em sua repassivação. Tal fenômeno se caracteriza pela ocorrência de picos de correntes na região passiva, como pode ser visualizado na curva vermelha (solução 2 – NaCl 0,3M). Em potenciais mais elevados, cerca de 1000mV vs. ECS, observa-se um aumento continuado da corrente caracterizando a quebra da película de óxido. Este último aspecto é corroborado pela presença da histerese e também pela análise microscópica posterior da superfície das amostras. Comparando com a literatura (XIA, SONG *et al.*, 2013) e (XIA, BEHNAMIAN *et al.*, 2014), as mesmas características foram observadas para a liga Incoloy 800 com concentrações de cloreto superiores à utilizada nesse trabalho. Conforme exposto pelos autores, o aumento da corrente foi observado em potenciais próximos a 620mV vs. ECS, também em decorrência da formação de pites. Assim como no presente trabalho, foram observados pelos autores picos de corrente dentro da região passiva, denotando a formação de pites metaestáveis. Na Figura 52, nota-se que após a reversão do sentido de varredura, a curva inversa “interceptou” a curva direta no potencial próximo a 950mV vs. ECS. Conforme abordado no item 2.4.1, o potencial referente a esse cruzamento é denominado potencial de repassivação (E_r), e abaixo desse

potencial, não será possível a nucleação de pites estáveis, porém acima dele, caso existam pites já nucleados, estes podem vir a crescer.

Já para solução 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M – curva verde), é possível observar um efeito expressivo da presença de tiosulfato junto ao cloreto. A curva obtida nesse meio apresentou não só um potencial de quebra inferior ao observado para a solução 2, mas também uma histerese acentuada na varredura reversa que não intercepta a curva anódica ascendente na região passiva, mostrando uma impossibilidade de repassivação. É interessante relatar que, durante os ensaios, não foram observados os picos de corrente característicos da nucleação de pites metaestáveis durante a varredura direta. Na literatura é comumente relatada a existência de uma correlação entre a concentração de ambos os agentes agressivos (tiosulfato e cloreto) e o comportamento das superligas frente à corrosão. De acordo com o proposto por Tsai e Wu (2000), o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ no meio contendo íons Cl^- pode atuar tanto de modo inibidor, como promovendo uma intensificação do processo corrosivo localizado, dependendo da proporção entre ambos os íons em solução. Essa dupla ação causada pelo tiosulfato em função de sua concentração estaria atrelada à adsorção competitiva pelos sítios preferenciais para o ataque do Cl^- . Conforme os resultados obtidos pelos autores, quando o tiosulfato se apresenta com concentrações muito inferiores em comparação ao cloreto (alta razão $[\text{Cl}^-/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$), como no caso da solução 5, a superfície da liga é majoritariamente ocupada pelo Cl^- , sendo este o responsável pelo início da corrosão por pite. Nessa condição, o tiosulfato atua como um catalisador do processo corrosivo através de sua redução para S^0 , podendo ser subsequentemente reduzido para formar o H_2S , cuja adsorção sobre o metal base pode intensificar a dissolução metálica. Entretanto, à medida que a concentração do oxianion aumenta em relação ao cloreto (menores razões $[\text{Cl}^-/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$), o tiosulfato passa a adsorve-se preferencialmente nos sítios em que o Cl^- tende a ocupar, inibindo assim a ação prejudicial promovida por esse segundo ânion no sentido de promover a quebra da película passiva.

Na Figura 53 são apresentadas as comparações entre as curvas de polarização obtidas com diferentes concentrações de tiosulfato, mantendo constante a concentração de íons cloreto: solução 2 (NaCl 0,3M), 3 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M), 4 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-2}M), 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,75M), 6 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2M) e 7 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M). Na Figura 54 são apresentadas as variações dos potenciais de quebra médios (E_p) em função da

concentração de tiosulfato para as condições onde foi constatada quebra da película passiva.

Figura 53 – Curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas do Incoloy 800 nas soluções 2 (NaCl 0,3M), 3 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 10⁻³M), 4 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 10⁻²M), 5 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M), 6 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,2M) e 7 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,3M)

Fonte: Próprio autor

Figura 54 – Potenciais de quebra médios (Ep) em função da concentração de tiosulfato na presença de NaCl 0,3M

Fonte: Próprio autor

Assim como para os ensaios de OCP, nota-se a existência de uma correlação entre o comportamento do Incoloy 800 durante o ensaio e a razão $[Cl^-/S_2O_3^{2-}]$ no meio. Inicialmente, para a solução 3 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 10⁻³M-menor concentração de tiosulfato estudada), apesar da pequena quantidade de tiosulfato,

observa-se que o eletrodo se comporta de duas maneiras distintas. No primeiro caso, representado pela curva amarela, nota-se um forte aumento da densidade de corrente (aproximadamente uma ordem de grandeza) em potenciais próximos a +300 mV *vs.* ECS, a qual continua a aumentar até a reversão no sentido de varredura. Após a reversão, observa-se a formação de uma extensa histerese, denotando a impossibilidade de repassivação. Em contrapartida, para o segundo caso, representado pela curva laranja, nota-se um comportamento similar ao observado na condição onde apenas o Cl⁻ estava presente (curva vermelha). Esta curva apresentou uma extensa região passiva, com uma pequena oscilação de corrente próximo de + 700mV *vs.* ECS, seguida pela quebra do filme em um potencial próximo ao da solução de NaCl 0,3M (solução 2-curva vermelha). Porém, quando da reversão da varredura a histerese foi bem mais extensa que na solução 2 e o eletrodo não repassivou. Uma das hipóteses para explicar tais resultados é baseada na baixa concentração local de tiosulfato, em relação ao cloreto, na região onde se forma o pite metaestável. Conforme abordado nos trabalhos realizados por Tsai e Wu (2000) e Xia, Song *et al.* (2013), os íons S₂O₃²⁻ estabilizam os pites metaestáveis através da eletromigração. A esta se segue a redução dos íons no interior do pite, impossibilitando a repassivação. Porém, quando a concentração de tiosulfato é muito inferior à concentração de íons cloreto, é possível que quando ocorra a nucleação do pite metaestável, o tiosulfato não se encontre em concentração suficiente nas proximidades desta região para que possa ocorrer a eletromigração para o interior da cavidade, o que possibilita a repassivação do pite. Como consequência, o eletrodo se comportará de maneira similar à condição onde apenas o Cl⁻ está presente (solução 2) até o momento da quebra da película. Após a quebra, o tiosulfato contribui para a manutenção do processo de dissolução, refletindo na extensa faixa de histerese observada na curva laranja e na impossibilidade de repassivação da película. Por outro lado, caso ocorra a nucleação do pite metaestável e o tiosulfato apresenta condições para eletromigrar para o interior da cavidade, ocorre estabilização do pite e aumento brusco da corrente em potencial inferior, com forte histerese e ausência de repassivação (curva amarela).

Partindo-se para a solução 4 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 10⁻²M), representada pela curva azul claro, observa-se um comportamento similar ao da solução 5 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M), ou seja, o aumento brusco da corrente, seguido pela formação de uma ampla faixa de histerese, não sendo observado nem a existência

de oscilações de corrente abaixo do potencial de quebra, nem repassivação. Nessa condição, provavelmente, a concentração local de tiosulfato é suficientemente elevada para promover a estabilização do pite desde que ele é nucleado (não permitindo a ocorrência de pites metaestáveis), refletindo em um potencial de quebra mais negativo, conforme apresentado na Figura 54 e Tabela 12. É interessante notar que o potencial de pite para esta condição, assim como para um dos casos apresentados para a solução com tiosulfato 10^{-3}M (curva amarela), é muito semelhante ao potencial no qual ocorreu a nucleação de um pite metaestável na solução contendo apenas íons cloreto (curva vermelha). Entretanto, para estas duas condições, apesar da menor concentração, o potencial de quebra foi inferior àquele determinado na solução na qual a concentração de íons tiosulfato foi de $0,075\text{M}$ (solução 5-curva verde). Porém, como nem todas as curvas levantadas na solução 4 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \ 10^{-2}\text{M}$) apresentaram potenciais de quebra inferiores à solução 5 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \ 0,075\text{M}$), é difícil estabelecer a condição vista pela curva azul claro (solução 4) como sendo crítica, na qual a liga apresenta a menor resistência. Uma possível hipótese para os resultados observados é a natureza estocástica da nucleação dos pites metaestáveis, ou seja, os pites nem sempre vão nuclear no mesmo potencial.

Comparando os resultados obtidos para os meios contendo $\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \ 0,2\text{M}$ (solução 6 – curva rosa) e $\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \ 0,3\text{M}$ (solução 7 – curva preta), observa-se um efeito inibidor por parte do tiosulfato, corroborando com o comportamento observado na literatura (TSAI e WU, 2000). Nota-se que quando as concentrações dos dois ânions são próximas (baixa razão $[\text{Cl}^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$) ou mesmo iguais (razão $[\text{Cl}^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ igual a 1), as curvas passam a se comportar de maneira similar à curva da solução 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \ 0,075\text{M}$ – curva azul da Figura 52), onde observou-se um aumento da densidade de corrente em potenciais próximos a $800\text{mV}_{\text{vs. ECS}}$, porém sem a ocorrência de histerese na varredura reversa, o que mostra que não houve quebra da película passiva. A ocorrência da oxidação dos íons tiosulfato é a hipótese mais provável para explicar este comportamento, já que não se observou a evolução de oxigênio sobre a superfície do eletrodo de trabalho.

É interessante destacar que o comportamento observado na Figura 54 reforça a hipótese do duplo efeito promovido pelo oxiânion na presença de íons cloreto, conforme apontado por Tsai e Wu (2000). Assim, o aumento inicial da concentração dessa primeira espécie estabiliza os pites metaestáveis e promove a diminuição do

potencial de pite, o qual atinge um valor mínimo. Entretanto, a partir de uma determinada concentração do oxiânion o potencial de pites aumenta, e este passa a atuar como inibidor da corrosão localizada. Similar a Tsai e Wu (2000), Laycock (1999) também analisou a correlação entre o potencial de pite e a adição de diferentes concentrações de tiosulfato, em meio a uma concentração constante de NaCl 1M, para os aços inoxidáveis 304 e 316L, onde foi observada a mesma tendência do atual trabalho.

Em todas as curvas apresentadas nas Figuras 52 e 53 a densidade de corrente da ordem de 10^{-6} A/cm², não sendo possível identificar uma correlação clara entre o valor desta corrente e a composição da solução. Isto indica que o tipo de íon adsorvido não influencia na corrente que flui através da camada passiva.

A Figura 55 apresenta as comparações entre os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica para a solução de NaCl 0,3M (solução 2) e de NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M (solução 5) sem e também com adição de 10^{-6} M do inibidor de corrosão etanolamina (ETA) (soluções 8 e 9).

Figura 55 – Curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas do Incoloy 800 nas soluções 2 (NaCl 0,3M), 5 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M), 8 (NaCl 0,3M + ETA 10^{-6} M) e 9 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M + ETA 10^{-6} M)

Fonte: Próprio autor

Analisando as curvas obtidas nesses meios, notam-se resultados distintos em função da solução estudada. O comportamento da liga nas soluções 8 (NaCl 0,3M + 10^{-6} M ETA-curva cinza) e 9 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M + 10^{-6} M ETA-curva

laranja) mostra que a adição de ETA promoveu um aumento nas densidades de corrente de passivação quando comparadas às curvas nas soluções sem inibidor. Alguns autores reportam que os inibidores de corrosão orgânicos atuam de modo a reduzir a dissolução anódica do metal quando este se encontra em meio a íons agressivos através da formação de um fino filme adsorvido, refletindo em uma diminuição da densidade de corrente anódica observada nas curvas de polarização (DARIVA e GALIO, 2014). Entretanto, conforme abordado no trabalho de Wang e Wang. (2015), a adição do inibidor também pode promover um aumento na densidade de corrente passiva, como verificado no presente trabalho. Tal comportamento pode estar relacionado a um caráter mais condutor do filme passivo na presença do inibidor (WANG e WANG. 2015). Segundo o estudo realizado por Jevremovic e Stankovic (2012), em altas concentrações, a própria ETA pode se desorver da superfície, indicando uma instabilidade do filme adsorvido. Tais autores atribuem esse fenômeno à interação das moléculas adsorvidas com as moléculas da solução, cujo processo competitivo se intensifica à medida que a concentração aumenta em solução.

No que se refere à quebra da película passiva, observa-se que a adição de 10^{-6} M de ETA ao meio contendo apenas íons cloreto (solução 8) não inibiu a quebra da camada passiva, sendo observada histerese durante a reversão no sentido da varredura. Verifica-se a existência de oscilações de corrente próximas a $+200 \text{ mV}_{\text{vs. ECS}}$, provavelmente associadas à formação de pites metaestáveis, demonstrando que, para a concentração investigada, a ETA não é eficiente para coibir a quebra da película passiva. Além do mais, a ausência de repassivação durante a reversão da varredura indica uma ineficiência da amina em atenuar o efeito autocatalítico do cloreto no interior do pite. Tal comportamento pode estar atrelado à característica protonada da molécula (JEVREMOVIC e STANKOVIC, 2012). Em virtude da região catódica formada no exterior da cavidade, é possível que esta atraia as moléculas da etanolamina, inibindo sua ação e promovendo a continuidade do processo corrosivo no interior do pite.

Com relação à solução onde as três espécies estão presentes (solução 9), observa-se que a adição da ETA ao meio promoveu um efeito benéfico visto que inibiu a quebra da película passiva. O aumento da corrente em potenciais anódicos elevados não pode ser associado à quebra da película passiva, já que não se verificou histerese durante a varredura reversa. É interessante notar que os

resultados da Figura 55 indicam a existência de um efeito sinérgico entre os íons tiosulfato e o inibidor ETA. A competição entre estas espécies e os íons cloreto pelos sítios de adsorção inibe a interação do cloreto com a camada passiva, refletindo não só na ausência de quebra da película, mas também na ausência de pites metaestáveis na região passiva. Assim como para os ensaios nas soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 6 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2M) e 7 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M), foi observado um forte aumento da corrente em potenciais mais positivos, podendo indicar a oxidação do tiosulfato para espécies de maior valência, visto que também não foi observada a evolução de bolhas na superfície do eletrodo de trabalho na região de potencial com aumento da densidade de corrente.

Na Tabela 12 são apresentadas as médias e os desvios padrões dos potenciais de quebra da película passiva (E_p) para os meios onde esse comportamento foi verificado.

Tabela 12 - Médias e desvios padrões dos potenciais de pite (E_p) do Incoloy 800 dos ensaios realizados

Soluções	Potencial final médio de quebra (mV vs. ECS)	Desvio padrão entre os potenciais de quebra (mV vs. ECS)
NaCl 0,3M (2)	1006	$\pm 23,4$
NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3} M (3)	701	$\pm 395,0$
NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-2} M (4)	375	$\pm 296,1$
NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M (5)	459	$\pm 178,4$
NaCl 0,3M + ETA 10^{-6} M (8)	915	$\pm 93,1$

Fonte: Próprio autor

Nota-se boa reprodutibilidade para o E_p determinado para a solução 2 (NaCl 0,3M), em virtude do baixo desvio padrão entre as medidas, indicando que a metodologia empregada foi adequada para se obter um resultado satisfatório do comportamento da liga nesta solução. O E_p determinado para a solução contendo apenas íons cloreto foi mais positivo que aquele reportado no trabalho realizado por Xia, Song *et al.* (2013) para o meio contendo 0,5M de Cl^- , aproximadamente 620mV vs. ECS, provavelmente em decorrência da maior concentração do agente agressivo.

Para as soluções 3 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3} M) e 4 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-2} M), observa-se uma diminuição no potencial final médio de quebra à medida que a concentração de tiosulfato aumenta em solução, corroborando com as observações realizadas no trabalho de Tsai e Wu (2000). Porém, nota-se que para a 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), o potencial final médio foi maior do que para a

condição anterior (cerca de 82 mV_{vs. ECS}), possivelmente atrelado ao duplo efeito do tiosulfato devido à razão entre a concentração de Cl⁻ e S₂O₃²⁻ no meio. É interessante notar que à medida que a concentração do oxiânion aumenta em solução, o desvio padrão entre os potenciais de quebra diminui, denotando uma melhoria na reprodutibilidade dos experimentos. Os elevados valores de desvio padrão podem ser explicados pela nucleação estocástica dos pites metaestáveis.

Com relação à solução 8 (NaCl 0,3M + ETA 10⁻⁶M), nota-se uma diminuição no Ep médio (cerca de 91 mV_{vs. ECS}) quando comparado à solução contendo apenas cloreto, juntamente com um aumento no desvio padrão entre as medidas. Isto pode estar associado à maior condutividade da película passiva na presença da ETA, facilitando a ação dos íons cloreto, o aumento do desvio padrão pode ser explicado pela competição entre o cloreto e a ETA por sítios de adsorção antes da quebra efetiva da película.

4.2.3 Análise superficial após os ensaios de polarização

Após os ensaios de polarização, os corpos de prova foram analisados, inicialmente por microscopia óptica (MO), para verificar a incidência de corrosão localizada, e em seguida por MEV para identificação dos aspectos associados à corrosão. Nas Figuras 56 a 64 são apresentadas as imagens por MO das amostras submetidas aos ensaios nas soluções 1 (Na₂S₂O₃ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M), 3 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 10⁻³M), 4 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 10⁻²M), 5 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M), 6 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,2M), 7 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,3M), 8 (NaCl 0,3M + ETA 10⁻⁶M) e 9 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M + ETA 10⁻⁶M), respectivamente.

Figura 56 – Micrografias por microscopia óptica do Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M): a) Visão geral; b) Imagem de uma região selecionada

Fonte: Próprio autor

Figura 57 – Micrografias por microscopia óptica do Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 2 (NaCl 0,3M): a) Visão geral; b) Imagem de uma região selecionada com destaque no pite

Fonte: Próprio autor

Figura 58 – Micrografias por microscopia óptica do Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 3 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M): a) Imagem de uma região selecionada – quebra em baixo potencial; b) Destaque no ataque localizado – quebra em baixo potencial; c) Imagem de uma região selecionada – quebra em alto potencial; d) Destaque no ataque localizado – quebra em alto potencial

Fonte: Próprio autor

Figura 59 – Micrografias por microscopia óptica do Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 4 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-2}M): a) Imagem de uma região selecionada; b) Destaque no ataque localizado

Fonte: Próprio autor

Figura 60 – Micrografias por microscopia óptica do Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M): a) Imagem de uma região selecionada; b) Destaque no ataque localizado

Fonte: Próprio autor

Figura 61 – Micrografias por microscopia óptica do Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 6 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2M): a) Visão geral; b) Imagem de uma região selecionada

Fonte: Próprio autor

Figura 62 – Micrografias por microscopia óptica do Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 7 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M): a) Visão geral; b) Imagem de uma região selecionada

Fonte: Próprio autor

Figura 63 – Micrografias por microscopia óptica do Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 8 (NaCl 0,3M + ETA 10^{-6}M): a) Imagem de uma região selecionada; b) Destaque no ataque localizado

Fonte: Próprio autor

Figura 64 – Micrografias por microscopia óptica do Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 9 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M + ETA 10^{-6}M): a) Visão geral; b) Imagem de uma região selecionada

Fonte: Próprio autor

Como é possível observar a partir das micrografias apresentadas, nas soluções 2 (NaCl 0,3M), 3 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M), 4 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-2}M), 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M) e 8 (NaCl 0,3M + ETA 10^{-6}M), Figuras 57 a 60 e 63, foram evidenciados ataques localizados na superfície dos corpos de prova ensaiados. É interessante notar que a razão $[\text{Cl}^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, não só influencia no potencial de quebra da liga passiva, mas também na severidade do ataque localizado, visto que nas Figuras 58 a 60, ensaios, respectivamente, nas soluções 3, 4 e 5, foi possível visualizar os pites com pequenas ampliações. Um ponto relevante a ser destacado diz respeito ao ataque observado na Figura 58(d) – solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M . Verifica-se a existência de um pite central, envolto por uma rede de pites, assemelhando-se ao aspecto denominado na literatura como “lacelike”

(KHATAK e RAJ, 2002). Esse tipo de ataque ocorre quando o filme passivo apresenta uma alta solubilidade tanto no interior do pite formado quanto em seu exterior devido às condições do meio (KHATAK e RAJ, 2002).

É interessante observar que em meio a íons tiosulfato (soluções 3, 4 e 5), o ataque observado apresenta um aspecto “arredondado”, sugerindo a precipitação de um filme de sal, o qual apresenta propriedades diferentes da camada passiva (BECK e ALKIRE, 1979). Esse mesmo aspecto foi observado por Park, Verhoff e Alkire (1997) no estudo do comportamento microscópico do pite formado em meio a íons cloreto com diferentes concentrações de tiosulfato para os aços inoxidáveis 304 e 316. Além disso, é relevante destacar que durante a varredura reversa, observou-se a formação de produtos de corrosão de coloração preta para as condições na presença do tiosulfato, podendo ser um indicativo da formação de sulfeto de ferro (OLIVEIRA, 2008).

Outro ponto importante diz respeito aos meios envolvendo a adição do inibidor de corrosão. Nota-se pela Figura 63 que a presença da etanolamina junto aos íons cloreto promoveu um ataque muito mais severo na superfície da liga, se comparado ao meio envolvendo apenas o ânion agressivo (Figura 57), onde nota-se a existência de ataques localizados tanto na matriz quanto nas interfaces entre a amostra e a resina. Tal comportamento pode corroborar com a hipótese da formação de um filme mais condutor quando ambas as espécies estão presentes nessas condições.

Comparando as imagens obtidas em MEV para os ensaios realizados nas soluções 2 e 5 apresentadas, respectivamente, nas Figuras 65 e 66, nota-se grandes diferenças com relação à morfologia dos ataques localizados em solução de cloreto na ausência e na presença de íons tiosulfato.

Figura 65 - Micrografias obtidas por MEV, elétrons secundários, mostrando a morfologia dos pites formados na superliga Incoloy 800 após ensaios de polarização anódica na solução 2 (NaCl 0,3M)

Fonte: Próprio autor

Figura 66 - Micrografia obtida por MEV, elétrons secundários, mostrando a morfologia dos pites formados na superliga Incoloy 800 após ensaio de polarização anódica na solução 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M)

Fonte: Próprio autor

Na solução contendo apenas cloreto, Figura 65, os pites formados apresentam dimensões da ordem de aproximadamente 10µm de comprimento, sendo apenas evidenciados em aumentos próximos a 10.000x. Além disso, os contornos da região atacada estão bem definidos, mostrando apenas um ataque em profundidade que ocorre a partir de uma região mais suscetível, como por exemplo, os precipitados de TiN presentes na liga (ver Figura 69). Em contrapartida, na micrografia apresentada na Figura 66, é possível visualizar um ataque bem mais severo na amostra. Verifica-se a existência de uma “cratera” central, envolta por uma rede de pequenos pites, assemelhando-se ao aspecto do “lacelike”, descrito anteriormente. No interior da cavidade, observa-se um ataque que apresenta uma morfologia com aspecto “craquelado”, possivelmente devido à formação de um filme

de sal altamente poroso. Meguid, Mahmoud e Rehim analisaram a morfologia do ataque localizado no aço inoxidável 304, em meio a NaCl 0,1M + Na₂S₂O₃ 10⁻²M (condição aerada), após o tratamento potencioestático de 320mV vs. ECS durante 10 minutos. O aspecto do ataque observado pelos autores foi similar ao do atual trabalho, sendo destacado a formação de um filme de sal apresentando diversas fissuras no interior do pite (MEGUID, MAHMOUND e REHIM, 2000).

No trabalho realizado por Xia, Song *et al.* (2013), os autores obtiveram imagens de MEV das amostras após os ensaios de polarização. Conforme reportados no trabalho, para o meio contendo apenas íons de cloreto, observou-se uma grande fração volumétrica de pequenos pites formados ao longo da superfície da amostra. Por outro lado, no experimento onde o tiossulfato e cloreto estavam presentes, a superfície da liga apresentou uma menor fração volumétrica de pites, porém com tamanhos médios maiores.

No espectro de EDS obtido na região da amostra que sofreu o ataque corrosivo no meio contendo cloreto e tiossulfato (solução 5), apresentado na Figura 67, observa-se a existência não só de elementos oriundos da composição da liga, destacando-se os elementos cromo (Cr), níquel (Ni) e ferro (Fe), mas também dos elementos cloro (Cl) e enxofre (S). É interessante notar que os picos mais intensos do espectro são representados pelo oxigênio e pelo enxofre, indicando maior quantidade desses componentes na região analisada. No artigo publicado por Xia, Song *et al.* (2013), os autores realizaram um mapeamento de EDS em um dos pites após o ensaio de polarização no meio contendo ambas as espécies agressivas. Nos mapas apresentados no artigo, os autores realizaram um mapeamento para os elementos de liga Fe, Ni e Cr, e para o elemento S. Analisando-se os mapas apresentados pelos autores, nota-se que o pite atua como uma região preferencial para a adsorção do enxofre, visto que a maior porcentagem do elemento se encontra especificamente na região do ataque. Observa-se também que em determinadas áreas do interior do pite coexistem os elementos de liga e o enxofre, o que, segundo os autores, poderia indicar a formação de compostos contendo enxofre.

Figura 67 - Espectro de EDS obtido da região apresentada na Figura 66 da amostra de Incoloy 800 polarizada na solução 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M)

Fonte: Próprio autor

Como análise adicional, obtiveram-se espectros de EDS em quatro regiões diferentes da amostra ilustrada na Figura 66, sendo duas delas regiões não atacadas (1 e 2) e duas delas nas quais foram evidenciados os ataques severos (3 e 4). As regiões analisadas estão delimitadas na Figura 68.

Figura 68 – Regiões selecionadas para obtenção do espectro de EDS da amostra de Incoloy 800 polarizada na solução 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M)

Fonte: Próprio autor

As respectivas porcentagens mássicas dos elementos de interesse estão expressas na Tabela 13. Além disso, como método comparativo, determinaram-se as razões de Fe/Cr e Ni/Cr para a liga não ensaiada e para as quatro regiões acima.

Tabela 13 – Resultados semiquantitativos (%massa) das diferentes regiões indicadas na Figura 68 e suas respectivas razões Fe/Cr e Ni/Cr. Como referência, as razões Fe/Cr e Ni/Cr da liga não ensaiada (virgem) também são apresentadas

Elementos	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4	Fe/Cr	Ni/Cr
Fe	43,32	43,74	5,88	11,34	Virgem (1,945)	Virgem (1,492)
Cr	21,80	23,27	18,51	26,83	Região 1 (1,987)	Região 1 (1,515)
Ni	33,06	31,22	27,25	31,55	Região 2 (1,880)	Região 2 (1,341)
O	--	--	22,27	8,19	Região 3 (0,318)	Região 3 (1,472)
Ti	0,50	0,43	2,03	3,73	Região 4 (0,423)	Região 4 (1,176)
Mn	0,64	0,65	--	3,89		
S	--	--	20,70	13,92		
Cl	--	--	1,10	0,54		

Fonte: Próprio autor

Nas regiões 1 e 2, as porcentagens de S e Cl estão abaixo do limite de detecção do equipamento, e, portanto, não estão expressas na tabela. Entretanto, nas regiões atacadas (3 e 4), apesar de ambas as espécies agressivas terem sido detectadas, a quantidade de enxofre é maior que a de cloreto, indicando que essa primeira espécie seria a principal responsável pelo ataque severo. Além disso, ao compararmos as razões Fe/Cr e Ni/Cr das regiões 3 e 4 com o metal não ensaiado, nota-se que ocorre um empobrecimento acentuado de Fe, enquanto que no caso do Ni, observa-se apenas uma pequena diminuição da razão Ni/Cr. A diminuição na quantidade de ferro em prol do aumento nas quantidades de O e S, indica que o elemento de liga estaria formando espécies solúveis, enquanto que espécies aniônicas do oxigênio e enxofre devem estar formando ligações com outros elementos.

Os resultados da Tabela 13 mostram um aumento nas quantidades de Ti e Mn dentro das crateras formadas, em relação à amostra virgem (Tabela 3). Esse resultado indica que o ataque localizado se iniciaria nas regiões dos precipitados, conforme abordado no trabalho de Dutta, Purandare *et al.* (2004). Por outro lado, o aumento na quantidade de manganês pode ser explicado pela afinidade desse elemento pelo enxofre (WEBB e ALKIRE, 2002), suportando a hipótese de que a redução do oxigênio deve ocorrer no interior do pite.

4.2.4 Identificação das regiões preferenciais para iniciação dos pites

Nas figuras 69 a 72 são apresentadas micrografias obtidas em MEV e as análises de EDS realizadas nas amostras submetidas ao procedimento descrito no item 3.5.6, onde se efetuou o levantamento de uma curva de polarização potenciodinâmica anódica para amostras imersas nas soluções 2 (NaCl 0,3M) (Figuras 69 e 70) e 5 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M) (Figuras 71 e 72) até o momento em que ocorreu o aumento brusco da corrente, quando o experimento foi imediatamente interrompido.

Figura 69 - Micrografias obtidas por MEV, elétrons secundários, do Incoloy 800 polarizado anodicamente na solução 2 (NaCl 0,3M): a) Vista geral; b) Detalhe de um precipitado. A polarização foi interrompida quando ocorreu aumento brusco da corrente

Fonte: Próprio autor

Figura 70 - Detalhe de um precipitado do Incoloy 800 polarizado anodicamente na solução 2 (NaCl 0,3M) e com interrupção do experimento quando houve aumento brusco da corrente: a) Detalhe do precipitado; b) Espectro de EDS realizado na região atacada

Fonte: Próprio autor

Figura 71 - Micrografias obtidas por MEV, elétrons secundários, do Incoloy 800 polarizado anodicamente na solução 5 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M): a) Vista geral; b) Detalhe de dois precipitados. A polarização foi interrompida quando ocorreu aumento brusco da corrente

Fonte: Próprio autor

Figura 72 - Detalhe de um precipitado do Incoloy 800 polarizado anodicamente na solução 5 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M) e com interrupção do experimento quando houve aumento brusco da corrente: a) Detalhe do precipitado; b) Espectro de EDS realizado na região atacada

Fonte: Próprio autor

A partir das análises das micrografias apresentadas nas Figuras 70 e 71, nota-se um ataque preferencial nas regiões interfaciais da matriz metálica em relação às partículas facetadas de TiN para ambas as soluções. A partir dos espectros apresentados nas Figuras 70(b) e 72(b), observa-se que não foi constatada a existência dos elementos cloro (Cl) e enxofre (S) nas regiões interfaciais entre precipitados de segunda fase e a matriz metálica, podendo estar atrelado à sensibilidade do equipamento utilizado para a análise.

É interessante observar que a dissolução, em um primeiro momento, ocorre em torno dos precipitados (Figuras 69 e 70), o que em uma determinada etapa do processo corrosivo poderia acarretar no destacamento de tais partículas da matriz metálica. No trabalho realizado por Dutta, Purandare *et al.* (2004), a mesma análise foi realizada para a liga Incoloy 800, porém em um meio apresentando uma

concentração de 0,5M de NaCl, onde constatou-se o mesmo efeito observado no presente trabalho.

4.2.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

4.2.5.1 EIS nos diferentes meios

As Figuras 73 e 74 apresentam os diagramas de Nyquist e de Bode para os ensaios realizados nas soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M). Os diagramas foram obtidos no OCP após 15 minutos de polarização catódica (-1,0V vs. ECS), seguida da estabilização do OCP por 1 hora.

Figura 73 - Diagramas de Nyquist para a superliga Incoloy 800 nas soluções: 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M)

Fonte: Próprio autor

Figura 74 - Diagramas de Bode para a superliga Incoloy 800 nas soluções: 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M)

Fonte: Próprio autor

A partir dos resultados apresentados nas Figuras 73 e 74 observam-se características similares para os diagramas de Nyquist e de Bode nos ensaios realizados nas três soluções. Os diagramas de Nyquist mostram um comportamento capacitivo caracterizado por um único arco incompleto e levemente “achatado”. Com relação aos diagramas de Bode (Figura 74), verificou-se a presença de uma constante de tempo alongada, estendendo-se por diversas décadas de frequência, cujos ângulos de fase estão próximos a -80° na faixa de frequência até 100mHz, a partir da qual ocorre a diminuição do ângulo de fases, indicando uma transição para um comportamento resistivo. Esse único arco detectado em todos os ensaios pode indicar a sobreposição de mais de uma constante de tempo no intervalo de frequência estudado. Tal característica é comumente reportada na literatura como sendo típica de metais passivos (NICKCHI e ALFANTAZI, 2011). Com relação ao módulo da impedância em baixas frequências (BF) nas três soluções, observam-se valores da ordem de $10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ ao atingir a frequência de 10mHz, os quais são coerentes com o comportamento passivo identificado nos ensaios de polarização.

Entretanto, partindo-se para uma análise comparativa mais detalhada entre as três condições em discussão, nota-se que a amostra ensaiada na solução 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M) apresenta módulo de impedância BF e ângulo de fases ligeiramente superiores aos demais. Isto é indicativo da formação de uma camada passiva mais espessa ou então de uma adsorção superficial mais intensa de

espécies, contribuindo para melhorar a resposta de impedância do sistema. Por sua vez, a amostra ensaiada na solução de NaCl 0,3M (solução 2) apresentou o menor módulo de impedância BF, muito embora o comportamento do ângulo de fases tenha sido muito semelhante ao da solução contendo apenas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M (solução 1) em toda a faixa de frequência. Comparando estes resultados com aqueles apresentados por Xia, Song *et al.* (2013), nota-se uma certa divergência entre os comportamentos observados, já que os autores reportam uma maior impedância para a solução de 0,075M de tiosulfato, seguido pela solução de 0,5M de cloreto e por fim, a solução onde ambos os íons estavam presentes (0,5M de Cl^- + 0,075M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) exibiu não só a menor impedância, mas também uma menor resposta capacitiva. Entretanto, no estudo de Xia, Song *et al.* (2013), a liga Incoloy 800 permaneceu imersa durante 12 horas nas soluções desaeradas antes da realização dos ensaios de EIS no potencial de corrosão. Por outro lado, no estudo realizado por Wu, Wang *et al.* (2017), no qual a liga UNS N08800 foi submetida a um pré-tratamento semelhante ao empregado neste trabalho, os resultados apresentaram a mesma tendência exibida nas Figuras 73 e 74. Assim, a impedância da amostra imersa na solução contendo cloreto e tiosulfato foi superior àquela determinada na solução contendo apenas cloreto. Os autores alegaram que, no potencial de corrosão, os íons tiosulfato podem se adsorver na superfície do eletrodo, melhorando comportamento de impedância (WU, WANG *et al.*, 2017). Em trabalho mais recente de Xia, Zhu *et al.* (2015), os autores analisaram a influência de diferentes concentrações de tiosulfato em um meio de íons cloreto sobre o comportamento eletroquímico da liga Incoloy 800 com auxílio da técnica EIS. A solução base de cloreto empregada no trabalho foi de 0,6M, onde se adicionou a cada 48 horas 0,001, 0,01 e 0,1M de tiosulfato e em seguida realizaram-se os ensaios de EIS no potencial de corrosão para cada uma das quatro condições. Conforme constatado pelos autores (XIA, ZHU *et al.*, 2015), à medida que a concentração de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ aumentou no meio, maiores os valores dos módulos de impedância foram obtidos, indicando que a taxa de dissolução da película passiva diminuiu, e apontando que, de fato, o tiosulfato não apresenta efeito prejudicial no potencial de corrosão quando adicionado em conjunto com íons cloreto.

Nas Figuras 75 e 76 são apresentados os diagramas de impedância comparativos para as soluções com diferentes concentrações de tiosulfato, mantendo constante a concentração de íons cloreto: solução 2 (NaCl 0,3M), 3 (NaCl

0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M), 4 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-2}M), 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 6 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2M) e 7 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M).

Figura 75 - Diagramas de Nyquist para a superliga Incoloy 800 nas soluções: 2 (NaCl 0,3M), 3 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M), 4 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-2}M), 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 6 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2M) e 7 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M)

Fonte: Próprio autor

Figura 76 - Diagramas de Bode para a superliga Incoloy 800 nas soluções: 2 (NaCl 0,3M), 3 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M), 4 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-2}M), 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 6 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2M) e 7 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M)

Fonte: Próprio autor

A partir dos resultados apresentados nas Figuras 75 e 76, nota-se em um primeiro momento, a ocorrência de certa tendência em função da razão $[\text{Cl}^-/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$.

Iniciando-se pela solução 3 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \ 10^{-3}\text{M}$) observa-se a formação de um arco com valores de impedância ligeiramente superiores em relação ao arco observado na solução 2 ($\text{NaCl } 0,3\text{M}$), demonstrando um efeito benéfico, mesmo com a baixa concentração do oxiânion. Pelo diagrama de Bode, nota-se a existência do mesmo comportamento caracterizado pelo único arco estendendo-se por várias décadas logarítmicas. À medida que a razão $[\text{Cl}^-/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ diminui (soluções $\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \ 10^{-2}\text{M}$ e $\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \ 0,075\text{M}$), observam-se sutis aumentos na impedância pelos diagramas de Nyquist, o que era esperado conforme os resultados de Xia, Zhu *et al.* (2015). Assim como para as soluções 2 e 3, os diagramas de Bode obtidos para as soluções 4 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \ 10^{-2}\text{M}$) e 5 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \ 0,075\text{M}$) demonstraram comportamentos similares. Entretanto, é interessante notar que os módulos de impedância em altas frequências diminuem à medida que a concentração de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ aumenta no meio, sendo que na solução 5, estabelecem-se os menores valores observados, o que é consequência da maior condutividade iônica.

Com relação às soluções 6 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \ 0,2\text{M}$) e 7 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \ 0,3\text{M}$), os resultados obtidos foram diferentes das demais soluções, principalmente para a solução com maior concentração de tiosulfato. Conforme os resultados obtidos para as curvas de polarização (Figura 53), nessas condições não ocorre quebra da película passiva, o que foi atribuído ao fato de que os sítios preferenciais para o ataque do cloreto estarem majoritariamente ocupados por íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, conforme proposto por Tsai e Wu (2000). Desse modo, é possível que os comportamentos observados estejam refletindo a diminuição na quantidade de sítios suscetíveis à adsorção de cloreto, limitando a cinética do sistema. Verifica-se no diagrama de Bode a presença de duas constantes de tempo para a razão $[\text{Cl}^-/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1]$ (solução 7). Estudos de impedância de metais passivos em diferentes meios reportam diagramas de impedância com duas constantes de tempo mais ou menos definidas e que têm sido associados às respostas do filme passivo e da interface (WU, WANG *et al.*, 2017); (GE, ZHOU e WU, 2003), ou então às propriedades apenas do filme passivo (DÍAZ, FREIRE *et al.*, 2013); (TERADA, ANTUNES *et al.*, 2006). Como para estas soluções não houve quebra da película passiva, propõe-se que a resposta observada seja relativa apenas ao filme passivo, e que a constante de tempo em altas frequências seja resultante da interação dos íons tiosulfato com o filme passivo, modificando suas propriedades, o que fica mais evidente na solução

mais concentrada nesta espécie. Assim, a maior separação entre as duas constantes de tempo pode ser consequência da adsorção dos íons tiosulfato à superfície do eletrodo de trabalho.

As Figuras 77 e 78 apresentam os diagramas de impedância dos ensaios realizados nas soluções de NaCl 0,3M (2) e de NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M (5) sem e com a adição de 10⁻⁶M do inibidor de corrosão etanolamina (ETA) (soluções 8 e 9).

Figura 77 - Diagramas de Nyquist para a superliga Incoloy 800 nas soluções: 2 (NaCl 0,3M), 5 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M), 8 (NaCl 0,3M + ETA 10⁻⁶M) e 9 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M+ ETA 10⁻⁶M)

Fonte: Próprio autor

Figura 78 - Diagramas de Bode para a superliga Incoloy 800 nas soluções: 2 (NaCl 0,3M), 5 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M), 8 (NaCl 0,3M + ETA 10⁻⁶M) e 9 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M+ ETA 10⁻⁶M)

Fonte: Próprio autor

Os diagramas das Figuras 77 e 78 mostram um efeito significativo da adição do inibidor de corrosão na resposta de impedância da liga. Iniciando-se pela solução 8 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{ETA } 10^{-6}\text{M}$), observa-se que o arco obtido apresenta menores valores de impedância em relação à condição sem inibidor. Com relação ao diagrama de Bode, o ângulo de fase da liga apresentou um comportamento similar ao da solução contendo apenas cloreto (solução 2) até atingir frequências próximas a 100Hz. A partir deste ponto, ocorre uma queda no ângulo até frequências ligeiramente inferiores a 1Hz, onde observa-se a formação de um pequeno ombro, seguido por uma nova inflexão até atingir a frequência de 10mHz, estabelecendo um valor de ângulo de fase de aproximadamente -55° , o que claramente indica a existência de mais de uma constante de tempo. Além disso, observa-se um platô na faixa de frequência entre 10Hz e 0,1Hz, o que pode indicar um processo controlado por difusão. Comparando os módulos de impedância na condição com e sem inibidor de corrosão, observa-se que o módulo BF para a amostra imersa na solução contendo ETA (solução 8) apresentou o menor valor entre todos os meios estudados. Esse comportamento corrobora com o deslocamento observado na curva passiva para maiores densidades de corrente no ensaio de polarização (Figura 55), indicando que a presença do inibidor aumenta a condutividade da película passiva.

O diagrama de impedância para a solução ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,075\text{M} + \text{ETA } 10^{-6}\text{M}$) apresentou comportamento similar àquele observado na solução sem tiosulfato (solução 8), o que indica que a ETA age de forma semelhante independentemente da presença deste íon.

De modo a melhor interpretar as constantes de tempo para os sistemas investigados se fez uso de circuitos equivalentes, que serão apresentados e discutidos no capítulo 5.

4.2.5.2 EIS ao longo do tempo

Conforme abordado no item 3.5.7, realizaram-se ensaios de EIS no OCP por 12h para as soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,075\text{M}$), 2 ($\text{NaCl } 0,3\text{M}$) e 5 ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,075\text{M}$), obtendo-se um espectro a cada 2h. Também foi realizado o pré-tratamento de redução da película ($-1.000\text{mV vs. } E_{\text{CS}}$) durante 15 minutos, antecedendo os ensaios. Nas Figuras 79 e 80 são apresentados os diagramas de impedância em função do tempo para os três meios.

Figura 79 - Diagramas de Nyquist para a superliga Incoloy 800 ao longo do tempo: a) solução 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); b) solução 2 (NaCl 0,3M); c) solução 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M)

Fonte: Próprio autor

Figura 80 - Diagramas de Bode para a superliga Incoloy 800 ao longo do tempo: a) solução 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); b) solução 2 (NaCl 0,3M); c) solução 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M)

Fonte: Próprio autor

A Figura 79 mostra um comportamento semelhante para os três meios estudados: a formação de arcos capacitivos com valores de impedância cada vez maiores em função do tempo, indicando a presença de uma camada passiva cada vez mais compacta. É interessante notar que para as soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), respectivamente as Figuras 79(a) e 79(c), os arcos obtidos após 2h de OCP são ligeiramente mais “achatados” e “fechados” se comparados aos arcos obtido para a solução 2 (NaCl 0,3M - Figura 79(b)). Esse comportamento é indicativo da ocorrência de um processo cinético mais acentuado, podendo estar atrelado à adsorção competitiva do $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Partindo-se para os diagramas de Bode (Figura 80), nota-se um aspecto similar ao observado para os resultados obtidos para as três soluções após 1h de OCP (Figura 72. Porém, para as soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), Figuras 80(a) e 80(c), nota-se que o arco obtido após 2h de OCP apresenta uma transição do comportamento capacitivo para resistivo em frequências ligeiramente superiores do que aquela verificada na solução 2 (Figura 80(b)).

Nas Figuras 81 e 82 são apresentadas as comparações dos diagramas de impedância em função do tempo para as soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M). Em seguida, na Figura 83, é apresentada uma comparação dos potenciais de circuito aberto medidos a cada 2h, antecedendo os ensaios de EIS para os três meios estudados.

Figura 81 – Comparação dos diagramas de Nyquist para a superliga Incoloy 800 ao longo do tempo nas soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M): a) 2h; b) 4h; c) 6h; d) 8h; e) 10h; f) 12h

Fonte: Próprio autor

Figura 82 - Comparação dos diagramas de Bode para a superliga Incoloy 800 ao longo do tempo nas soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M): a) 2h; b) 4h; c) 6h; d) 8h; e) 10h; f) 12h

Fonte: Próprio autor

Como pode ser observado principalmente pelos diagramas de Nyquist (Figura 81), a presença de tiosulfato no meio promoveu um efeito benéfico do ponto de vista das propriedades protetoras de película passiva, independentemente da presença de cloretos, sendo evidenciado pela formação de arcos que apresentam valores de impedância ligeiramente superiores aos obtidos para a condição onde apenas o cloreto estava presente (solução 2). Para todas as condições não ocorrem mudanças nas formas dos diagramas de impedância, indicando que a resposta

obtida é consequência apenas da melhoria das propriedades protetoras da camada passiva.

A partir dos valores de OCP medidos entre os ensaios de EIS (Figura 83), nota-se um comportamento mais nobre por parte do Incoloy 800 nas soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M) em relação à solução 2 (NaCl 0,3M). Tal resposta mostra uma correlação entre a nobreza da liga na solução e o módulo de impedância. Além do mais, para as duas soluções contendo tiossulfato, a evolução do módulo de impedância é bem mais acentuada entre duas e quatro horas, podendo indicar um rápido equilíbrio na adsorção dos íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ presentes na solução.

Figura 83 - Comparação dos OCP medidos entre os ensaios EIS ao longo do tempo para as soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M)

Fonte: Próprio autor

4.3 ANÁLISES XPS

4.3.1 Espectros de alta resolução

A seguir serão apresentadas as análises de XPS realizadas nas diferentes condições apresentadas no item 3.6 (página 91). Para os espectros de alta resolução, devido às similaridades entre os compostos obtidos para os espectros do Fe2p, Ni2p, Cr2p e O1s, apenas os espectros obtidos para a amostra não ensaiada serão apresentados no item 4.3.1.1, os demais constarão no APÊNDICE A. Desse modo, a interpretação dos resultados se dará por meio dos espectros do Cl2p, S2p,

N1s e C1s obtidos nos diferentes meios, bem como por meio de tabelas comparativas das porcentagens atômicas dos diferentes compostos determinados para todos os espectros.

4.3.1.1 Amostra não ensaiada

Na Figura 84 são apresentados os espectros de alta resolução da liga Incoloy 800 não ensaiada, adjunto das respectivas porcentagens atômicas. Na Tabela 14 são apresentadas as energias de ligação dos picos deconvoluidos.

Figura 84 – Espectros de alta resolução da liga Incoloy 800: a) Cr2p; b) Fe2p; c) Ni2p; d) O1s

Fonte: Próprio autor

Tabela 14 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução apresentados na Figura 84

Espécies	Energia de ligação (eV)	Referências
Cr ⁰	573,4	Macdonald e Asl (2014)
Cr ₂ O ₃	576,4	Jang e Kwon (2006)
Fe ⁰	706,4	Marcus e Grimal (1992) / Ai, Sun <i>et al.</i> (2016) / NIST (2000)
FeO	709,3	Ai, Sun <i>et al.</i> (2016) / Luo, Dong <i>et al.</i> (2011)
Fe ₂ O ₃	710,4	Jang e Kwon (2006)
FeOOH	713,5	Ai, Sun <i>et al.</i> (2016) / Luo, Dong <i>et al.</i> (2011)
Ni ⁰	852,8	Machet, Galtayries <i>et al.</i> (2004)
Ni ⁰ sat.	859,8	Faichuk, Ramamurthy e Lau (2011)
NiO	853,8	Luo, Dong <i>et al.</i> (2011)
Ni(OH) ₂	855,9	Machet, Galtayries <i>et al.</i> (2004)
O ²⁻	530,0	Wu, Wang <i>et al.</i> (2017)
OH ⁻	531,0	Wu, Wang <i>et al.</i> (2017)
H ₂ O	532,1	Luo, Dong <i>et al.</i> (2011)

Fonte: Próprio Autor

O espectro de alta resolução deconvoluído do cromo (Figura 84(a)), apresenta dois estados de oxidação. O pico centrado em 573,4 eV foi atribuído à forma reduzida do cromo (Cr⁰). O segundo pico, centrado em 576,4 eV, foi atribuído ao estado de oxidação Cr³⁺, comumente relacionado ao Cr₂O₃. Este último apresenta-se em maior porcentagem. Uma das espécies comumente encontradas nas ligas passivas é o Cr(OH)₃. Esse hidróxido apresenta um pico centrado em aproximadamente 577 eV para o estado 2p_{3/2} (NIST, 2000), não sendo identificado na Figura 84(a).

O espectro do ferro, Figura 84(b), foi deconvoluído em quatro picos: o primeiro, centrado em 706,4 eV, foi atribuído à forma reduzida do ferro (Fe⁰). Foi detectado o estado de oxidação Fe²⁺, representado pelo pico com energia de 709,3 eV, atribuído ao FeO. O terceiro e quarto picos, representativos do estado de oxidação Fe³⁺, foram atribuídos ao Fe₂O₃ (centrado em 710,4 eV) e ao FeOOH (centrado em 713,5 eV), respectivamente. Ambas as espécies são comumente encontradas nos produtos de corrosão das ligas Fe-Ni-Cr (WU, WANG *et al.*, 2017). Conforme apontado por Xia, Song *et al.* (2013), a oxidação do Fe⁰ a FeO e Fe₂O₃ representam o início do processo de passivação do Incoloy 800.

A partir da deconvolução do espectro do níquel (Figura 84(c)), obtiveram-se três picos principais: o primeiro, centrado em 852,8 eV, foi correlacionado ao níquel em sua forma reduzida (Ni⁰), o segundo e terceiro, centrados em 853,8 e 855,9 eV, são característicos do estado de oxidação Ni²⁺, sendo atribuídos, respectivamente,

às espécies NiO e Ni(OH)₂. Foi observado um pico satélite do Ni⁰, que se deu por volta de 859,8 eV. Na literatura é reportado que tal pico ocorre por volta de 6 eV acima do pico do níquel metálico (MACHET, GALTAYRIES *et al.*, 2004). Conforme Xia, Song *et al.* (2013), durante o início da passivação do Incoloy 800, o hidróxido de níquel pode ser formado. A quantidade de Ni metálico é relativamente alta quando comparada aos sinais das formas reduzidas dos demais elementos de ligas. De acordo com o trabalho de Kocijan, Donik e Jenko (2007), devido à maior dificuldade de oxidação do Ni em relação ao Cr e o Fe, é esperado que a quantidade desse elemento seja relativamente maior que a dos demais metais.

O espectro do oxigênio (Figura 84(d)) foi deconvoluído em três picos: o primeiro, centrado em 530,0 eV, foi atribuído às ligações com o O²⁻, provavelmente relacionada aos óxidos formados na película passiva. O segundo, centrado em 531,0 eV, foi correlacionado à espécie OH⁻, possivelmente Ni(OH)₂ e FeOOH. Por fim, o terceiro pico, centrado em 532,0 eV, foi atribuído a água adsorvida, que pode estar relacionada à existência de porosidade no filme, ou à presença de alguma espécie adsorvida (BAGGETTO, DUDNEY e VEITH, 2013).

4.3.1.2 Amostras submetidas a 1h de imersão

Conforme abordado no item 3.6 (página 91), foram obtidos espectros de alta resolução de amostras do Incoloy 800 imersas durante 1 hora nos meios apresentados na Tabela 7. Na Figura 85 são apresentados os espectros de alta resolução do S2p e Cl2p sem a presença do inibidor ETA. É importante relatar que para a amostra imersa na solução de NaCl 0,3M (Amostra 3), não foi observada a presença de cloreto adsorvido, por isto o espectro não está apresentado. Na Tabela 15 são apresentadas as energias de ligação dos picos deconvoluídos.

Figura 85 – Espectros de alta resolução para as amostras imersas durante 1h: a) S2p – Amostra 1 (Solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); b) S2p - Amostra 2 (Solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M); c) Cl2p – Amostra 4 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); d) S2p – Amostra 4 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); e) Cl2p – Amostra 5 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M); f) S2p – Amostra 5 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M)

Fonte: Próprio autor

Tabela 15 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução apresentados na Figura 85

Espécies	Faixa das energias de ligação (eV)	Referências
S^{2-}	161,6 – 162,1 / 163,1 – 163,6	Quan, Li e Chen (2016)
$Na_2S_2O_3$	165,4 – 166,5	Briggs e Seah (1994) apud Kuo, Chang e Tsai (1999)
SO_3^{2-}	167,2 – 168,4	Yuan, Liang <i>et al.</i> (2013)
SO_4^{2-}	168,3 – 172,3	Neal, Techkarnjanaruk <i>et al.</i> (2001) apud Shen, Xia <i>et al.</i> (2017)
Cl^-	198,1 – 198,3 / 199,8 – 200,0	NIST (2010)

Fonte: Próprio Autor

A partir da deconvolução do espectro do enxofre na solução $Na_2S_2O_3$ 0,075M (Figura 85(a)), obtiveram-se cinco picos principais: dois deles representativos da espécie S^{2-} , centrados em 161,6 eV e 163,1 eV. O terceiro, centrado em 165,6 eV, foi atribuído à presença de tiosulfato adsorvido. O quarto e quinto picos, centrados em 168,1 eV e 172,3 eV, foram correlacionados às espécies SO_3^{2-} e SO_4^{2-} , respectivamente. De acordo com Wu, Wang *et al.* (2017), ambas as espécies estão comumente relacionadas à presença de $S_2O_3^{2-}$ residual, que pode vir a se oxidar em presença de ar, formando tais produtos. Destaca-se que o pico atribuído ao tiosulfato tem pequena intensidade, indicando que esta espécie tem pouca estabilidade quando exposta ao ar (as amostras foram expostas à atmosfera antes das análises).

No espectro do enxofre da amostra imersa na solução $Na_2S_2O_3$ 0,3M (Figura 85(b)), foram obtidos apenas quatro picos: dois deles, atribuídos ao S^{2-} , apresentaram energias centradas em 162,1 eV e 163,6 eV. O terceiro e quarto pico, centrados em 167,2 eV e 168,3 eV, foram correlacionados às espécies SO_3^{2-} e SO_4^{2-} , respectivamente. Não foi detectada a presença de tiosulfato adsorvido na superfície, confirmando pouca estabilidade da espécie.

Para a solução de $NaCl$ 0,3M + $Na_2S_2O_3$ 0,075M, foram obtidos os espectros do $Cl2p$ e $S2p$. Com relação ao Cl (Figura 85(c)), foi detectada apenas a presença de ligações do tipo M-Cl, caracterizadas pela existência de um dubleto no espectro do $Cl2p$, sendo o primeiro pico centrado em aproximadamente 198,3 eV e o segundo por volta de 200,0 eV. Para o S (Figura 85(d)), temos a deconvolução em cinco picos: dois deles atribuídos à espécie S^{2-} (161,9 eV e 163,2 eV). Um, centrado em 165,4 eV, atribuído ao tiosulfato adsorvido. E, por fim, dois picos centrados em 168,4 eV e 170,9 eV, foram correlacionados às espécies SO_3^{2-} e SO_4^{2-} ,

respectivamente. Shen, Xia *et al.* (2017) realizou análises de espectroscopia de massa de íons secundários em amostras de Incoloy 800 imersas em solução de Cl^- 0,5M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M durante sete dias em diferentes temperaturas. De acordo com o espectro do S2p obtido para a condição à temperatura ambiente (20°C), foram detectadas tanto as espécies S^{2-} e SO_4^{2-} , sendo esse último o componente majoritário. A presença de S^{2-} no filme demonstraria a ocorrência de redução do $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, conforme comentado pelos autores. No espectro da Figura 85(d) a intensidade do pico atribuído ao tiossulfato foi superior à do espectro da Figura 85(a), indicando que a presença de cloreto favorece à adsorção do tiossulfato e sua estabilização.

Para o espectro do Cl2p da amostra imersa na solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M (Figura 85(e)) também se observou apenas a existência de um duplete (198,1 eV e 199,8 eV). Assim como nas Figuras 85(a) e 85(d), o espectro do S para a solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M (Figura 85(f)) foi deconvoluído em cinco picos principais: os dois primeiros foram atribuídos à espécie S^{2-} , centrados em 161,7 eV e em 163,1 eV. O pico centrado em 166,5 eV foi atribuído ao tiossulfato. Os dois últimos picos, também atribuídos às espécies SO_3^{2-} e SO_4^{2-} , apresentaram energias de 167,9 eV e 169,0 eV, respectivamente. É interessante notar que nessa condição, também foi constatada a presença de tiossulfato adsorvido na película passiva, em contraste com a solução onde o cloreto não estava presente (Figura 85(b)). Esse comportamento reforça a hipótese de um possível efeito sinérgico entre os íons agressivos, onde a interação do cloreto com a película passiva atuaria de modo a possibilitar que uma maior quantidade de tiossulfato possa adsorver-se na camada protetora, estabilizando esta espécie.

Na Tabela 16 são apresentadas as porcentagens atômicas dos picos deconvoluídos para os espectros do Cr2p, Fe2p, Ni2p e O1s das amostras imersas durante 1h em diferentes soluções sem a presença do inibidor de corrosão.

Tabela 16 – Porcentagens atômicas dos espectros de alta resolução do Cr2p, Fe2p, Ni2p e O1s após uma hora de imersão em diferentes soluções

Solução	Cr ⁰ (%at.)		Cr ₂ O ₃ (%at.)		
Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M	8,8		91,2		
Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M	9,7		90,3		
NaCl 0,3M	7,5		92,5		
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M	6,7		93,3		
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M	5,6		94,4		
Solução	Fe ⁰ (%at.)	FeO (%at.)	FeS ₂ (%at.)	Fe ₂ O ₃ (%at.)	FeOOH (%at.)
Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M	4,5	--	32,6	50,3	12,6
Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M	3,9	--	38,2	45,6	12,3
NaCl 0,3M	10,2	44,8	--	32,5	13,5
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M	5,8	--	23,1	57,6	13,5
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M	11,4	--	41,9	34,8	11,9
Solução	Ni ⁰ (%at.)		NiO (%at.)		
Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M	62,1		37,9		
Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M	35,7		64,3		
NaCl 0,3M	58,8		41,2		
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M	57,6		42,4		
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M	47,6		52,4		
Solução	O ²⁻ (%at.)		OH ⁻ (%at.)	H ₂ O (%at.)	
Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M	14,5		69,8	15,7	
Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M	14,1		62,3	23,6	
NaCl 0,3M	49,3		50,7	--	
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M	16,6		69,4	14,0	
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M	18,5		53,4	28,1	

Fonte: Próprio Autor

A partir da Tabela 16, observa-se que, assim como para a amostra não ensaiada, o cromo apresentou apenas dois estados de oxidação, Cr⁰ e Cr³⁺ (na forma de Cr₂O₃), porém nota-se pouca influência do meio com relação às porcentagens atômicas das espécies.

No caso do ferro, nota-se que na presença de tiosulfato, mesmo adjunto do íon cloreto, o ferro tende a criar ligações do tipo Fe-S através da formação de dissulfeto de ferro (FeS₂), em detrimento da formação de FeO, visto que esta espécie só foi detectada na solução onde apenas o cloreto estava presente (NaCl 0,3M). A formação de ligações do tipo Fe-S é um forte indicativo de que os picos referentes ao S²⁻ observados na Figura 85 estariam atrelados a tal espécie. É interessante notar que a adição do segundo ânion à solução (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M) promoveu uma diminuição da quantidade de FeS₂, possivelmente em

decorrência da adsorção preferencial do cloreto (TSAI e WU, 2000). Entretanto, as porcentagens de FeS_2 nas soluções de 0,3M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sem e com cloreto são similares, indicando que a presença do cloreto não prejudica a interação entre o Fe e o S, quando o tiosulfato se encontra em concentrações mais elevadas.

Partindo-se para o níquel, observa-se apenas dois estados de oxidação: Ni^0 e Ni^{2+} (NiO) independente da solução empregada. Em um primeiro momento, a concentração de tiosulfato em solução aparenta ser um fator chave na quantidade de Ni^0 presente, visto que o aumento na concentração do agente ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M) promoveu uma diminuição de quase 50% na porcentagem desta espécie em relação à solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M. Tal fator pode indicar que o tiosulfato facilita a oxidação do Ni, embora não tenha sido detectada a presença de compostos entre o Ni e o S. Por outro lado, as porcentagens das duas espécies formadas nas soluções contendo apenas cloreto (NaCl 0,3M) e ambos os íons agressivos (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M) quase não varia, o que pode ser atribuído a uma interação predominante do cloreto com a camada passiva, em relação ao tiosulfato, quando o primeiro íon está em concentração bem superior (TSAI e WU, 2000). Por sua vez, quando ambos os ânions estão na mesma concentração (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M), nota-se uma pequena queda na porcentagem de Ni^0 , corroborando com a hipótese de que a presença do tiosulfato favorece a oxidação do Ni.

Com relação ao oxigênio, observa-se que na presença de tiosulfato, mesmo com íon cloreto, a porcentagem de O^{2-} detectada é muito inferior se comparada à condição da amostra não ensaiada (37,3%) e imersa na solução apenas com NaCl 0,3M (49,3%). Essa diminuição pode estar atrelada à adsorção preferencial do $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ sobre os sítios de adsorção do O^{2-} presentes na película passiva. No caso da solução contendo apenas íons cloreto, nota-se que não foi detectada a presença de água adsorvida na camada passiva. Como apontado por Shen, Xia *et al.* (2017), a presença dessa espécie é um indício de espécies como S e O adsorvidas na película passiva, ou de um aumento na porosidade da camada protetora (BAGGETTO, DUDNEY e VEITH, 2013). Desse modo, o fato de não ter sido detectada a presença de H_2O adsorvida no meio contendo apenas Cl^- , pode indicar que nessa condição a película passiva é mais compacta, o que promoveria uma dificuldade de adsorção por parte do Cl^- sobre a superfície do eletrodo quando esse se encontra sozinho no meio, visto que não foi detectada a presença desse agente durante a obtenção do espectro. Além disso, é interessante notar que quando a

concentração de tiosulfato no meio é elevada ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M e NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M), a porcentagem de H_2O detectado aumenta, podendo indicar uma maior adsorção por parte do $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ou a formação de uma película mais porosa devido ao aumento de ligações do tipo Fe-S, conforme observado pela Tabela 16.

Na Figura 86 são apresentados os espectros de alta resolução do S2p, Cl2p, N1s e C1s obtidos para as amostras imersas nas soluções da Tabela 7 com a presença do inibidor ETA. Na Tabela 17 são apresentadas as respectivas energias de ligação dos picos deconvoluídos.

Figura 86 – Espectros de alta resolução para as amostras imersas durante 1h em presença da ETA: a) Cl2p – Amostra 6 (Solução NaCl 0,3M + ETA 10^{-6}M); b) N1s – Amostra 6 (Solução NaCl 0,3M + ETA 10^{-6}M); c) C1s – Amostra 6 (Solução NaCl 0,3M + ETA 10^{-6}M); d) Cl2p – Amostra 7 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M + ETA 10^{-6}M); e) S2p – Amostra 7 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M + ETA 10^{-6}M); f) N1s – Amostra 7 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M + ETA 10^{-6}M); g) C1s – Amostra 7 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M + ETA 10^{-6}M)

Fonte: Próprio autor

Tabela 17 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução apresentados na Figura 86

Espécies	Energia de ligação (eV)	Referências
S^{2-}	162,3 / 163,6	Quan, Li e Chen (2016)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	166,6	Briggs e Seah (1994) apud Kuo, Chang e Tsai (1999)
SO_3^{2-}	168,4	Yuan, Liang <i>et al.</i> (2013)
SO_4^{2-}	169,7	Neal, Techkarnjanaruk <i>et al.</i> (2001) apud Shen, Xia <i>et al.</i> (2017)
Cl^-	198,8 – 199,9 / 200,4 – 201,8	NIST (2010)
$\text{C}-\text{C}$	285,2	Diani, Mansour <i>et al.</i> (1994)
$\text{C}-\text{N}$	286,2	Bhattacharyya, Cardinaud e Turban (1998)
$\text{C}-\text{O}$	288,7 – 288,9	Dementjev, Graaf <i>et al.</i> (2000) / Bhattacharyya Cardinaud e Turban (1998)
$\text{C}-\text{NH}_2$	398,7 – 399,0	Dementjev, Graaf <i>et al.</i> (2000)
$-\text{NH}_2$	400,1 – 400,4	Dementjev, Graaf <i>et al.</i> (2000)

Fonte: Próprio Autor

Para a amostra imersa na solução de NaCl 0,3M + ETA 10^{-6}M foram obtidos os espectros do cloro, nitrogênio e carbono. A partir da deconvolução do espectro do $\text{Cl}2\text{p}$ (Figura 86(a)), foi detectada a presença do duplete característico das ligações do tipo M-Cl, representadas pelos picos com energias centradas em 199,0 eV e

201,8 eV. No caso do espectro do N1s (Figura 86(b)), foram obtidos dois picos: o primeiro, com energia de 400,4 eV, foi atribuído ao radical -NH_2 , enquanto o segundo, com energia de 399,0 eV, foi correlacionado à ligação C-NH₂. Partindo-se para o espectro do C1s (Figura 86(c)), o espectro principal foi deconvoluído em três picos: o primeiro, centrado em 285,2 eV, foi atribuído à ligação C-C, o segundo, com energia por volta de 286,2 eV, foi atribuído à ligação C-N e o terceiro, centrado em 288,9 eV, representa a ligação C-O.

No caso da amostra imersa na solução contendo as três espécies (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M + ETA 10⁻⁶M) foram obtidos os espectros do cloro, enxofre, nitrogênio e carbono. A deconvolução do espectro do Cl2p (Figura 86(d)) também gerou os dois picos característicos de ligações do tipo M-Cl, centrados em 198,8 eV e 200,4 eV. O espectro do enxofre (Figura 86(e)) apresentou o mesmo número de picos e estados de oxidação observados para a condição sem inibidor (Figura 85(d)): os dois primeiros picos, centrados em 162,3 eV e 163,6 eV, foram atribuídos ao S²⁻, o terceiro, com energia próxima a 166,6 eV, foi correlacionado à presença de tiosulfato adsorvido e os dois últimos picos, centrados em 168,4 eV e 169,7 eV, foram atribuídos às espécies SO₃²⁻ e SO₄²⁻, respectivamente. Comparando as porcentagens atômicas das espécies obtidas para a condição com e sem o inibidor (Figura 85(d)), não foi observada grande variação entre os valores. O espectro do N1s (Figura 86(f)) mostrou a existência de duas espécies, o radical -NH_2 (energia de 400,1 eV) e ligações do tipo C-NH₂ (energia de 398,7 eV). O último espectro, relacionado ao C1s (Figura 86(g)), foi deconvoluído em três picos: o primeiro, atribuído às ligações C-C, apresentou energia próxima a 285,2 eV, o segundo, centrado em 286,2 eV, foi correlacionado às ligações entre o carbono e o nitrogênio (C-N), por fim, o terceiro pico, centrado em 288,7 eV, foi atribuído à ligação C-O.

É importante destacar que as intensidades dos espectros relativos ao inibidor de corrosão (Figuras 86(b), 86(c), 86(f) e 86(g)) são praticamente independentes da composição da solução, indicando que a adsorção do inibidor não é influenciada pelos ânions agressivos.

Na Tabela 18 são apresentadas as porcentagens atômicas dos picos deconvoluídos para os espectros do Cr2p, Fe2p, Ni2p e O1s das amostras imersas durante 1h na presença do inibidor de corrosão.

Tabela 18 – Porcentagens atômicas dos espectros de alta resolução do Cr2p, Fe2p, Ni2p e O1s nas soluções contendo ETA

Solução	Cr ⁰ (%at.)			Cr ₂ O ₃ (%at.)	
NaCl 0,3M + ETA 10 ⁻⁶ M	10,9			89,1	
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M + ETA 10 ⁻⁶ M	14,0			86,0	
Solução	Fe ⁰ (%at.)	FeO (%at.)	FeS ₂ (%at.)	Fe ₂ O ₃ (%at.)	FeOOH (%at.)
NaCl 0,3M + ETA 10 ⁻⁶ M	13,7	40,7	--	33,8	11,8
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M + ETA 10 ⁻⁶ M	10,7	--	26,3	48,2	14,8
Solução	Ni ⁰ (%at.)			NiO (%at.)	
NaCl 0,3M + ETA 10 ⁻⁶ M	65,6			34,5	
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M + ETA 10 ⁻⁶ M	59,6			40,4	
Solução	O ²⁻ (%at.)			OH ⁻ (%at.)	H ₂ O (%at.)
NaCl 0,3M + ETA 10 ⁻⁶ M	25,2			67,1	7,7
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M + ETA 10 ⁻⁶ M	20,7			58,5	20,8

Fonte: Próprio Autor

Com relação ao cromo, para ambas as condições (NaCl 0,3M + ETA 10⁻⁶M e NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M + ETA 10⁻⁶M) foram detectados apenas dois estados de oxidação do cromo, Cr⁰ e Cr³⁺ (Cr₂O₃). Na solução contendo o inibidor, foi observado um pequeno enriquecimento de Cr⁰ em relação às condições sem ETA.

No caso do ferro, também foi observado um pequeno enriquecimento na porcentagem atômica do metal reduzido em comparação às soluções sem o inibidor. Assim como para a solução contendo apenas os dois íons agressivos (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M), verificou-se a presença de ligações do tipo Fe-S na presença de ETA, representada pelo dissulfeto de ferro (FeS₂). A presença dessa espécie sulfetada estaria em concordância com os picos de S²⁻ observados no espectro do S2p (Figura 86(e)).

Partindo-se para o níquel, observam-se apenas dois estados de oxidação: Ni⁰ e Ni²⁺ (NiO) independente da solução empregada. Porém não se observam grandes diferenças entre as porcentagens das condições com e sem o inibidor de corrosão.

A partir dos resultados para o oxigênio, nota-se que a adição de etanolamina promoveu um aumento na porcentagem de O²⁻ em detrimento da quantidade de OH⁻ para a solução contendo as três espécies, em relação à condição onde apenas o cloreto e o tiosulfato estavam presentes (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M). Tal ocorrência esta em concordância com as observações realizadas por Wang e Wang (2015) para o Inconel 690 imerso em solução de 5ppm de ETA, durante 24h à 280°C. De acordo com os autores, a etanolamina atua de modo a diminuir a razão

$\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$, aumentando assim a quantidade de óxido presente no filme passivo, auxiliando na melhoria de suas propriedades. Entretanto, ao compararmos as porcentagens de O^{2-} e OH^- da solução de NaCl 0,3M + ETA 10^{-6}M (25,2% e 67,1%, respectivamente) com a solução contendo apenas cloreto (49,3% e 50,7%, respectivamente), observa-se um enriquecimento dessa segunda espécie em detrimento da primeira, o que indica que a presença do inibidor estaria auxiliando na diminuição das propriedades do filme passivo. Estes resultados indicam uma possível ação sinérgica da ETA e do tiossulfato no sentido de melhorar as propriedades do filme passivo.

Além disso, é relevante destacar que a adição do inibidor aos meios promoveu um aumento na quantidade de H_2O adsorvida, a qual poderia estar atrelada a uma camada passiva mais porosa (BAGGETTO, DUDNEY e VEITH, 2013) ou ao aumento da quantidade de espécies adsorvidas, como o S e o O (SHEN, XIA *et al.*, 2017). A formação de uma superfície mais porosa auxiliaria na interação com os íons cloreto, o que explicaria a detecção dessa espécie através do espectro do $\text{Cl}2\text{p}$ (Figura 86(a)). Com relação à solução de NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M + ETA 10^{-6}M , é interessante observar que na presença da etanolamina, além do aumento na porcentagem de O^{2-} , os picos referentes ao espectro $\text{S}2\text{p}$ (Figura 86(e)) se demonstraram mais intensos, se comparados à aquele obtido na solução sem o inibidor (Figura 85(d)), o que poderia indicar uma maior quantidade dessas espécies no filme passivo, corroborando com o postulado por Shen, Xia *et al.* (2017).

4.3.1.3 Amostras polarizadas anodicamente

Na Figura 87, são apresentados os espectros de alta resolução do $\text{S}2\text{p}$ e $\text{Cl}2\text{p}$ obtidos para as amostras submetidas ao ensaio de polarização nas soluções da Tabela 8. Conforme comentado no item 3.6 (página 91), as análises foram obtidas em regiões externas ao pite. Os ensaios de polarização foram realizados conforme o item 3.5.5, após o tratamento de redução da película passiva, seguido pela permanência em OCP durante 1h, realizou-se a varredura no sentido anódico até que a densidade de corrente atingisse 10^{-3} A/cm^2 , seguido pela reversão no sentido de varredura. Para a condição onde ocorre quebra da película (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), o término do ensaio se deu após o cruzamento das curvas direta

e reversa. Por sua vez, para a condição na qual não ocorre quebra da camada passiva ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,3\text{M}$), o encerramento do ensaio se deu quando a curva reversa atingiu 10^{-4} A/cm^2 . Na Tabela 19 são apresentadas as energias de ligação dos picos deconvoluídos.

Figura 87 – Espectros de alta resolução para as amostras submetidas ao ensaio de polarização: a) $\text{Cl } 2p$ – Amostra 8 (Solução $\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,075\text{M}$); b) $\text{S } 2p$ - Amostra 8 (Solução $\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,075\text{M}$); c) $\text{Cl } 2p$ – Amostra 9 (Solução $\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,3\text{M}$); d) $\text{S } 2p$ – Amostra 9 (Solução $\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,3\text{M}$)

Fonte: Próprio autor

Tabela 19 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução presentes na Figura 87

Espécies	Energia de ligação (eV)	Referências
S^{2-}	161,4 – 161,5 / 162,8 – 163,4	Quan, Li e Chen (2016)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	166,2	Briggs e Seah (1994) apud Kuo, Chang e Tsai (1999)
SO_3^{2-}	167,6 – 167,7	Yuan, Liang <i>et al.</i> (2013)
SO_4^{2-}	168,8 – 168,9	Neal, Techkarnjanaruk <i>et al.</i> (2001) apud Shen, Xia <i>et al.</i> (2017)
Cl^-	199,7 – 199,9 / 201,4	NIST (2010)

Fonte: Próprio Autor

A deconvolução dos espectros do Cl2p para as amostras ensaiadas nas soluções de NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M (Figura 87(a)) e NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,3M (Figura 87(c)) demonstraram a existência de ligações do tipo M-Cl, representadas pelos dubletos (199,9 eV e 201,4 eV; 199,7 eV e 201,4 eV).

A partir da deconvolução do espectro do S2p para a amostra ensaiada na solução de NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M (Figura 87(b)), obtiveram-se cinco picos: dois referentes ao S²⁻, com energias próximas a 161,4 eV e 162,9 eV, o terceiro, atribuído ao tiossulfato de sódio, apresentou energia por volta de 166,2 eV, o quarto e quinto picos, com energias próximas a 167,7 eV e 168,9 eV, foram correlacionados ao SO₃²⁻ e SO₄²⁻, respectivamente.

O espectro do enxofre para a solução de NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,3M (Figura 87(d)) apresentou apenas quatro picos principais: os dois primeiros, centrados em 161,5 eV e 163,4 eV, foram atribuídos ao S²⁻, o terceiro e quarto, com energias próximas à 167,6 eV e 168,8 eV, foram correlacionados as espécies SO₃²⁻ e SO₄²⁻, respectivamente. Não foi detectada a presença de tiossulfato adsorvido.

A diferença quanto à detecção do Na₂S₂O₃ nos espectros da Figura 87 pode estar atrelado aos potenciais nos quais as amostras foram submetidas antes da reversão no sentido da varredura (aproximadamente +540mV vs. ECS para a solução de NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M e acima de +1.000mV vs. ECS para a solução de NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,3M). De acordo com o diagrama de equilíbrio potencial-pH do sistema S-H₂O (POURBAIX, AGUIAR e CLARINVAL, 1993) e do trabalho realizado por Wu, Wang *et al.* (2017), em potenciais mais positivos, o domínio da espécie S₂O₃²⁻ deixa de ser estável e o oxiânion tende a se oxidar formando espécies de maior valência.

Na Tabela 20 são apresentados os estados químicos e as porcentagens atômicas dos picos deconvoluídos para os espectros do Cr2p, Fe2p, Ni2p e O1s das amostras polarizadas anodicamente.

Tabela 20 – Porcentagens atômicas dos espectros de alta resolução do Cr2p, Fe2p, Ni2p e O1s após ensaios de polarização

Solução	Cr⁰ (%at.)		Cr₂O₃ (%at.)	
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M	6,0		94,0	
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M	--		100	
Solução	Fe⁰ (%at.)	FeS₂ (%at.)	Fe₂O₃ (%at.)	FeOOH (%at.)
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M	5,7	23,1	57,3	13,9
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M	7,3	4,8	68,3	19,6
Solução	Ni⁰ (%at.)		NiO (%at.)	
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M	26,5		73,5	
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M	--		--	
Solução	O²⁻ (%at.)	OH⁻ (%at.)	H₂O (%at.)	
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M	9,5	72,6	17,9	
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M	6,5	75,2	18,3	

Fonte: Próprio Autor

A partir dos resultados apresentados na Tabela 20, nota-se que para a solução de NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M, o cromo se apresentou com dois estados de oxidação, Cr⁰ e Cr³⁺ (Cr₂O₃), enquanto que na solução de NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,3M, apenas o estado Cr³⁺ foi detectado. Faichuk (2013) realizou a caracterização do filme passivo formado no Incoloy 800 submetido a diferentes potenciais em solução de Na₂S₂O₃ 0,1M utilizando a técnica de XPS. A partir de seus resultados, observou-se que à medida que o potencial é deslocado no sentido anódico, ocorre enriquecimento de Cr³⁺ (Cr₂O₃) em detrimento de Cr⁰. Tais resultados estariam em concordância com os observados no atual trabalho.

Para o ferro, nota-se que em ambas os casos ocorrem a formação de ligações do tipo Fe-S. Entretanto, para a condição onde não foi constatada quebra da película passiva (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,3M), observa-se uma porcentagem relativamente menor de FeS₂ (4,8%) em relação à solução na qual ocorre o ataque localizado (23,1%). Além disso, nota-se uma maior porcentagem de Fe₂O₃ (68,3%) se comparado ao meio onde o tiosulfato se apresenta em menor concentração (57,3%). Esses resultados podem estar atrelados à oxidação do Fe²⁺ (FeS₂) para o Fe³⁺ (Fe₂O₃). Conforme previsto pelo diagrama de Pourbaix do sistema Fe-S-H₂O (MARCUS e OUDAR, 1995), em potenciais mais positivos, o domínio da espécie sulfetada deixa de ser estável e o ferro tende a se oxidar formando Fe₂O₃, podendo explicar o aumento na porcentagem atômica do óxido em detrimento da diminuição

da porcentagem do composto sulfetado na condição onde não ocorreu quebra da camada protetora ($\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,3\text{M}$).

Partindo-se para o Ni, o aspecto mais interessante a se observar diz respeito à solução de $\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,3\text{M}$, onde não foi detectado a presença desse elemento. De acordo com o trabalho realizado por Faichuk (2013), o ferro é o principal contribuinte para o aumento da espessura no Incoloy 800 quando este é submetido a potenciais cada vez mais positivos na solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,1\text{M}$, possivelmente em decorrência de sua maior mobilidade em relação ao Ni e o Cr (WANG, WANG e WANG 2013). Além disso, de acordo com o trabalho de Faichuk (2013), em potenciais mais positivos (acima de $+750\text{mV vs. ECS}$) a região mais externa da película é altamente enriquecida em Fe, porém muito pobre em Ni, se comparado à composição da liga. Esse comportamento poderia explicar a ausência de níquel nas camadas superficiais no espectro obtido na condição onde não ocorreu corrosão por pite.

Para o oxigênio, não foram observadas grandes diferenças entre os compostos detectados e suas respectivas porcentagens atômicas, porém nas condições polarizadas ocorreu enriquecimento de OH^- em relação ao O^{2-} se comparado aos ensaios de 1h de imersão nas mesmas soluções (Tabela 16). Através do uso da espectroscopia de massa de íons secundários, Xia, Song *et al.* (2013) obtiveram perfis de profundidade para o OH^- no Incoloy 800 polarizado a -100mV vs. ECS durante 30 minutos na solução de $\text{Cl}^- \text{ } 0,5\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,075\text{M}$. Conforme os resultados obtidos, foi observado um aumento na intensidade da hidroxila presente no filme passivo em relação às soluções onde os íons se encontravam isolados. Os autores atribuíram esse aumento à formação de ligações do tipo M-S, as quais preveniriam o processo de desidratação durante a passivação da liga, resultando na formação de um filme contendo maior quantidade de hidróxidos amorfos.

4.3.2 Perfis de profundidade

4.3.2.1 Amostra não ensaiada

Na Figura 88 são apresentadas as frações catiônicas dos elementos de liga do Incoloy 800 obtidos a partir do perfil de profundidade da amostra não ensaiada.

Figura 88 – Frações catiônicas do Fe, Ni e Cr da superliga Incoloy 800 não ensaiada

Fonte: Próprio autor

De acordo com Xia, Zhu *et al.* (2014), a película passiva do Incoloy 800 apresenta uma espessura média de 5nm, porém é difícil estabelecer uma espessura aproximada a partir do perfil acima. Entretanto, observa-se que na região mais próxima da superfície, a camada é enriquecida em ferro, o que é esperado não só pela maior porcentagem desse elemento no Incoloy, mas também por sua maior mobilidade, se comparada a dos outros elementos (WANG, WANG e WANG, 2013). À medida que a profundidade aumenta, nota-se um enriquecimento de Ni em detrimento do Fe, enquanto que o Cr exibe apenas uma pequena variação em função da profundidade, apresentando, no entanto, um ligeiro enriquecimento na superfície.

Diversos estudos foram realizados investigando a composição e estrutura das películas passivas formadas nos aços inoxidáveis e nas superligas. Os resultados reportam a existência de uma estrutura do tipo duplex (CASTLE e CLAYTON, 1977) (MONTEMOR, FERREIRA *et al.*, 2000) (DUTTA, PURANDARE *et al.*, 2004) (RONDELLI, TORRICELLI *et al.*, 2005). Entretanto, como pode ser observado na Figura 88, no presente estudo, não houve evidências que possam comprovar tal estrutura para o filme formado naturalmente no ar. Faichuk (2013) realizou o levantamento de perfis de profundidade para o Incoloy 800 polarizado em solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M para três diferentes potenciais (-400mV vs. E_{CS} ; +200mV vs. E_{CS} ; +750mV vs. E_{CS}). De acordo com seus resultados, na primeira condição não foi observada a existência de uma estrutura duplex, mas sim um comportamento similar ao observado na Figura 88, uma película inicialmente enriquecida em Fe, cuja fração

tende a diminuir em prol do aumento na quantidade de Ni à medida que a profundidade aumenta, enquanto que a porcentagem de Cr sofre pouca variação. Por outro lado, a partir +200mV vs. ECS, já foi observado pela autora a existência de uma nítida estrutura do tipo duplex, caracterizada por uma região externa composta por Fe e Ni e uma interna mais rica em Cr.

4.3.2.2 Amostras submetidas a 1h de imersão

Na Figura 89 são apresentadas as frações catiônicas dos elementos de liga do Incoloy 800 obtidos pelo perfil de profundidade das amostras imersas durante 1h nas soluções da Tabela 9.

Figura 89 – Frações catiônicas do Fe, Ni e Cr para as amostras do Incoloy 800 imersas durante 1h nos diferentes meios: a) Cr/(Fe+Ni+Cr); b) Fe/(Fe+Ni+Cr); c) Ni/(Fe+Ni+Cr)

Fonte: Próprio autor

A partir dos resultados apresentados para a razão Cr/(Fe+Ni+Cr) (Figura 89(a)), observa-se um efeito significativo do eletrólito empregado. Nota-se que no

meio onde apenas o cloreto está presente (curva vermelha), ocorre um empobrecimento muito mais acentuado deste elemento, em comparação às soluções com tiosulfato. Além do mais, a concentração de tiosulfato no meio parece influenciar na quantidade de cromo na camada passiva. À medida que a concentração desse agente aumenta de 0,075M (curva azul) para 0,3M (curva amarela), ocorre um enriquecimento em Cr. Por sua vez, quando o cloreto é adicionado ao meio (curvas verde e preta), observa-se uma queda na quantidade de Cr, denotando um efeito prejudicial. Através do uso da espectroscopia de massa de íons secundários, Xia *et al.* (2014) avaliaram a composição do filme passivo do Incoloy 800 formado em três soluções (Cl^- 0,5M + Na_2SO_4 0,15M; Cl^- 0,5M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M; Cl^- 0,5M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0375M + Na_2SO_4 0,075M) após sete dias de imersão. A partir dos resultados, os autores observaram o mesmo comportamento para o meio onde os íons tiosulfato estavam presentes. Porém, para todas as condições, existe uma diminuição no teor de Cr com o aumento da profundidade, assim como para a Figura 89(a).

Para a razão $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni}+\text{Cr})$ (Figura 89(b)), observa-se um comportamento oposto ao da Figura 89(a). Verificou-se uma maior quantidade de Fe na presença de íons cloreto (curva vermelha), em comparação com as soluções contendo apenas tiosulfato. À medida que a concentração de tiosulfato aumenta de 0,075M (curva azul) para 0,3M (curva amarela), observa-se um empobrecimento mais acentuado de Fe em maiores profundidades. Porém, destaca-se que nas regiões mais próximas da superfície, a quantidade de ferro é maior na solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M do que na de cloreto, desviando da tendência esperada. Por sua vez, na presença de cloreto e de tiosulfato (curvas verde e preta), observa-se um pequeno aumento nas quantidades de Fe o que pode estar associado à ação do cloreto. Comparando com os resultados apresentados por Xia, Behnamian *et al.* (2014) para o Incoloy 800 em soluções de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M; NaCl 0,5M; NaCl 0,5M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M, os resultados foram discrepantes. No estudo destes autores (XIA, BEHNAMIAN *et al.*, 2014), observou-se uma maior razão de ferro para o meio contendo apenas tiosulfato, seguido pela solução com ambos os íons agressivos, e por fim, na solução contendo apenas o cloreto. Porém, para todas as condições, as regiões mais superficiais da camada passiva são mais ricas em Fe.

Assim como para o ferro, para a razão $\text{Ni}/(\text{Fe}+\text{Ni}+\text{Cr})$ (Figura 89(c)), observa-se uma maior quantidade de Ni em meio apenas com íons cloreto (curva vermelha),

em comparação com as condições onde o tiosulfato está presente. Com o aumento da concentração de tiosulfato de 0,075M (curva azul) para 0,3M, ocorre um empobrecimento em Ni nas regiões mais superficiais da camada passiva tanto na ausência (curva amarela) como na presença de cloretos (curva preta), sendo este processo mais evidente na primeira condição. Esses resultados estão em concordância com os observados por Xia, Behnamian *et al.* (2014) para o Incoloy 800 imerso nas soluções apresentadas no parágrafo anterior, ou seja, uma maior razão de níquel para o meio contendo apenas Cl^- , seguido pela solução contendo ambos os ânions, e por fim, na solução contendo apenas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Assim como exposto pelos autores e reportados em diversos trabalhos da literatura (ROBERGE, 1988) (DURET-THUAL, COSTA *et al.*, 1997) (WU, WANG *et al.*, 2017), o íon $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ é muito prejudicial para a resistência à corrosão do Ni. Porém para todos os sistemas, o teor de Ni aumenta com o aumento da profundidade de desgaste.

5 DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentadas as discussões dos resultados experimentais. Inicialmente apresentam-se os ensaios de potencial de circuito aberto (OCP), seguido pelos de polarização, e, por fim, os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) juntamente com o ajuste dos circuitos equivalentes (CEE). Os resultados de caracterização superficial e morfológica por MO e MEV e das análises por XPS serão utilizados como auxílio nas discussões dos ensaios eletroquímicos.

5.1 ENSAIOS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)

5.1.1 Efeito do íon tiosulfato ou do cloreto

O comportamento exibido pelo Incoloy 800 na solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M (Figura 49) demonstrou que para essa condição experimental, o tiosulfato não é prejudicial para o comportamento passivo da liga. Além disso, ao compararmos com o comportamento exibido pela amostra na solução de NaCl 0,3M, o OCP foi mais nobre no meio contendo apenas o oxiânion.

O processo de corrosão é sustentado pelas reações anódicas (oxidação do metal) e catódicas (redução de espécie(s) presente(s) no meio). Esta última pode ser representada pela redução do oxigênio, pois os meios são naturalmente aerados e os pHs próximos à neutralidade nas soluções sem inibidor ETA (soluções 1 a 7 – pH médio de 6,99) e básicos para as soluções contendo o inibidor (soluções 8 e 9 – pH médio de 9,01). Porém, como abordado no item 2.4.2.1, o tiosulfato é reportado como sendo uma espécie que pode participar das reações catódicas através da adsorção competitiva com o próprio oxigênio, sendo reduzido a compostos de menor valência (XIA, ZHU *et al.*, 2014). Apesar da interação do tiosulfato ser mínima para uma superfície perfeitamente passivada, não ocorrendo penetração expressiva no filme passivo de seus íons ou de seus produtos da decomposição, conforme exposto por Duret-Thual, Costa *et al.* (1997), Xia, Zhu *et al.* (2015) reportaram que uma pequena quantidade de tiosulfato pode se reduzir a S^{2-} e ocupar sítios de adsorção do oxigênio, porém o processo é lento. O espectro de alta resolução do S2p para a solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M (Figura 85(a)) revelou a presença de enxofre reduzido

(S²⁻) no filme passivo, representado através das ligações do tipo Fe-S (FeS₂). Esse resultado não só corrobora com o exposto por Xia, Zhu *et al.* (2015), mas é um forte indicativo da participação do tiosulfato nas reações catódicas, refletindo em um OCP final mais positivo.

A partir dos perfis de profundidade obtidos após 1h de imersão nas condições expostas no parágrafo anterior (Figura 89(a) a 89(c)), podemos ter uma melhor compreensão da influência do tiosulfato sobre a composição química da camada passiva no Incoloy 800. Analisando os perfis obtidos para as soluções de Na₂S₂O₃ 0,075M e NaCl 0,3M, foi observado que na presença de tiosulfato, a camada é mais rica em Cr e empobrecida em Fe e Ni, enquanto que na solução contendo apenas de íons Cl⁻, foi observado justamente o oposto. Esse comportamento indica que, no OCP, o enxofre não prejudica a formação de óxidos de cromo, conforme proposto pelo diagrama potencial-pH S_{ads}-Cr (Figura 30), e que existiria um processo de dissolução preferencial do Fe e Ni na presença do enxofre, o que está em concordância com o exposto por Macdonald e Asl (2014). De acordo com os autores, como o tiosulfato possui um átomo de enxofre como radical livre, sem um elétron pareado em sua estrutura, esse apresenta uma alta reatividade com metais como, por exemplo, o níquel e ferro. Esses tendem a formar sulfetos na presença de enxofre nas condições onde a adsorção é termodinamicamente favorável (MARCUS e OUDAR, 1995).

Ao analisar as porcentagens atômicas e estados químicos dos espectros de alta resolução do Cr2p, Fe2p, Ni2p obtidos para as soluções contendo tiosulfato, mesmo adjunto do cloreto (Tabela 16), não foi detectada a presença de ligações do tipo Ni-S. A ausência desses compostos pode estar atrelada não só à presença majoritária de ferro na composição da liga, e ao fato deste ser um metal mais facilmente oxidado em relação ao níquel, mas também por apresentar maior mobilidade em comparação aos demais elementos de liga (WANG, WANG e WANG, 2013).

O íon cloreto é uma das principais espécies responsáveis pela corrosão localizada nas ligas passivas, sendo amplamente discutido seu efeito sobre a resistência à corrosão da superliga Incoloy 800 através dos trabalhos publicados por Xia *et al.* (XIA, SONG *et al.*, 2013) (XIA, BEHNAMIAN *et al.*, 2014) (XIA, ZHU *et al.*, 2015) e por Wu *et al.* (WU, WANG *et al.*, 2017). A partir do comportamento apresentado pela liga nos ensaios realizados na solução 2 (NaCl 0,3M) (Figura 49),

é possível observar que a liga mantém suas características passivas, apresentando potencial estável, apesar de exibir comportamento menos nobre se comparada à solução contendo apenas tiosulfato. Além disso, os valores de OCP médios para esta solução, apresentados no item 4.2.1 (Tabela 11), exibiram o menor desvio padrão dentre todas as condições estudadas, indicando um processo de interação entre o ânion e a película passiva pouco dinâmico. Essa observação, adjunto ao fato de que nas análises por XPS o cloro não foi detectado na região superficial para as amostras ensaiadas em NaCl 0,3M, indica que no OCP a interação do íon agressivo com a película passiva deve ser desprezível, não acarretando em efeito prejudicial.

5.1.2 Efeito do íon tiosulfato na presença do cloreto

Comparando os ensaios de OCP nas soluções 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M), observa-se que, para essas condições, a adição do íon tiosulfato tornou a liga mais nobre, exibindo um comportamento similar ao do meio contendo apenas Na₂S₂O₃ (solução 1). Conforme abordado por Wu, Wang *et al.* (2017), ambos os íons competem pela adsorção sobre a superfície passiva, porém nas condições onde o cloreto está presente em maior quantidade em relação ao tiosulfato, sua adsorção é preferencial, dominando o comportamento (TSAI e WU, 2000). Entretanto, uma pequena quantidade de tiosulfato pode também se adsorver, provocando o deslocamento do OCP para valores mais positivos. As análises de XPS para esta condição (Figura 85(d)) mostraram a presença de enxofre reduzido na película passiva, com a formação do dissulfeto de ferro (FeS₂), indicando que existe a participação do oxiânion sobre as reações catódicas. Contudo, a diminuição na porcentagem dessa espécie quando ambos os íons estão presentes em solução, em comparação ao meio contendo apenas Na₂S₂O₃ (de 32,6% para 23,1%), demonstra uma maior limitação na quantidade de íons S₂O₃²⁻ que interage com a camada passiva na presença de Cl⁻, corroborando com o exposto acima. Destaca-se ainda que as análises por XPS mostraram a presença Cl adsorvido na superfície do eletrodo exposto ao meio contendo ambos os íons (Figura 85(c)), fato não verificado na solução contendo apenas cloreto. Isto pode ser atribuído tanto ao deslocamento do potencial para valores mais positivos, como a uma possível interação entre os dois íons, favorecendo a adsorção do cloreto.

O perfil em profundidade de XPS para a amostra exposta à solução 5 (Figura 89(a)) apresentou um teor de Cr superior ao da amostra exposta à solução contendo apenas cloreto, o que também pode explicar o OCP mais positivo.

5.1.2.1 Efeito da adição de diferentes concentrações de tiosulfato em meio contendo 0,3M de íons cloreto

De modo a compreender melhor a influência do tiosulfato sobre o comportamento eletroquímico da liga Incoloy 800 quando este se encontra em meio a íons cloreto, realizaram-se ensaios de OCP variando a concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, mantendo a concentração de NaCl constante (Figura 50). A partir dos resultados obtidos notou-se uma dependência entre o OCP e a razão $[\text{Cl}^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$. De um modo geral, à medida que a razão diminui, o OCP se torna cada vez mais nobre. Porém, quando as concentrações de ambos os agentes se equiparam (razões próximas a 1), os valores de OCP se tornaram constantes, indicando uma possível saturação nos sítios para adsorção do tiosulfato.

Ho e Yu (1992) reportaram o aumento do potencial de corrosão do Inconel 600 imerso em solução de NaCl 0,1M com o aumento da concentração de tiosulfato (entre 10^{-4} e 10^{-1}M). Os autores atribuíram este comportamento ao aumento da dissolução anódica da liga, seja por remoção de substâncias inibidoras da superfície, como o oxigênio, ou então pela absorção do tiosulfato como sulfeto na superfície aumentando a velocidade de remoção dos íons via formação de complexos. Embora o OCP apresente tendências semelhantes aos de Ho e Yu (1992), no presente estudo, o aumento do OCP não pode ser associado ao aumento da velocidade de corrosão, pois os ensaios de impedância (apresentados no item 4.2.5.1) mostraram que esta aumenta com o aumento da concentração de tiosulfato em solução.

As análises de XPS realizadas para os ensaios de imersão nas soluções de NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M e NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M mostraram resultados interessantes, que corroboram com a tendência reportada anteriormente. Nos espectros de alta resolução (Figura 85), observou-se a formação dos mesmos compostos para os dois meios, porém ocorreu um enriquecimento de FeS_2 na película passiva na solução mais concentrada em tiosulfato (de 23,1% para 41,9% - Tabela 16). Além do mais, a intensidade do espectro S2p foi superior na solução

mais concentrada em tiosulfato (comparar espectros das Figuras 85(d) e 85(f)) indicando interações mais intensas com a película passiva. As análises dos espectros do oxigênio revelaram ainda um aumento na quantidade de água adsorvida presente no filme em decorrência do aumento na concentração do oxianion (aumento de 14,0% para 28,1%). Conforme apresentado por Baggetto, Dudney e Veith (2013), a presença de água é um indicio de que existem espécies adsorvidas na película passiva, o que indicaria que com o aumento da concentração uma maior quantidade de $S_2O_3^{2-}$ estaria interagindo com o filme protetor.

5.1.3 Efeito do inibidor etanolamina (ETA)

Como abordado no item 2.4.2, existem divergências na literatura quanto à ação da ETA sobre a inibição da corrosão dos metais. Enquanto Martin e Miksic (1989) descrevem a ETA como sendo um inibidor que atua sobre as reações catódicas, Wombacher, Maeder e Marazzani (2004), Jevremovic e Stankovic (2012) e Wang e Wang (2015) definem a espécie como sendo um inibidor de corrosão misto, ou seja, ele atua tanto nas reações catódicas quanto anódicas, cuja eficiência é dependente de sua concentração no meio (WANG e WANG, 2015).

Conforme apresentado no item 4.2.1, a adição da ETA às soluções de NaCl 0,3M (solução 8) e NaCl 0,3M + $Na_2S_2O_3$ 0,075M (solução 9) promoveu comportamentos distintos. No primeiro caso, foi observado um aumento nos valores de OCP se comparado à condição sem inibidor (de $-232 \pm 2,2$ mV vs. ECS para $-211 \pm 12,9$ mV vs. ECS), enquanto na solução contendo ambos os agentes agressivos ocorreu uma diminuição do OCP (de $-139 \pm 25,2$ mV vs. ECS para $-193 \pm 31,6$ mV vs. ECS). Portanto, os resultados obtidos não permitem apoiar nenhuma das hipóteses de modo incisivo, porém confirmam que, de algum modo, a ETA influencia nas reações de transferência de cargas no OCP.

Através dos espectros de alta resolução do N1s e C1s obtidos para a solução 8 e 9 (Figuras 86(b); 86(c); 86(f); 86(g)), foi evidenciada a presença de ETA adsorvida sobre a película passiva em ambos os meios. Entretanto, é interessante destacar que os espectros obtidos para a solução 8 (NaCl 0,3M + ETA 10^{-6} M) também revelaram a presença de ligações do tipo M-Cl (Figura 86(a)), em contradição ao meio onde apenas o Cl^- estava presente (solução 2), onde não foi evidenciada a presença de cloreto. Esse resultado indica que, para a concentração

de inibidor investigada, o inibidor promoveu a interação do cloreto com a película protetora.

Ao analisarmos comparativamente as curvas apresentadas na Figura 51, é interessante notar que apesar do comportamento na solução 9 ser ligeiramente menos nobre em relação a solução 5 (NaCl 0,3M + $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), a curva obtida se demonstrou mais nobre do que aquela observada na solução 8, indicando que o aumento no potencial seria o reflexo da interação do tiossulfato com o eletrodo, o qual foi comprovada através do espectro do S2p (Figura 86(e)).

5.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO E ANÁLISE DE MEV APÓS ENSAIOS

5.2.1 Efeito do íon tiossulfato

A partir da curva de polarização obtida para a solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M (Figura 52), foi observada a existência de uma região passiva (densidade de corrente da ordem de $10^{-6}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), seguida por um aumento da densidade de corrente em potenciais próximos a +800mV vs. ECS. Na reversão da varredura não foi verificada histerese, indicando que não houve quebra da película passiva, o que foi confirmado pela análise por MO (Figura 56). Conforme exposto no item 4.2.2, comportamento semelhante foi observado por Xia *et al.* em diversos trabalhos para o Incoloy 800 (XIA, SONG *et al.*, 2013) (XIA, BEHNAMIAN *et al.*, 2014) (XIA, ZHU *et al.*, 2015), e por Tsai e Wu (2000) para a liga Inconel 690. O comportamento observado durante o experimento confirma que o tiossulfato não é prejudicial para o comportamento passivo do Incoloy 800, mesmo em altos potenciais.

Como discutido na revisão de literatura a presença do tiossulfato é prejudicial para a resistência à corrosão por pites das ligas passivas apenas quando este pode se reduzir sobre a superfície desprotegida formando H_2S , o que pode aumentar a velocidade de dissolução do metal (THROMANS e FREDERICK, 1984). Logo, na ausência de cloretos, a integridade da película é mantida, mesmo em elevados potenciais, não ocorrendo ataque localizado da liga, em concordância com diversos trabalhos publicados e também com as observações por microscopia realizadas após os ensaios de polarização (Figura 56).

Com relação ao aumento da densidade de corrente em elevados potenciais, no item 4.2.2 foi apresentada as discussões propostas na literatura (XIA,

BEHNAMIAN *et al.*, 2014) (WU, WANG *et al.*, 2017) a cerca das possíveis causas para este fenômeno, sendo destacada a possibilidade de oxidação do próprio tiosulfato presente em solução para espécies de maior valência, visto que não foi observada a evolução de bolhas na superfície do eletrodo de trabalho, o que indicaria a evolução de oxigênio. Analisando o diagrama de equilíbrio potencial-pH do enxofre apresentado na Figura 90, é possível observar que em potenciais muito positivos, o domínio compreendido pelo íon tiosulfato deixa de ser estável, indicando a possibilidade de oxidação para espécies de maior valência como o íon HSO_3^- ou mesmo a espécie SO_3^{2-} , dependendo das condições cinéticas e do pH. Como a solução é aerada, a oxidação do SO_3^{2-} para SO_4^{2-} também pode ocorrer conforme reação 10 (HEMMINGSEN, 1992).

Figura 90 – Diagrama de equilíbrio potencial-pH S-H₂O

Fonte: (POURBAIX, AGUIAR e CLARINVAL, 1993)

Ao comparar os espectros de alta resolução do S2p obtidos na solução de NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,3M para a condição imersa (Figura 85(f)) e para a condição polarizada (Figura 87(d)), notam-se dois pontos interessantes. Para a condição polarizada, não foi detectada a presença de tiosulfato adsorvido na película

passiva. Entretanto, observa-se um aumento nas porcentagens de SO_3^{2-} e SO_4^{2-} (21,6% e 23,6%, respectivamente) em relação à amostra imersa durante 1h (18,8% e 11,9%, respectivamente). Tais observações dariam suporte para uma possível oxidação do tiosulfato para espécies de maior valência (SO_4^{2-} e SO_3^{2-}), explicando o aumento de corrente em elevados potenciais.

5.2.2 Efeito do íon cloreto

Nos resultados obtidos para a solução 2 (NaCl 0,3M), observaram-se características típicas de curvas de polarização de ligas passivas em meio com íons cloreto, ou seja, uma região passiva durante o início da varredura no sentido anódico, com transientes de corrente em potenciais mais elevados, indicando a nucleação e repassivação de pites metaestáveis, e, por fim, a quebra da película passiva, sendo confirmada pela existência de histerese quando da inversão do sentido de varredura e pelas análises posteriores no MO (Figura 57).

Apesar da corrosão por pites ser de natureza estocástica, determinadas regiões apresentam maior preferência para nucleação de pites estáveis, como, por exemplo, precipitados de segunda fase, inclusões e contornos de grão, por serem regiões de maior energia (KHATAK e RAJ, 2002) (JACKSON e SHIRZADI, 2014). As análises microestruturais realizadas em MEV da superfície da liga não ensaiada mostraram a presença de precipitados de TiN (Figura 48). Como mostra a Figura 69 (item 4.2.4), o ataque localizado estável tende a ocorrer nessas regiões, onde se observou uma dissolução inicial no entorno das partículas de nitreto, sendo esse processo semelhante ao observado por Dutta, Purandare *et al.* (2004) para a mesma liga em meio com íons cloreto.

A corrosão por pite é caracterizada por ser um processo autocatalítico, onde a geração excessiva de íons metálicos no interior da cavidade promove a migração do cloreto, formando sais passíveis de serem hidrolisados, gerando assim H^+ e Cl^- , o que diminui o pH no interior do pite e promove a continuação do processo corrosivo. Durante a propagação dos pites é necessária a manutenção da acidificação em seu interior e a não renovação do eletrólito, se assemelhando a uma célula oclusa. Porém, caso o pite chegue a um tamanho que favoreça a transferência de massa da solução para o interior da cavidade, essa condição deixa de existir, limitando assim o tamanho máximo que o pite estável pode apresentar (WU, WANG *et al.*, 2017).

Sendo assim, durante a varredura reversa da corrente, é possível que ao atingirem tamanhos da ordem de $10\mu\text{m}$, conforme análises realizadas em MEV após os ensaios de polarização (Figura 65), os pites apresentem condições que permitam a homogeneização do eletrólito, promovendo a sua repassivação em um potencial de aproximadamente 150mV vs. ECS abaixo do potencial de quebra médio.

5.2.3 Efeito dos íons cloreto e tiosulfato em conjunto

Os efeitos conjuntos do cloreto e do tiosulfato no comportamento frente à corrosão localizada das ligas passivas através do levantamento de curvas de polarização são amplamente discutidos na literatura com os trabalhos realizados por Roberge (1988), Xia *et al.* (XIA, SONG *et al.*, 2013) (XIA, BEHNAMIAN *et al.*, 2014) (XIA, ZHU *et al.*, 2015) (SHEN, XIA *et al.*, 2017) e por Wu, Wang *et al.* (2017) para a superliga Incoloy 800, trabalhos divulgados por Tsai e Wu (2000) para a superliga Inconel 690. Para os aços inoxidáveis, podemos citar os trabalhos realizados por Newman, Isaacs e Alman (1982) para o aço inoxidável 304 e por Naghizadeh, Nakhaie *et al.* (2015) para o aço inoxidável 316.

O resultado observado na solução de $\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,075\text{M}$ (Figura 52) demonstrou um efeito expressivo da presença de tiosulfato junto ao cloreto. A curva apresentou um potencial de quebra bastante inferior ao observado para o meio contendo apenas Cl^- (aproximadamente 400mV mais negativo), adjunto de uma extensa faixa de histerese durante a varredura reversa, denotando uma impossibilidade de repassivação. Também não foram observados transientes de corrente na região passiva. Além disso, as imagens por MO obtidas após o ensaio (Figura 60) revelaram um ataque severo na amostra, e as análises por EDS realizadas após os ensaios de polarização (Figura 67) mostraram enxofre no interior da cavidade formada.

Como o íon tiosulfato não é prejudicial para o comportamento passivo do Incoloy 800 quando se encontra isolado no meio (item 5.2.1), a quebra da película estaria atrelada à ação do cloreto, conforme discutido por Xia, Song *et al.* (2013). Tal afirmação poderia explicar o motivo pelo qual o início do processo corrosivo na solução $\text{NaCl } 0,3\text{M} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,075\text{M}$ teria se dado do mesmo modo que a solução de $\text{NaCl } 0,3\text{M}$, ou seja, nas regiões interfaciais entre os precipitados e a matriz metálica (Figura 71). Desse modo, fica evidente que o oxiânion não influenciaria no

início do ataque localizado, mas sim no mecanismo após a quebra. No trabalho de Xia, Song *et al.* (2013), os autores discutem a cerca dos resultados de curvas de polarização obtidas na condição onde ambos os íons estão presentes (Cl^- 0,5M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), sendo destacado que o tiossulfato atua como um estabilizador de pites metaestáveis. Segundo os autores, durante a formação do pite metaestável, o tiossulfato tende a migrar para o interior deste, reduzindo-se e formando compostos sulfetados, que impedem a repassivação do pite.

Conforme apontado por Newman, Isaacs e Alman (1982), o tiossulfato é cineticamente instável em pHs inferiores a aproximadamente 4, decompondo-se em enxofre (S^0) e íons sulfeto. Devido às condições ácidas no interior do pite (maior quantidade de H^+), tais reduções seriam favorecidas, possivelmente através das reações apresentadas no item 2.4.2.1, e a exposição do metal base promoveria a formação de compostos com o Ni, Fe e até mesmo o Cr, como apontado pelas análises por XPS dos produtos de corrosão do Incoloy 800 submetido à solução de 0,6M de Cl^- + 0,075M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ no trabalho de Wu, Wang *et al.* (2017). Além disso, conforme exposto por Wu, Wang *et al.* (2017), o tiossulfato pode também retardar o processo de recuperação da película passiva através da inibição das reações de desidratação para formação da película de óxido pela incorporação do enxofre nos sítios da hidroxila através da reação 11:

Como consequência, o pite metaestável não só teria condições de se estabilizar, mas também de se propagar devido à continuidade do processo de dissolução intensificado pela presença dos íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, refletindo não só na extensa histerese observada, mas também no ataque mais severo à amostra.

5.2.3.1 Efeito da adição de diferentes concentrações de tiossulfato em meio contendo 0,3M de íons cloreto

Conforme exposto na literatura (TSAI e WU, 2000), o tiossulfato pode atuar tanto como intensificador do processo corrosivo ou como inibidor do ataque

localizado, dependendo de sua concentração no meio (razão $[\text{Cl}^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$). Além disso, também é reportado que existe uma correlação entre a concentração de tiosulfato em meio a íons cloreto e o potencial de quebra da película passiva (WU, WANG *et al.*, 2017). À medida que a concentração do oxianion aumenta em solução, o potencial de pite tende a diminuir, denotando uma condição mais agressiva. Entretanto, a partir de uma concentração crítica de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, a adição de maiores quantidades do íon promove um deslocamento do potencial de pite para valores mais positivos, ou mesmo a inibição da quebra, dependendo da razão $[\text{Cl}^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$.

Os resultados das curvas de polarização variando a concentração de tiosulfato em relação à de cloreto (Figura 53) confirmaram que a razão entre as concentrações dos íons presentes em solução é um fator chave para o comportamento da liga. Para as condições onde a concentração do íon cloreto é relativamente elevada se comparada ao íon tiosulfato (solução 3 – NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M ; solução 4 – NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-2}M ; solução 5 - NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), foi observada a quebra da camada passiva, enquanto que nos demais meios (solução 6 - NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2M; solução 7 - NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M) a película se manteve estável.

Iniciando-se pela solução 3 (razão $[\text{Cl}^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 300$), a amostra apresentou dois comportamentos distintos. No primeiro caso, ocorreu uma pequena região passiva até atingir um potencial próximo a +300 mV *vs.* ECS, seguido por um brusco aumento da densidade de corrente. Durante a varredura reversa não houve repassivação, e a análise superficial por MO após o ensaio (Figuras 58(a) e 58(b)) revelou um ataque severo. Já para o segundo caso, observou-se um comportamento similar ao da curva de polarização obtida para a solução de NaCl 0,3M até atingir um potencial próximo a +850mV *vs.* ECS, ou seja, uma extensa faixa passiva apresentando alguns picos de corrente, denotando a formação de pites metaestáveis. A partir desse potencial, ocorreu um pequeno aumento na densidade da corrente até um potencial próximo a +1100mV *vs.* ECS, seguido por novo aumento mais brusco da corrente. Ao reverter o sentido da varredura, observou-se inicialmente a formação de uma pequena histerese até atingir um potencial de aproximadamente +1000mV *vs.* ECS. A partir desse ponto, ocorreu novo aumento na densidade de corrente, formando uma segunda histerese, a qual se estendeu por uma larga faixa de potencial, demonstrando a impossibilidade de repassivação.

Assim como para o primeiro caso, foi observado um ataque severo na amostra após o ensaio (Figuras 58(c) e 58(d)).

A discrepância entre os resultados pode estar associada à variação local da concentração de tiosulfato quando da quebra local da película passiva. Os ensaios de OCP nesse meio (Figura 50) revelaram um comportamento análogo ao da solução de NaCl 0,3M, indicando pouca interação do tiosulfato com a superfície da liga e um comportamento totalmente dominado pelos íons Cl^- . Tal ocorrência indicaria, em um primeiro momento, uma similaridade entre as curvas de polarização para a solução de NaCl 0,3M e NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M . Entretanto, se durante a nucleação de um pite metaestável houver localmente a presença de uma quantidade suficiente de tiosulfato para que este possa eletromigrar para o interior da cavidade, reduzindo-se e estabilizando o pite, este não se repassiva (primeiro caso abordado acima). Do contrário, a condição é favorável para a repassivação do pite, e, conseqüentemente, a amostra se comporta de maneira similar à condição onde apenas o cloreto está presente até o momento da quebra da película (segundo caso abordado acima). Após a quebra da película, como o pite formado atinge um tamanho crítico, possibilitando seu crescimento estável, é possível que o tiosulfato, mesmo presente em baixíssimas concentrações, tenha condições para eletromigrar para o interior do pite, contribuindo para a manutenção do processo de dissolução, refletindo na extensa histerese observada.

Com relação às curvas obtidas nas soluções de NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-2}M (razão $[\text{Cl}^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 30$) e NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M (razão $[\text{Cl}^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 4$), observou-se um comportamento similar entre elas: aumento brusco da corrente seguido por uma ampla histerese na varredura reversa, e não foram observados os transientes de corrente abaixo do potencial de quebra da película passiva. Tal comportamento indica que a concentração local de tiosulfato é suficientemente elevada para promover a estabilização dos pites metaestáveis. Além disso, é relevante destacar que na solução com 10^{-2}M de tiosulfato foi observada uma queda ainda mais acentuada do potencial médio de quebra em relação à solução de NaCl 0,3M (aproximadamente 630mV mais negativo), se comparado à solução 3 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M). Por outro lado, o potencial médio de quebra na solução 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M) foi um pouco superior ao da solução 4 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-2}M), sendo aproximadamente 550mV mais negativo em relação à solução 2 (NaCl 0,3M). Esses resultados corroboram com o apresentado

anteriormente de que existe uma concentração crítica de tiosulfato onde o potencial de quebra da película passiva é mínimo.

Diferentemente dos casos anteriores, observou-se a partir das curvas de polarização para as soluções de NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,2M (razão [Cl⁻]/[S₂O₃²⁻] = 1,5) e NaCl 0,3M + NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,2M (razão [Cl⁻]/[S₂O₃²⁻] = 1), e das análises posteriores por MO (Figuras 61 e 62, respectivamente) que não ocorreu quebra das películas passivas nessas condições, demonstrando um efeito benéfico promovido pela maior concentração de S₂O₃²⁻ no meio.

Newman, Isaacs e Alman (1982) realizaram um trabalho interessante sobre a influência de diferentes concentrações de tiosulfato sobre o comportamento do aço inoxidável 304 em meio contendo 0,25M de cloreto através da técnica de raspagem. Os autores concluíram que tanto para baixas como para altas concentrações de tiosulfato em relação ao cloreto, o íon tende a migrar para o interior da região exposta ao meio agressivo. Porém, no caso do tiosulfato apresentar uma maior concentração em relação ao outro ânion, sua migração preferencial e posterior redução no núcleo do pite pode retardar a acidificação local e prevenir o acúmulo de íons Cl⁻, através da reação 9 (item 2.4.2.1), promovendo assim um efeito inibitivo, denotando que a acidificação no interior do pite é essencial para a estabilização deste pelos íons tiosulfato. Já para o caso de uma superfície perfeitamente passivada, adsorções competitivas entre ambos os íons podem ocorrer na superfície passiva, conforme mencionado anteriormente. Para o caso de uma baixa razão [Cl⁻]/[S₂O₃²⁻], é esperado que a adsorção do tiosulfato seja dominante em relação à do cloreto, impedindo a quebra da camada passiva por este último íon, como apontado nos trabalhos de Tsai e Wu (2000) e Wu, Wang *et al.* (2017). Sendo assim, espera-se que o comportamento apresentado pela superliga Incoloy 800 em potenciais mais positivos se assemelhe ao caso envolvendo a solução onde apenas o tiosulfato está presente, o que pode ser confirmado pelas curvas obtidas na Figura 52.

5.2.4 Efeito do inibidor etanolamina (ETA)

Conforme abordado no item 4.2.2, a adição da ETA às soluções 8 (NaCl 0,3M + ETA 10⁻⁶M) e 9 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M + ETA 10⁻⁶M) promoveu um deslocamento das curvas de polarização anódica para maiores densidades de corrente quando comparadas às curvas nas condições sem inibidor. De acordo com

Dariva e Galio (2014), os inibidores de corrosão orgânicos reduzem o processo de dissolução anódica do metal em meio a íons agressivos através da formação de um fino filme adsorvido, refletindo na diminuição da densidade de corrente anódica. Porém, conforme discutido por Wang e Wang (2015), a concentração do inibidor no meio é um fator chave para a eficiência do mesmo. Os autores realizaram um trabalho interessante avaliando a influência de diferentes concentrações de etanolamina (1ppm; 2ppm; 5ppm; 10ppm; 20ppm; 40ppm) sobre o comportamento eletroquímico do Inconel 690 à 280°C através do levantamento de curvas de polarização potenciodinâmicas. A partir dos resultados, foi observado que para a concentração de 1ppm, a curva apresentou a maior densidade de corrente anódica, porém ao dobrar a concentração de ETA (2ppm), a curva se deslocou para menores densidades, sendo a menor dentre todos os meios. Por outro lado, à medida que a concentração da espécie volta a aumentar, a curva apresenta maiores valores de correntes passivas, denotando um efeito prejudicial sobre o comportamento passivo do eletrodo. De acordo com os autores, devido aos elementos de liga principais do Inconel 690 (Fe, Ni e Cr) apresentarem o orbital d parcialmente preenchido, heteroátomos como o nitrogênio e oxigênio, presentes na molécula da ETA, atuam como doadores de elétrons, podendo não só fornecer elétrons para os orbitais d do ferro, níquel e cromo, formando assim ligações do tipo dativas, mas também como receptores dos próprios orbitais d parcialmente preenchidos, diminuindo assim o excesso de carga negativa. Esse comportamento permite que as moléculas do inibidor possam se adsorver sobre a superfície metálica e formar um complexo. A mesma constatação foi realizada por Manjanna, Rangarajan *et al.* (2002), onde foi evidenciada a adsorção das moléculas de etanolamina nas superfícies do aço inoxidável 316L, Monel 400 e Incoloy 800 através da formação de precipitados. Desse modo, é possível que o deslocamento observado pelas curvas seja o reflexo da presença da formação de complexos.

Outra hipótese para explicar o comportamento observado é abordada no trabalho de Jevremovic e Stankovic (2012), onde é apontada uma correlação entre a estabilidade do filme de ETA adsorvido e a concentração do inibidor no meio. De acordo com os autores, existe uma interação entre as moléculas adsorvidas na superfície do eletrodo com as moléculas presentes em solução, onde o processo competitivo se intensifica à medida que a concentração aumenta em solução. Tal fator pode indicar, em um primeiro momento, que para as condições ensaiadas,

ocorre um processo de adsorção e dessorção da etanolamina sobre a superfície do eletrodo, acarretando em maiores densidades de corrente anódica.

Partindo-se para uma análise das curvas separadamente, observaram-se comportamentos distintos em função do meio. Para a solução 8 (NaCl 0,3M + ETA 10^{-6} M), alguns pontos são interessantes de serem destacados. Durante o início da varredura anódica, observaram-se algumas oscilações de correntes em potenciais próximos a +200mV vs. ECS, denotando a formação de pites metaestáveis, e, por fim, o aumento brusco da corrente em potenciais próximos a +1000mV vs. ECS (similar ao comportamento observado na solução de NaCl 0,3M). Ao reverter o sentido de varredura foi constatada histerese, denotando quebra da película passiva, a qual foi confirmada pela análise superficial por MO após o ensaio (Figura 63). Destaca-se que a amostra apresentou ataque bem mais severo se comparado à condição onde apenas os íons cloreto estavam presentes.

Conforme discutido no item 5.1.3, a adição do inibidor promoveu uma interação do cloreto com a película protetora, que, apesar de não ser prejudicial nas condições de OCP, pois a liga manteve comportamento passivo, pode provocar a formação de um filme mais defeituoso (mais condutor) aumentando a corrente passiva e facilitando a quebra da película. Conforme já apresentado no item 4.3.1.2, de acordo com Wang e Wang (2015) a ETA atuaria de modo a diminuir a razão $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$, aumentando a quantidade de óxido presente no filme passivo e auxiliando na melhoria de suas propriedades. Entretanto, no presente estudo, a adição do inibidor ao meio contendo apenas íons cloreto promoveu um empobrecimento na porcentagem de O^{2-} (25,2%) em relação à condição sem a presença desse agente (solução de NaCl 0,3M – 49,3%). Tal resultado indicaria que para a concentração de inibidor investigada (10^{-6} M), ocorre um efeito prejudicial nas propriedades da película passiva, facilitando a ação do íon agressivo, o que poderia não só explicar o ataque mais severo observado na amostra, mas também a diminuição no potencial de pite médio em relação à solução contendo apenas Cl^- (cerca de 91 mV mais negativo).

Por sua vez, o inibidor se demonstrou ineficiente do ponto de vista de auxiliar na repassivação após a quebra, permitindo a manutenção do processo corrosivo na liga. O efeito das aminas na inibição da corrosão pode ser associado a dois fatores: a sua adsorção através átomo de nitrogênio, que possui elevada densidade eletrônica, e ao aumento do pH, que, por si só, diminui a agressividade do eletrólito (ANDREEV e GONCHAROVA, 2004). Propõe-se que uma vez que o pite torna-se

estável, a região externa a ele (região catódica) atuaria como sítio preferencial para adsorção da etanolamina (molécula protonada), conforme apontado no item 4.2.2. Como consequência, as condições ácidas no interior da cavidade se manteriam, permitindo a continuação do processo corrosivo e impedindo a repassivação.

Com relação à solução 9 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M + ETA 10^{-6}M), observou-se um comportamento diferente do exposto acima. Apesar de ter sido verificado aumento da corrente na região passiva, não foi observada histerese na reversão da varredura após o aumento da corrente, denotando que a película passiva não foi danificada, o que foi posteriormente confirmado pela análise no MO (Figura 64). Ao compararmos as porcentagens de O^{2-} e OH^- da solução de NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M + ETA 10^{-6}M (20,7% e 58,5%, respectivamente) com a solução de NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M (16,6% e 69,4%, respectivamente), nota-se que a adição da ETA ao meio contendo ambos os íons agressivos promoveu um pequeno enriquecimento na porcentagem de O^{2-} em detrimento do OH^- (diminuição na razão $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$), o que deveria refletir em uma melhora nas propriedades do filme. Contudo, o deslocamento da curva para maiores densidades de corrente aponta para a formação de um filme mais defeituoso, com possível influência da ETA no aumento da corrente. Entretanto, considerando-se os fatos de que a adição da ETA à solução contendo apenas Cl^- não evitou a quebra da película passiva, mas que na presença de Cl^- e tiosulfato a adição da ETA evitou a quebra da película, é possível propor uma ação sinérgica entre o inibidor e os íons tiosulfato no sentido de evitar a quebra da película passiva.

Hackerman, Snaveley e Payne (1966) analisaram o efeito de diferentes ânions (I^- , Br^- , Cl^- , SO_4^{2-} e ClO_4^-), compostos orgânicos (octametilenoimina, di-n-butilamina e octilamina) e ambos em conjunto sobre a resistência à corrosão do aço doce em diversos meios ácidos (HI , HBr , HCl , H_2SO_4 , HClO_4 e H_3PO_4). Nesse trabalho, foi evidenciada a existência de um possível efeito sinérgico entre os ânions e as respectivas aminas, sendo destacado que dentre todos os meios estudados, o maior efeito ocorreu entre os íons iodeto e o inibidor octametilenoimina. De acordo com os autores, a eficiência do sinergismo dependeria da adsorção do ânion, a qual promoveria um aumento na carga negativa sobre a superfície metálica, contribuindo para a adsorção dos cátions da molécula orgânica (IOFA, BASTRAKOV e BA., 1964). Entretanto, mesmo que a adsorção dos ânions (Cl^- e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) sobre a película passiva promova um acúmulo de carga negativa, facilitando a adsorção da ETA, a

qual foi confirmada pelos espectros de alta resolução para o N1s e C1s (Figuras 86(f) e 86(g)), ocorre um aumento da densidade de corrente passiva indicando uma película mais permeável à passagem de corrente. Este efeito será discutido com mais detalhes juntamente com os ensaios de EIS (item 5.3).

5.3 ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS) E AJUSTE DOS DIAGRAMAS COM CIRCUITOS EQUIVALENTES (CEE)

Neste item serão discutidos os resultados dos ensaios EIS apresentados no item 4.2.5, em conjunto com o ajuste dos diagramas com circuitos equivalentes (CEE) para representação física da interface e dos processos eletroquímicos.

5.3.1 Ajuste dos diagramas com CEE

5.3.1.1 Soluções sem a presença do inibidor de corrosão

Conforme abordado no item 2.4.3, existem quatro modelos de circuitos equivalentes (CEE) mais utilizados para ajustar e interpretar os diagramas de impedância para as ligas passivas. O primeiro (Figura 32(a)) trabalha com apenas uma constante de tempo, sendo constituído por uma resistência (resistência do eletrólito) em série com outra resistência (resistência da película passiva), esta, em paralelo com um elemento de fase constante (CPE), representado a capacitância da camada protetora. O segundo (Figura 32(b)) incorpora o elemento de Warbug (Z_w) em série com a resistência do filme passivo. No terceiro (Figura 32(c)) tem-se o acréscimo de um elemento de fase constante em série com o sistema R-CPE do primeiro modelo. Por fim, no quarto modelo (Figura 32(d)) acrescenta-se um par R-CPE em paralelo ao sistema R-CPE do primeiro modelo.

Na Figura 91 são apresentados os diagramas de Bode da superliga Incoloy 800 para cada meio ensaiado comparando com os ajustes realizados com o CEE. Para as soluções 1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), 2 (NaCl 0,3M), 3 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M), 4 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-2}M), 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M) e 6 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2M), o ajuste foi realizado considerando o mesmo modelo adotado por Wu, Wang *et al.* (2017) para o Incoloy 800 em meio a íons cloreto, tiosulfato e ambos os agentes (modelo da Figura 32(a)). Por sua vez, na solução 7

(NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,3M), o ajuste foi realizado considerando o modelo da Figura 32(d) devido a existência de duas constantes de tempo bem definidas. Nesse ajuste, R1 e CPE1 representam a constante de tempo em altas frequências (100kHz – 100Hz), e R2 e CP2 a constante de tempo em média e baixa frequências (100Hz – 10mHz). Nas Tabelas 21 e 22 são apresentados os valores dos parâmetros ajustados nesses meios.

Figura 91 – Diagramas de Bode com os resultados experimentais em comparação com o ajuste com CEE: a) Solução 1 (Na₂S₂O₃ 0,075M); b) Solução 2 (NaCl 0,3M); c) solução 3 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 10⁻³M); d) solução 4 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 10⁻²M); e) solução 5 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M); f) solução 6 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,2M); g) solução 7 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,3M)

Fonte: Próprio autor

Tabela 21 – Resultados dos ajustes dos diagramas de impedância com o CEE da Figura 32(a) para as soluções 1 (Na₂S₂O₃ 0,075M); 2 (NaCl 0,3M); 3 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 10⁻³M); 4 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 10⁻²M); 5 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M); 6 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,2M)

Soluções	Componentes equivalentes							
	Rel (Ω*cm ²)	Erro (%)	CPE1 (cm ⁻² *S ⁻ⁿ *Ω)	Erro(%)	n1	Erro(%)	R1 (Ω*cm ²)	Erro (%)
Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M (1)	4,91	0,46	5,06E-05	0,38	0,90	0,1	1,78E05	1,22
NaCl 0,3M (2)	2,48	0,40	5,96E-05	0,30	0,89	0,1	1,67E05	1,05
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M (3)	3,09	0,32	5,24E-05	0,26	0,89	0,1	1,71E05	0,98
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻² M (4)	2,82	0,46	5,41E-05	0,36	0,90	0,1	1,81E05	1,21
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M (5)	1,93	0,6	3,85E-05	0,42	0,91	0,1	1,94E05	1,17
NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,2M (6)	3,42	0,45	3,84E-05	0,34	0,92	0,1	1,87E05	0,88

Fonte: Próprio Autor

Tabela 22 – Resultados dos ajustes dos diagramas de impedância com o CEE da Figura 32(d) para a solução 7 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,3M)

Componentes equivalentes	NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,3M (7)	Erro(%)
Rel ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	4,27	0,44
CPE1($\Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	1,08E-04	2,88
n1	0,91	0,48
R1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	569,9	3,34
CPE2($\Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	7,45E-05	0,44
n2	0,88	N/A
R2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1,86E05	1,60

Fonte: Próprio Autor

Como pode ser observado pela similaridade entre os diagramas experimentais e ajustados (Figura 91) e pelos baixos erros percentuais apresentados nas Tabelas 21 e 22, os ajustes dos circuitos adotados foram adequados.

Analizando os valores dos parâmetros obtidos para os ensaios realizados nas soluções contendo apenas um dos íons notam-se pontos interessantes. Para o meio contendo apenas tiosulfato (solução 1), o eletrodo apresentou não só um maior valor de R1 em comparação à solução contendo apenas íons Cl⁻ (solução 2), mas também um menor valor de CPE1. Tal resultado indicaria a formação de uma camada de óxido mais resistente para a primeira condição, corroborando com o exposto no item 4.2.5.1 e defendido por Xia, Zhu *et al.* (2015) e Wu, Wang *et al.* (2017), ou seja, que o tiosulfato não apresenta efeito prejudicial ao Incoloy 800 em condição de OCP quando a película passiva se encontra estável.

Com a adição de tiosulfato ao meio com íons cloreto (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 10⁻³M) observa-se um pequeno aumento nos valores de R1 em relação à solução 2, o qual se acentua à medida que a concentração do oxiânion aumenta em solução, atingindo um valor máximo na solução de NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M, demonstrando um possível efeito benéfico do tiosulfato. Uma das possíveis razões para o aumento pouco pronunciável na resistência da camada passiva pode ser o fato do processo de interação dos íons S₂O₃²⁻ com a película passiva ser lento (XIA, ZHU *et al.*, 2015). De fato, nos ensaios de EIS ao longo do tempo (item 4.2.5.2), para as soluções 2 (NaCl 0,3M) e 5 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M), verificou-se que a diferença entre os valores de impedância entre as duas soluções se tornava mais acentuado com aumento do tempo de imersão. O mesmo comportamento foi observado por Xia, Behnamian *et al.* (2014) para os diagramas de EIS obtidos para

o Incoloy 800 em meio a íons cloreto (NaCl 0,15M) variando a concentração de tiosulfato (0,001M, 0,01 e 0,1) em condições próximas ao potencial de circuito aberto e em solução desaerada, tendo sido verificado aumento da impedância com o aumento da concentração do oxiânion em solução.

O ajuste realizado na solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2M resultou em um valor de R_1 ligeiramente inferior ao da solução de NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M, porém como pode ser observado pela Tabela 21, a diferença entre ambos é mínima. Uma diminuição no valor da capacitância é observada com o aumento da concentração do inibidor, indicando a formação de uma película passiva de melhor qualidade protetora.

Quando ambos os íons se encontram na mesma concentração (solução 7), observam-se respostas diferentes para cada um dos componentes R-CPE. O primeiro componente, representado por R_1 e CPE1, apresentou valor de resistência inferior em três ordens de grandeza em comparação àqueles determinados para as soluções 1 a 6. Além disso, ocorreu um aumento no valor da capacitância em uma ordem de grandeza. Para o caso do segundo componente, representado por R_2 e CPE2, nota-se que os valores de ambos os parâmetros estão em concordância com os obtidos para R_1 e CPE1 para os diferentes meios apresentados na Tabela 21, podendo representar as propriedades do filme passivo. No trabalho realizado por Shen, Xia *et al.* (2017) foi realizado ajuste dos diagramas de impedância do Incoloy 800 em solução de Cl^- 0,5M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M (desaerada) em diferentes temperaturas (20°C, 80°C, 99°C), próximos das condições de OCP, empregando o mesmo CEE utilizado para a solução 7. No modelo de Shen, Xia *et al.* (2017), R_1 e CPE1 (em altas frequências) representam as propriedades do filme passivo, enquanto que R_2 e CPE2 (em médias e baixas frequências) foram atribuídos à resistência de transferência de carga e à capacitância da dupla camada de Helmholtz, respectivamente. Para a temperatura de 20°C, os valores de R_1 e CPE1 foram de $3,25 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $3,41 \cdot 10^{-6} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectivamente, com um parâmetro de dispersão n_1 igual a 0,61, enquanto para R_2 e CPE2 os valores obtidos foram de $4,06 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $38,6 \cdot 10^{-6} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectivamente, com um parâmetro de dispersão n_2 igual a 0,89. Ao compararmos o ajuste de Shen, Xia *et al.* (2017) com os da Tabela 22, nota-se que, apesar das similaridades entre os valores de R_2 e CPE2, existe grande divergência entre os valores de R_1 e CPE1. Porém, como pode ser observado pela Figura 91(g), o diagrama de Bode demonstra claramente a

existência de duas constantes de tempo bem definidas, diferente do trabalho de Shen, Xia *et al.* (2017), onde os diagramas obtidos são similares aos das Figuras 91(a) a 91(f). Devido à elevada concentração de tiosulfato na solução de NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,3M, é esperado que o comportamento eletroquímico seja dominado pelos íons tiosulfato, como indicado nas curvas de polarização, que não apresentaram potencial de pite. Desse modo, para o presente estudo, é proposto que R1 e CPE1 reflitam a interação do oxianion com o filme passivo, possivelmente através da formação de uma camada adsorvida.

5.3.1.2 Soluções com a presença de ETA

No item 2.4.3.1 foram apresentados dois modelos de CEE para representar os diagramas de impedância obtidos para as superligas Inconel 600 (Figura 33) e Inconel 690 (Figura 34) na presença de ETA. O primeiro, proposto por Namduri e Nasrazadani (2006), foi utilizado para avaliar o comportamento eletroquímico da superliga Inconel 600 imersa em solução aerada de ETA (pH 9,0) durante 6, 12, 24 e 48 horas. Nesse modelo foi empregado um sistema em cascata, composto por dois componentes R-C. O primeiro, representados por Cp e Rct, foram atribuídos à capacitância à polarização e à resistência de transferência de carga, respectivamente. O segundo, representado por C2 e Rad, corresponderiam à capacitância e à resistência referentes à adsorção do inibidor. Entretanto, os autores não apresentaram os resultados dos ajustes dos diagramas, tornando inviável uma análise quantitativa da influência da ETA em função do tempo.

O segundo CEE, utilizado por Wang e Wang (2015), foi empregado para avaliar a influência de diferentes concentrações de ETA (2ppm, 5ppm, 10ppm, 20ppm, 40ppm) no comportamento eletroquímico do Inconel 690 à 280°C. Similar ao modelo empregado no presente estudo trabalhou-se com um sistema em cascata constituído por dois componentes R-C, onde a resistência do segundo componente está em série com um elemento de Warburg. O primeiro componente R-C representa a capacitância à polarização (Cp) e resistência à polarização (Rp), enquanto o segundo representa a capacitância da dupla camada elétrica (Cdl) e a resistência à transferência de carga (Rct). Conforme os resultados dos autores, para uma concentração de 2ppm, o eletrodo apresentou o maior valor de Rp, porém este tende a diminuir à medida que a concentração do inibidor aumenta em solução.

Além disso, o valor da impedância Warburg tende a aumentar à medida que a concentração do agente aumenta em solução, apresentando o valor máximo para 20ppm de ETA, enquanto que os valores de C_{dl} e R_{ct} não sofrem grandes influências em decorrência do aumento na concentração da amina. De acordo com os autores, o aumento no valor da impedância de Warburg indicaria uma dificuldade de difusão de espécies entre o eletrodo e o meio. Porém, para uma concentração de 40ppm, seu valor sofre uma pequena queda.

Devido à maior complexidade dos meios estudados no presente trabalho (presença dos íons tiosulfato e cloreto), os modelos abordados acima não proporcionaram um ajuste adequado. Sendo assim, dois novos CEEs foram propostos para as representações físicas dos diagramas obtidos para as soluções de NaCl 0,3M + ETA 10^{-6} M (solução 8) e NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M + ETA 10^{-6} M (solução 9). Nas Figuras 92 e 93 são apresentados, respectivamente, os circuitos adotados para ambas as condições e a comparação dos ajustes com os diagramas de Bode experimentais.

Figura 92 – Modelos CEE adotados para ajuste dos diagramas de impedância: a) Solução 8 (NaCl 0,3M + ETA 10^{-6} M); b) Solução 9 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M + ETA 10^{-6} M)

Fonte: Próprio autor

Figura 93 – Diagramas de Bode com os resultados experimentais em comparação com o ajuste com CEE da Figura 92: a) Solução 8 (NaCl 0,3M + ETA 10^{-6} M); b) Solução 9 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M + ETA 10^{-6} M)

Fonte: Próprio autor

Como pode ser observado nas Figuras 92(a) e 92(b), CPEox e Rox foram atribuídos à capacitância e resistência do filme passivo; e CEP(dl) e Rct à capacitância da dupla camada elétrica e à resistência de transferência de carga. Além disso, em ambos os circuitos, um componente Warburg foi empregado, representando um processo difusivo no filme passivo. Nas Tabelas 23 e 24 são apresentados os valores dos parâmetros ajustados nesses meios.

Tabela 23 – Resultados dos ajustes dos diagramas de impedância com o CEE utilizando o modelo da Figura 92(a) para a solução 8 (NaCl 0,3M+ETA 10^{-6} M)

Componentes equivalentes	NaCl 0,3M + ETA 10^{-6} M (8)	Erro(%)
Rel ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	3,40	0,45
Rox ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	2,05E03	9,61
Ws-R($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1,01E05	1,56
Ws-T (s)	28,58	2,74
Ws-P	0,57	0,58
CPEox($\Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	5,71E-05	1,62
n	0,89	0,24

Fonte: Próprio Autor

Tabela 24 – Resultados dos ajustes dos diagramas de impedância com o CEE utilizando o modelo da Figura 92(b) para a solução 9 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M + ETA 10⁻⁶M)

Componentes equivalentes	NaCl 0,3M + Na ₂ S ₂ O ₃ 0,075M + ETA 10 ⁻⁶ M(9)	Erro(%)
Rel ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	2,36	0,69
Rox ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	984,4	N/A
Ws-R($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	9,65E04	4,91
Ws-P	0,57	1,72
Ws-T (s)	44,8	6,58
CPEox($\Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	3,51E-05	1,67
n1	0,95	0,68
CPEdl($\Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	2,38E-04	9,75
n2	0,85	1,32
Rct ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1,93E04	12,10

Fonte: Próprio Autor

Como podem ser observados nas Tabelas 23 e 24, os baixos valores de Rox indicam a presença de um óxido altamente defeituoso. Por outro lado, os altos valores das resistências associadas ao elemento Warburg, para ambas as soluções (8 e 9), indicam que a difusão de defeitos através do filme passivo (lacunas de cátions metálicos que migram da interface óxido/eletrólito para a interface óxido/metal base, e lacunas de oxigênio, que migram da interface metal base/óxido para a interface óxido/eletrólito) controlam a taxa de dissolução no estado estacionário (MACDONALD, 1992) (MACDONALD, 2011). Entretanto, a soma dos elementos resistivos presentes nos ajustes para as soluções 8 e 9 é inferior à das condições sem a presença da ETA (solução 2 – NaCl 0,3M e solução 5 – NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M), indicando uma maior densidade de corrente no estado estacionário, corroborando com os resultados dos ensaios de polarização.

5.3.2 Comportamento de impedância na presença de tiosulfato ou cloreto

Os resultados dos ensaios de EIS realizados no OCP para o Incoloy 800 em meio contendo apenas tiosulfato (0,075M – solução 1 – Figuras 73 e 74) ou cloreto (0,3M – solução 2 – Figuras 73 e 74), consolidado pelos ajustes com CEE (Tabela 21), mostrou uma impedância ligeiramente superior para o meio contendo tiosulfato. Estes resultados indicam uma menor taxa de dissolução da camada passiva na ausência de cloreto, e estão em concordância com os obtidos por Xia, Song *et al.* (2013). Xia, Zhu *et al.* (2015) propuseram que a interação do tiosulfato com o filme passivo do Incoloy 800 provoca uma diminuição na densidade de

defeitos em decorrência de sua adsorção e redução em lacunas de oxigênio para formar o íon S^{2-} , sem que haja penetração do íon no filme protetor, conforme postulado por Duret-Thual, Costa et. al (1997). A formação de um filme menos defeituoso resultaria em uma maior resistência do filme (R1), como pode ser constatado pelo valor apresentado na Tabela 21 para a solução 1. No presente trabalho, as análises da superfície por XPS das amostras imersas na solução contendo apenas tiosulfato mostrou a presença do enxofre em diferentes estados químicos, inclusive S^{2-} , indicando uma possível incorporação desta espécie no filme passivo, o que, segundo o proposto por Xia, Zhu et al. (2015) contribuiria para aumentar a resistência do filme. Xia, Behnamian et al. (2014) também propuseram que a presença do tiosulfato em solução pode diminuir a diferença de potencial através da interface filme/solução, diminuindo a força motriz para as reações de dissolução do filme, resultando em um comportamento mais resistivo por parte do eletrodo (XIA, BEHNAMIAN et al., 2014). As análises de superfície por XPS realizadas no presente trabalho mostraram a presença de formas oxidadas do enxofre na superfície, indicando que tal mecanismo também pode estar ocorrendo.

Apesar da menor impedância exibida pelo Incoloy 800 na solução contendo apenas cloreto, as curvas de polarização mostraram que a liga se encontra em estado passivo, indicando que, para esta condição, a presença desta espécie agressiva não é prejudicial para a estabilidade do filme passivo. De acordo com Xia, Behnamian et al. (2014), em solução de NaCl, o filme passivo formado sobre o Incoloy 800 apresenta propriedades de semicondutor do tipo-n. Neste tipo de semicondutor, segundo o modelo do defeito pontual proposto por Macdonald (1992), a interação do Cl^- com o filme passivo se dá através de sua incorporação em vacâncias aniônicas (XIA, BEHNAMIAN et al., 2014). Em decorrência da aniquilação da lacuna pelo ânion, o sistema responde gerando um par lacuna catiônica/lacuna de oxigênio. A nova lacuna de oxigênio propicia um novo sítio no qual o cloreto pode vir a interagir, levando a um efeito autocatalítico, que tende a se intensificar quanto maior a concentração do ânion em solução, sendo também dependente do potencial (MACDONALD, 1992). Por sua vez, as vacâncias catiônicas formadas na interface filme/solução migram através do filme até a interface substrato/filme. Caso estas lacunas não sejam ocupadas por cátions ejetados a partir do reticulado cristalino, seu acúmulo nesta interface pode gerar condições favoráveis para ruptura do filme passivo, levando à corrosão localizada (MACDONALD, 1992) (XIA, BEHNAMIAN et

al., 2014). No presente trabalho, o cloreto não foi detectado na superfície da amostra após imersão em solução contendo apenas cloreto, indicando que no OCP a interação desta espécie com a camada passiva é fraca, não contribuindo para um grande aumento na formação de defeitos, o que explicaria a resposta passiva da liga.

Outro aspecto que não pode ser desprezado para esta análise é que, de acordo com os perfis de profundidade determinados por XPS (Figura 89) o teor de Cr na camada passiva formada na solução contendo tiossulfato é superior àquele determinado na solução contendo apenas cloreto. Sendo o óxido de cromo o principal responsável pelo comportamento passivo da liga espera-se um melhor comportamento eletroquímico e maior estabilidade da película passiva na solução contendo apenas tiossulfato.

5.3.3 Efeito do íon tiossulfato na presença de cloreto

Para o caso envolvendo a solução 5 (NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M), observou-se um pequeno aumento em R1 e diminuição do valor de CPE1, quando comparado às soluções contendo apenas um dos ânions. Este fato indica que a presença conjunta dos dois ânions em solução, apesar de diminuir a resistência à corrosão localizada da liga (queda no potencial de pites), não prejudica o comportamento passivo no OCP. Resultados similares foram obtidos por Xia, Zhu *et al.* (2015) em condições próximas do circuito aberto, sendo evidenciado pelos autores a formação de maiores arcos de impedância para o meio contendo ambos os íons, em comparação a solução contendo apenas cloreto. Tal resposta foi atribuída a uma melhora nas propriedades do filme através da redução da densidade de defeitos devido a adsorção e redução do tiossulfato sobre a película, conforme já abordado no item 5.3.2.

Conforme discussão realizada no item 5.1.2, apesar do comportamento ser dominado pelos íons cloreto, uma pequena quantidade de tiossulfato pode interagir com a película passiva. Tal interação pode levar aos efeitos discutidos no item 5.3.2, ou seja: diminuição da variação do potencial ao longo da interface filme/solução, retardando a passagem de íons metálicos do metal para a solução (XIA, BEHNAMIAN *et al.*, 2014) (XIA, ZHU *et al.*, 2015), acarretando na formação de uma

camada mais resistiva e/ou a incorporação de S^{2-} na camada passiva, diminuindo a concentração de defeitos (XIA, ZHU *et al.*, 2015).

Os resultados das análises de superfície por XPS, Figura 85, mostram que quando o Incoloy é imerso durante uma hora na solução 5, o percentual de S^{2-} (40,4%) e $Na_2S_2O_3$ (16,1%) detectado na superfície é próximo àquele encontrado na liga imersa em solução contendo apenas tiosulfato 0,075M (solução 1), 48,6% e 2,6%, respectivamente. Além do mais, considerando-se que as análises nas duas soluções foram realizadas nas mesmas condições, a intensidade dos picos foi maior na solução 5 que na solução 1, indicando uma interação mais efetiva do tiosulfato com a superfície quando os dois íons estão presentes em solução. Os resultados da Figura 85 indicam ainda que a interação do cloreto com a camada passiva da liga é incentivada pelos íons tiosulfato, apontando, de fato, para um efeito sinérgico.

Como mostrado na Figura 49, o OCP da liga quando imersa na solução 5 é praticamente igual àquele determinado na solução $Na_2S_2O_3$ 0,075M, indicando que nesta condição as propriedades da interface são dominadas pela presença do tiosulfato, o que explicaria os resultados.

5.3.3.1 Efeito da adição de diferentes concentrações de tiosulfato em meio contendo 0,3M de íons cloreto

A partir dos diagramas de impedância obtidos variando a concentração de $Na_2S_2O_3$ (Figuras 75 e 76) e dos resultados dos ajustes de CEE (Tabelas 21 e 22), observaram-se pontos pertinentes. Conforme destacado no item 5.3.1.1, a adição de $10^{-3}M$ de tiosulfato à solução de NaCl 0,3M (solução 3) promoveu um aumento nos valores de R1 em relação ao meio contendo apenas Cl^- , o qual aumentou com o aumento da concentração do oxiânion no meio. Tais resultados podem demonstrar um reflexo do mecanismo abordado acima, o qual está presente no trabalho de Xia, Zhu *et al.* (2015). À medida que a razão $[Cl^-]/[S_2O_3^{2-}]$ diminui, é esperado não só uma maior participação do $S_2O_3^{2-}$ nos processos eletroquímicos, destacada na discussão dos ensaios de OCP (item 5.1.2.1), mas também de sua interação com a película passiva do Incoloy 800. Como consequência, a diferença de potencial através da interface óxido/eletrólito, assim como a quantidade de defeitos, diminuiria com o aumento da concentração de tiosulfato no meio, acarretando em maiores valores de R1.

A hipótese de interação dos íons tiosulfato com a superfície do eletrodo é reforçada pelo resultado do ajuste dos diagramas de impedância para a solução 7 (NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,3M) com CEE. Para esta condição os diagramas eram compostos de duas constantes de tempo bem definidas que foram ajustadas com o CEE da Figura 32(d). De acordo com a discussão apresentada em item 5.3.1.1 a interação dos íons tiosulfato com o filme passivo do Incoloy 800 seria responsável pela constante de tempo em AF, reforçando a hipótese de interação.

5.3.4 Efeito do inibidor etanolamina (ETA)

Os resultados dos ensaios de EIS realizados no OCP nas soluções com inibidor corroboraram com os resultados das curvas de polarização. Assim, os diagramas obtidos nas soluções contendo ETA (Figuras 77 e 78) apresentaram módulo de impedância inferior aos respectivos meios sem inibidor, indicando cinética interfacial mais acelerada.

Como apresentado no item 5.3.1.2, os diagramas de EIS para as soluções com ETA: NaCl 0,3M + ETA 10⁻⁶M e NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M + ETA 10⁻⁶M, foram ajustados com CEE com elemento de Warburg (Figura 92), indicando a existência de processos controlados por difusão no mecanismo de reação interfacial. O resultado dos ajustes, para as duas soluções, mostrou baixos valores de resistência da camada de óxido (R_{ox}), apontando para a formação de um filme defeituoso na presença de ETA, e altos valores de resistência de difusão, indicando que o transporte dos defeitos através da camada passiva controla a velocidade da reação interfacial.

Os resultados das análises de superfície por XPS após 1h de imersão na solução NaCl 0,3M + ETA 10⁻⁶M (solução 8), mostraram que a presença da ETA promoveu um aumento na razão OH⁻/O²⁻ (OH⁻/O²⁻ = 1,02 – solução 2; OH⁻/O²⁻ = 2,67 – solução 8), caracterizando a formação de um filme menos rico em óxido, o que, segundo Wang e Wang (2015), resulta em uma camada passiva menos protetora. Além do mais, a presença da amina também favoreceu a interação do cloreto com a película passiva, visto que os espectros de superfície de XPS de alta resolução obtidos nessa condição revelaram a existência de ligações do tipo M-Cl (Figura 86(a)), em oposição à condição sem inibidor. Estes fatores resultariam em uma maior cinética das reações interfaciais com redução da impedância no OCP.

Com relação ao meio onde as três espécies estão presentes (solução 9 - NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M + ETA 10⁻⁶M), os espectros de XPS de alta resolução da superfície mostraram um pequeno enriquecimento da porcentagem de O²⁻ em relação à de OH⁻, o que, de acordo com Wang e Wang (2015), resultaria em uma melhora nas propriedades do filme passivo. Entretanto, os baixos valores de Rox se contrapõem a tal análise, o que sustentaria a hipótese de que a inibição da quebra da camada passiva não se daria por uma melhora nas propriedades do filme, mas sim por um possível efeito sinérgico entre o oxiânion e a etanolamina.

As análises de XPS de alta resolução realizadas após 1h de imersão na solução 9 evidenciaram alguns pontos importantes. O espectro S2p na presença do inibidor (Figura 86(e)) apresentou maiores intensidades que aqueles obtidos após imersão nas soluções sem inibidor (Na₂S₂O₃ 0,075M (Figura 85(a)) e NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M (Figura 85(d))), indicando uma interação mais forte entre espécies iônicas derivadas do tiossulfato e a superfície na presença da ETA. Por sua vez, o espectro do Cl2p (Figura 86(d)) apresentou menor intensidade que na solução 8 (NaCl 0,3M + ETA 10⁻⁶M), indicando que a ETA favorece a adsorção do tiossulfato em detrimento do cloreto. Além disso, observou-se um pequeno aumento na porcentagem de ligações do tipo de Fe-S na presença da amina, em relação ao meio na ausência da espécie (26,3% e 23,1%, respectivamente).

Esses resultados indicam que a ETA promove um aumento da interação das espécies iônicas com a película passiva, particularmente o tiossulfato, justificando a diminuição da impedância no potencial de circuito aberto. Porém, como verificado nos ensaios de polarização, estes fenômenos não favorecem a quebra da película passiva. Assim, a adição da ETA evita a quebra da película passiva na solução de NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M.

5.3.5 EIS ao longo do tempo

De modo a melhor compreender a interação do tiossulfato, cloreto e de ambas as espécies em conjunto ao longo do tempo, ensaios de EIS foram realizados a cada 2h, durante um período de 12h em condições de OCP após o tratamento de redução da película passiva, conforme apresentado no item 3.5.7. Os diagramas comparativos de Nyquist para os três meios estudados: Na₂S₂O₃ 0,075M, NaCl 0,3M e NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M, Figura 81, mostraram um aumento da

resposta capacitiva em função do tempo de ensaio, indicando um aumento da resistência à corrosão da camada passiva. Para todos os períodos de imersão, as impedâncias nas soluções contendo tiosulfato (sem e com cloreto) foram superiores àquela do meio sem tiosulfato, confirmando que a presença deste íon não prejudica a película passiva na condição de OCP.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- Os ensaios de OCP mostraram que a adição de tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) em teores crescentes ao meio contendo Cl^- torna o OCP da liga cada vez mais nobre, indicando que este íon concorre com o Cl^- por sítios de adsorção na superfície da liga passiva. Para razões $[\text{Cl}^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ próximas a 1 o valor do OCP tende a um limite, indicando saturação da interface com $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. A condição envolvendo os dois ânions e o inibidor de corrosão etanolamina (ETA) apresentou um OCP mais nobre em relação à solução contendo apenas Cl^- e ETA, o que pode estar associado ao favorecimento para a adsorção de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ pela amina, como indicado pelas análises por XPS;
- As curvas de polarização mostraram que na ausência de Cl^- o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ não apresenta condições para quebra da película passiva. Na presença de cloretos, o efeito prejudicial do $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ depende da razão $[\text{Cl}^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$. Para altas razões $[\text{Cl}^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ não consegue evitar a quebra da película pela ação do Cl^- . Os resultados mostram para esta condição que o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ estabiliza os pites metaestáveis, provoca uma diminuição do potencial de pite, intensifica o ataque local e impede a repassivação. Para razões $[\text{Cl}^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ próximas a 1, o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ atua de modo inibitivo, impedindo a ação do Cl^- e evitando a quebra da película passiva.
- A adição de ETA na concentração de 10^{-6}M agregou um duplo efeito do ponto de vista da resistência à corrosão localizada da liga. Na presença apenas de Cl^- , a ETA prejudica o comportamento passivo, diminui o potencial de pite e impede a repassivação. Por sua vez, na presença de ambos os ânions e nas condições em que o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ diminui a resistência à corrosão localizada (alta razão $[\text{Cl}^-]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$), a ETA evita a quebra da película passiva. Este efeito foi atrelado a um possível efeito sinérgico entre o inibidor e o oxiânion, suportado pelas análises superficiais por XPS. Para as duas condições, a adição da ETA provocou aumento da densidade de corrente passiva, indicando que ela facilita os processos de transferência de cargas na superfície;
- Os ensaios de EIS realizados no OCP em solução de Cl^- e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ mostraram um pequeno aumento do módulo de impedância em função do aumento do

teor de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, independentemente da razão entre as concentrações dos dois íons. Os ajustes dos diagramas de impedância com circuito equivalente mostraram que esta melhora de comportamento é consequência de um aumento da resistência da camada passiva, indicando um efeito positivo do $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ em suas propriedades, que foi atribuído à interação destes íons com a região mais externa da camada passiva, de acordo com o proposto na literatura (XIA, ZHU *et al.*, 2015). As análises por XPS apontaram para a presença de espécies derivadas do $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ na superfície da camada, dando suporte a esta interpretação.

- A adição de 10^{-6}M de ETA à solução de Cl^- 0,3M sem e com adição de 0,075M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ tornou os diagramas de EIS mais complexos e provocou uma diminuição no módulo de impedância, indicando que a presença do inibidor facilita os processos de transferência de cargas interfaciais. O ajuste dos diagramas com circuitos equivalentes indicou a existência de fenômenos de difusão no interior do filme passivo, apontando para uma estrutura mais defeituosa. Estes resultados encontraram suporte nos resultados das curvas de polarização que mostraram maiores densidades de corrente passiva para as soluções contendo ETA.
- Os ensaios de EIS ao longo do tempo revelaram um aumento na resposta capacitiva com o tempo de imersão, sendo mais acentuado no meio contendo íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, mesmo quando este está na presença de íons Cl^- , demonstrando um efeito benéfico da presença do oxiânion ao longo do tempo, em condições de OCP;
- A caracterização microestrutural mostrou que os precipitados de TiN são sítios preferenciais para o início da corrosão localizada, independente da composição do eletrólito. Nas condições favoráveis à quebra da película na presença de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ as análises por EDS revelaram a existência de enxofre reduzido, atribuído a ligações do tipo M-S, as quais impossibilitam a regeneração do filme, promovendo uma extensão do processo corrosivo, formando pites maiores e mais profundos. No meio contendo etanolamina (NaCl 0,3M + ETA 10^{-6}M), as análises revelaram um ataque mais severo à liga, demonstrando o efeito prejudicial da adição da amina.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realização de ensaios eletroquímicos em condições desaeradas envolvendo a presença do inibidor em meio a íons cloreto e íons tiosulfato e cloreto em conjunto.
- Realização de ensaios eletroquímicos envolvendo o emprego da hidrazina em conjunto a etanolamina para os meios contendo apenas íons cloreto e ambas as espécies agressivas.
- Análise do efeito de diferentes temperaturas sobre a eficiência da ETA em meio a íons cloreto e íons tiosulfato e cloreto em conjunto.
- Realização de ensaios eletroquímicos em meio a íons cloreto e íons tiosulfato e cloreto em conjunto adicionando diferentes concentrações do inibidor ETA.
- Realização de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) ao longo do tempo para as condições na presença do inibidor de corrosão.
- Realização de análises por XPS ou Auger para avaliar o efeito da presença de diferentes concentrações de ETA em meio a íons cloreto e íons tiosulfato e cloreto em conjunto, e ao longo do tempo, sobre a estrutura e composição do filme passivo formado sobre o Incoloy 800.
- Estudo mais aprofundado sobre o efeito sinérgico desenvolvido entre o íon tiosulfato e o inibidor etanolamina frente à corrosão localizada do Incoloy 800.

REFERÊNCIAS

- ABRACO. CORROSÃO - Uma Abordagem Geral, 2010. Disponível em: <http://paginapessoal.utfpr.edu.br/israel/teoria/Teoria%20-%20Corrosao.pdf/at_download/file>. Acesso em: 2017.
- AI, Z.; SUN, W.; JIANG, J.; SONG, D.; MA, H.; ZHANG, J.; WANG, D. Passivation Characteristics of Alloy Corrosion-Resistant Steel Cr10Mo1 in Simulating Concrete Pore Solutions: Combination Effects of pH and Chloride. *Materials*, v. 9, n. 749, p. 1-17, 2016.
- ANDREEV, N. N.; GONCHAROVA, O.A. On the Effect of OH⁻ Ions on the Inhibition of Steel Corrosion with Amines. *Protection of Metals*, v. 4, n. 3, p. 257-263, 2004.
- ANTUNES, R. A. Tese: Caracterização do comportamento frente à corrosão de um aço inoxidável austenítico para aplicações biomédicas com revestimentos PVD de TiN, TiCN e DLC. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2006.
- ASM. ASM Handbook Volume 1: Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys. 10. ed. ASM International, 1993.
- ASM. ASM Handbook Volume 13: Corrosion. 9. ed. ASM International, 1987.
- ASM. ASM Handbook Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. ASM International, 2003.
- ASTM INTERNATIONAL. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, 2015. Disponível em: <www.astm.org>. Acesso em: 2016.
- BAGGETO, L.; DUDNEY, N. J.; VEITH, G. M. Surface Chemistry of Metal Oxide Coated Lithium Manganese Nickel Oxide Thin Film Cathodes Studied by XPS. *Electrochimica Acta*, v. 90, p. 135-147, 2013.

BHATTACHARYYA, S.; CARDINAUD, C.; TURBAN, G. Spectroscopic Determination of the Structure of Amorphous Nitrogenated Carbon Films. *Journal of Applied Physics*, v. 83, n. 8, p. 4491-4500, 1998.

BECK, T. R.; ALKIRE, R. C. Occurrence of Salt Films during Initiation and Growth of Corrosion Pits. *Journal of Electrochemical Society*, v. 126, p. 1662-1666, 1979.

BONAVIGO, L.; SALVE, M. Issues for Nuclear Power Plants Steam Generators, Steam Generators Systems, 2011. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/steam-generator-systems-operational-reliability-and-efficiency/issues-for-nuclear-power-plants-steam-generators>>. Acesso em: 2017.

BRIGGS, D.; SEAH, M. Practical Surface Analysis. Volume 2. Ion and Neutral Spectroscopy. 2. ed. :John Wiley & Sons, 1994.

BRYSON, B. Breve História de Quase Tudo. 13. ed. São Paulo: Companhia das Letras, 2005.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Abordagem Integrada. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC Ltda., 2014.

CASTLE, J. E.; CLAYTON, C. R. The Use of in the X-ray Photo-electron Spectroscopy Analyses of Passive Layers on Stainless Steel. *Corrosion Science*, v. 17, n. 1, p. 7-26, 1977.

CATTANT, F.; CRUSSET, D.; FÉRON, D. Corrosion Issues in Nuclear Industry Today. *Materialstoday*, v. 11, n. 10, p. 32-37, 2008.

CERCONI, C.; MELQUIADES, F. L.; TOMINGA, T. T. Energia Nuclear, O Que é Necessário Saber?. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, v. 11, n. 1, p. 10-34, 2009.

CHAO, C. Y.; LIN, L. F.; MACDONALD, D. D. A Point Defect Model for Anodic Passive Films. I. Film Growth Kinetics, *Journal of Electrochemical Society*, v. 128, n. 6, p. 1187-1194, 1981.

CHARRE, M. D. The microstructure of Superalloys. New York: CRC Press, 1997.

CHOUVY, C. D. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) or Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA). Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2008.

DAMINI, F.; TATSCH, P. J. X Rays Photoelectron Spectroscopy XPS/ESCA. Campinas: Unicamp, 2000.

DARIVA, C. G.; GALIO, A. F. Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications, Developments in Corrosion Protection, 2014. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/developments-in-corrosion-protection/corrosion-inhibitors-principles-mechanisms-and-applications>>. Acesso em: 2017.

DEMENTJEV, A. P.; GRAAF, A.; SANDEN, M. C. M. V.; MASLAKOV, K. I.; NAUMKIN, A. V.; SEROV, A. A. X-Rays Photoelectron Spectroscopy Reference Data For Identification of the C₃N₄ Phase in Carbon-Nitrogen Films. *Diamond and Related Materials*, v. 9, p. 1904-1907, 2000.

DEXLER, A.; WEISS, S.; ROUMIGUIERE, F.; FRANDRICH, J. Water Chemistry Operation Experience and Steam Generator Maintenance Measures in PWRs, 2010. Disponível em: <<http://www.gidropress.podolsk.ru/files/proceedings/seminar8/documents/sgpg2010-003.pdf>>. Acesso em: 2017.

DIANI, M.; MANSOUR, A.; KUBLER, L.; BISCHOFF, J. L.; BOLMOT. D. Search for Carbon Nitride CN_x Compounds With a High Nitrogen Content by Electron Cyclotron Resonance Plasma Deposition. *Diamond and Related Materials*, v. 3, n. 3, p. 264-269, 1994.

DÍAZ, B.; FREIRE, L.; MONTEMOR, M. F.; NÓVOA, X. R. Oxide Film Growth by CSV on AISI 316L: A Combined Electrochemical and Analytical Characterization. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, n. 8, p. 1246-1258, 2013.

DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S. J. SUPERALLOYS A Technical Guide. 2. ed. ASM International, 2002.

DUTTA, R. S. Corrosion Aspects of Ni-Cr-Fe based and Ni-Cu based Steam Generator Tube Materials. *Journal of Nuclear Materials*, v. 393, p. 343-349, 2009.

DUTTA, R. S.; JAGANNATH, DEY, G. K.; DE, P. K. Characterization of Microstructure and Corrosion Properties of Cold Worked Alloy 800. *Corrosion Science*, v. 48, p. 2711-2726, 2006.

DUTTA, R. S.; PURANDARE, R.; LOBO, A.; KULKARNI, S. K.; DEY, G. K. Microstructural Aspects of the Corrosion of Alloy 800. *Corrosion Science*, v. 46, p. 2937-2953, 2004.

EPRI. PWR Secondary Water Chemistry Guidelines - REV.5, 1999. Disponível em: <<https://www.nrc.gov/docs/ML0037/ML003747883.pdf>> Acesso em: 2017.

EZUBER, H. M. Metallurgical and Environmental Factors Affecting the Pitting Behavior of UNS S32205 Duplex Stainless Steel in Chloride Solutions. *Materials and Corrosion*, v. 63, n. 2, p. 111-118, 2012.

FAICHUK, M. Tese: Characterization of the Corrosion and Oxide Film Properties of Alloy 600 and Alloy 800. Ontario: University of Western Ontario, 2013.

FAICHUK, M. G.; RAMAMURTHY, S.; LAU, W. M. Electrochemical Behaviour of Alloy 600 Tubing in Thiosulphate Solution. *Corrosion Science*, v. 53, p. 1383-1393, 2011.

FARIAS, L. M.; SELLITO, M. A. Uso da Energia ao Longo da História: Evolução e Perspectivas Futuras. *Novo Hamburgo*, v. 12, n. 17, p. 1-106, 2011.

FRANKEL, G. S. Pitting Corrosion of Metals A Review of the Critical Factors. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 145, n. 6, p. 2186-2198, 1998.

GALT, K. J.; CARIS, N. B. Ethanolamine Experience at Koeberg Nuclear PowerStation, South Africa, International Conference on Water Chemistry in Nuclear Reactors systems, SFEN, Avignon, France, 2002.

GE, H. H.; ZHOU, G. D.; WU, W. Q. Passivation Model of 316 Stainless Steel in Simulated Cooling Water and the Effect of Sulfide on the Passive film. *Applied Surface Science*, v. 211, n. 1-4, p. 312-334, 2003.

GLASSTONE, S.; SESONSKE, A. Nuclear Reactor Engineering. 3. ed. Malabar: Krieger Publishing Company, 1991.

HACKERMAN, N.; SNAVELY, E. S.; PAYNE, J. S. Effects of Anions on Corrosion Inhibition by Organic Compounds. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 113, n. 7, p. 677-681, 1966.

HAKIKI, N. E.; BOUNDIN, S.; RONDOT, B.; BELO, M. C. The Electronic Structure of Passive Films Formed on Stainless Steels. *Corrosion Science*, v. 37, n. 11, p. 1809-1822, 1995.

HEMMINGSEN, T. The Electrochemical Reaction of Sulphur-Oxygen Compounds-Part I. A Review of Literature on the Electrochemical Properties of Sulphur/Sulphur-Oxygen Compounds. *Electrochimica Acta*, v. 37, n. 15, p. 2775-2784, 1992.

HO, J. T.; YU, G. P. Pitting Corrosion of Inconel 600 in Chloride and Thiosulfate Anion Solutions at Low Temperature. *Corrosion*, v. 48, n. 2, p. 147-158, 1992.

HONG, T.; WALTER, G. W.; NAGUMO, M. The Observation of the Early Stages of Pitting on Passivated type 304 Stainless Steel in a 0.5M NaCl Solution at Low Potentials in the Passive Region by Using the AC Impedance Method. *Corrosion Science*, v. 38, n. 9, p. 1525-1533, 1996.

INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS. Nuclear Reactor Types, 2005.
Disponível em:

<http://large.stanford.edu/courses/2013/ph241/kallman1/docs/nuclear_reactors.pdf>.

Acesso em: 2017.

INSTITUTO DE PESQUISA ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN). Curso de Introdução à Engenharia do Núcleo de Reatores, 1999. Disponível em: <https://www.ipen.br/portal_por/conteudo/posgraduacao/arquivos/200906040956360-apperrotta.pdf> Acesso em: 2017.

IOFA, Z. A.; BASTRAKOV, V. V.; BA, C. N. Influence of Anion Adsorption on the Action of Inhibitors on the Acid Corrosion of Iron and Cobalt. *Electrochimica Acta*, v. 9, p. 1645-1653, 1964.

JACKSON, S.; SHIRZADI, A. Structural Alloys of Power Plants – Operational Challenges and High-temperature Materials. Cambridge: Elsevier, 2014.

JANG, H.; KWON, H. Effects of Film Formation Conditions on the Chemical Composition and the Semiconducting Properties of the Passive Film on Alloy 690. *Corrosion Science and Technology*, v. 5, n. 4, p.141-148, 2006.

JEVREMOVIC, I.; STANKOVIC, V. M. The Inhibitive Effect of Ethanolamine on Corrosion Behavior of Aluminium in NaCl Solution Saturated with CO₂. *Association of Metallurgical Engineers of Serbia*, v. 18, n 4, p. 241-257, 2012.

JOSHI, A. Metallurgical Applications of AES and XPS to Free Surfaces. In: MODERN SURFACE ANALYSIS Metallurgical Applications of Auger Electron Spectroscopy (AES) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), 1980, Las Vegas. Anais: Las Vegas: TMS-AIME, p. 13-20, 1980.

KALLMAN, B. Nuclear reactor types, 2005. Disponível em: <http://large.stanford.edu/courses/2013/ph241/kallman1/docs/nuclear_reactors.pdf> Acesso em: 2017.

KHATAK, H. S.; RAJ, B. Corrosion of Austenitic Stainless Steels. Mechanism, Mitigation and Monitoring. New Delhi: ASM International, 2002.

KOCIJAN, A.; DONIK, C.; JENKO, M. Electrochemical and XPS Studies of the Passive Film Formed on Stainless Steels in Borate Buffer and Chloride Solutions. *Corrosion Science*, v. 49, p. 2083-2098, 2007.

KUO, H. S.; CHANG, H.; TSAI, W. T. The Corrosion Behavior of AISI 310 Stainless Steel in Thiosulfate Ion Containing Saturated Ammonium Chloride Solution. *Corrosion Science*, v. 41, p. 669-684, 1999.

KURITA. Blog Category: Artigos Tecnicos, 2015. Disponível: <<http://kurita.com.br/index.php/category/artigos-tecnicos/page/4/>> Acesso em: 2017.

LAPEC (Laboratório de Pesquisa em Corrosão/UFRGS). Passividade, 2013. Disponível em <http://www.ufrgs.br/lapec/wa_files/passividade.pdf> Acesso em: 2017.

LAYCOCK, N. J. Effects of Temperature and Thiosulfate on Chloride Pitting of Austenitic Stainless Steels. *Corrosion*, v. 55, n. 6, p. 590-595, 1999.

LI, F.; AN, M.; LIU, G.; DUAN, D. Effects of Sulfidation of Passive Film in the Presence of SRB on the Pitting Corrosion Behaviors of Stainless Steels. *Materials Chemistry and Physics*, v. 113, n. 2-3, p. 971-976, 2009.

LUO, H.; DONG, C. F.; XIAO, K.; LI, X. G. Characterization of Passive Film on 2205 Duplex Stainless Steel in Sodium Thiosulphate Solution. *Applied Surface Science*, v. 258, p. 631-639, 2011.

MACDONALD, D. D. The History of the Point Defect Model for the Passive State: A Brief Review of Film Growth Aspects. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 1761-1772, 2011.

MACDONALD, D. D. The Point Defect Model for the Passive State. *Journal of Electrochemical Society*, v. 139, n. 12, p. 3434-3449, 1992.

MACDONALD, D. D.; ASL, S. S. Volt Equivalent Diagrams as a Means of Displaying the Electrochemical Thermodynamics of the Sulfur-Water System. *Corrosion Science*, v. 81, p. 102-109, 2014.

MACHET, A.; GALTAYRIES, A.; ZANNA, S.; KLEIN, L.; MAURICE, V.; JOLIVET, P.; FOUCAULT, M.; COMBRADE, P.; SCOTT, P.; MARCUS, P. XPS and STM Study of the Growth and Structure of Passive Films in High Temperature Water on a Nickel-base Alloy. *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 3957-3964, 2004.

MANJANNA, J.; RANGARAJAN, S.; VELMURUGAN, S. V.; NARASIMHAN, S. V. Surface Analysis of Monel, Incoloy, and Stainless Steel Exposed to ETA and LiOH at 150°C. *Corrosion Prevention & Control*, p. 18-26, 2002.

MARCUS, P.; OUDAR, J. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. New York: Marcel Dekker, 1995.

MARCUS, P.; GRIMAL, J. M. The Anodic Dissolution and Passivation of Ni-Cr-Fe Alloys Studied by ESCA. *Corrosion Science*, v. 33, n. 5, p. 805-814, 1992.

MARTIN, P. J.; MIKSIC, B. A. Corrosion Inhibition in Reinforced Cement. CA Pat. n. 1.258.473. Depósito: 06 de jun. de 1986. Concessão: 15 de ago. 1989.

MEGUID, E. A. A. E.; MAHMOUND, N. A.; REHIM, S. S. A. E. The Effect of Some Sulphur Compounds on the Pitting Corrosion of type 304 Stainless Steel. *Materials Chemistry and Physics*, v. 63, p. 67-74, 2000.

MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S.; HAKIKI, N. E.; BELO, M. D. C. Chemical Composition and Electronic Structure of the Oxide Films Formed on 316L Stainless Steel and Nickel based Alloys in High Temperature Aqueous Environments. *Corrosion Science*, v. 42, p. 1635-1650, 2000.

NACE. Process Industries Corrosion - The Theory and Practice. [SI]: National Association of Corrosion Engineers, 1986.

NAGHIZADEH, M.; NAKHAIE, D.; ZAKERI, M.; MOAYED, M. H. Effect of Thiosulfate on Pitting Corrosion of 316SS: II. Metaestable Pitting and Transition to Stability. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 162, n. 4, p. C121-C127, 2015.

NAMDURI, H.; NASRAZADANI, S. Application of AC-Impedance Spectroscopy for Studying the Effect of Amines on Alloy 600. *CORROSION NACE* *Expo*, Paper No. 06406, 2006.

NARAIN, M.; RIZNIC, J. The Current Status of CANDU Steam Generators. 25th International Conference on Nuclear Engineering. *ASME*, Paper No. ICONE25-66001, 2017.

NAUMKIN, A. V.; VAS, A. K.; GAARENSTRIIM, S. W.; POWELL, C. J. NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1, 2000.

NEAL, A. L.; TECHKARNJANARUK, S.; DOHNALKOVA, A. MCCREADY, D. PEYTON, B. M.; GEESEY, G. G. Iron Sulfides and Sulfur Species Produced at Hematite Surfaces in the Presence of Sulfate-Reducing Bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, n. 2, p. 223-235, 2001.

NEWMAN, R. C.; ISAACS, H. S.; ALMAN, B. Effects of Sulfur Compounds on the Pitting Behavior of Type 304 Stainless Steel in Near-Neutral Chloride Solutions. *Corrosion*, v. 38, n. 5, p. 261-265, 1982.

NICKCHI, T.; ALFANTAZI, A. Kinetics of Passive Film Growth on Alloy 800 in the Presence of Hydrogen Peroxide. *Electrochimica Acta*, v. 58, p. 743-749, 2011.

NORDMANN, F. Nuclear Engineering International. PWR and BWR chemistry optimization, 2012. Disponível em: <<http://www.neimagazine.com/features/featurepwr-and-bwr-chemistryoptimization>> Acesso em: 2017.

NUCTEC. Funcionamento das Usinas Nucleares, 2000. Disponível em: <<http://www.nuctec.com.br/educacional/funcionam.html>> Acesso em: 2017.

ODAR, S. Water Chemistry Measures to Improve Steam Generator Performance, 14th. International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto, 2004. Disponível em: <<http://www.iapws.jp/Proceedings/Symposium09/531Odar.pdf>> Acesso em: 2017.

OLIVEIRA, V. L. Dissertação: Avaliação do desempenho de aço carbono frente à corrosão e erosão-corrosão quando submetidos ao H₂S. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2008.

PADILHA, A. F. Materiais de Engenharia Microestrutura e Propriedades. Curitiba: Hemus, 2000.

PARK, J. O.; VERHOFF, M.; ALKIRE, R. Microscopic Behavior of Single Corrosion Pits: The Effect of Thiosulfate on Corrosion of Stainless Steel in NaCl. *Electrochimica Acta*, v. 42, n. 20-22, p. 3281-3291, 1997.

POURBAIX, A.; AGUIAR, L. E.; CLARINVAL, A. M. Local Corrosion Processes in the Presence of Sulphate-Reducing Bacteria: Measurements Under Biofilms. *Corrosion Science*, v. 35, n. 1-4, p. 693-698, 1993.

QUAN, B. L.; LI, J. Q.; CHEN, C. Y. Effect of Additional Sulfide and Thiosulfate on Corrosion of Q235 Carbon Steel in Alkaline Solutions. *International Journal of Corrosion*, p.1-8, 2016.

REED, R. C. The SUPERALLOYS Fundamentals and Applications. New York: Cambridge University Press, 2006.

RHEE, I. H.; JUNG, H.; CHO, D. Evaluation of pH Control Agents Influencing on Corrosion of Carbon Steel in Secondary Water Chemistry Condition of Pressurized Water Reactor. *Nuclear Engineering and Technology*, v. 46, n. 3, p. 431-438, 2014.

ROBERGE, P. R. Handbook of Corrosion Engineering. New York: McGrawHill, 2000.

ROBERGE, R. Effect of the Nickel Content in the Pitting of Stainless Steels in Low Chloride and Thiosulfate Solutions. *Corrosion*, v. 44, n. 5, p. 274-280, 1988.

RONDELLI, G.; TORRICELLI, P.; FINI, M.; GIARDINO, R. In Vitro Corrosion Study by EIS of a Nickel-free Stainless Steel for Orthopedic Applications. *Biomaterials*, v. 26, p. 739-744, 2005.

SATO, N.; OKAMOTO, G. Comprehensive Treatise of Electrochemistry. *Plenum Press*, v. 4, p. 193–306, 1981.

SHEN, C.; XIA, D.; FAN, H. Q.; BEHNAMIAN, Y.; AFACAN, A.; KLIMAS, S. J.; LUO, J. L. Passivation Degradation of Alloy 800 in Boiling Solution Containing Thiosulphate. *Electrochimica Acta*, v. 233, p. 13-25, 2017.

SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. Corrosion Volume1 Metal/Environment Reactions. 3. ed. Boston: Butterworth Heinemann, 2000.

SILVA, A. L. C.; MEI, P. R. Aços e Ligas Especiais. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2010.

SIMS, C. T.; HAGEL, W. C. The Superalloys. Vital High Temperature Gas Turbine Materials for Aerospace and Industrial Power. New York: John Wiley & Sons, 1972.

SIMS, C. T.; STOLOFF, N. S.; HAGEL, W. C. Superalloys II. High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power. New York: John Wiley & Sons, 1987.

SMIALOWSKA, Z. S. Pitting and Crevice Corrosion. NACE Press, 2005.

SMIALOWSKA, Z. S. Pitting Corrosion of Metals. National Association of Corrosion Engineers, 1986.

SPECIAL METALS. The Story of the “INCOLOY® Alloys Series,” From 800 Through 800H, 800HT, 2004. Disponível em: <

<http://www.specialmetalswiggin.co.uk/pdfs/products/INCOLOY%20alloy%20800-H-HT.pdf>> Acesso em: 2017.

TAKAHASHI, J.; KEMPEN, H.; SATOU, T.; SHIMURA, Y. A New Patented Oxygen Scavenger to Replace Hydrazine in Boiler Water Treatment Applications. *International Water Conference*, 2006.

TERADA, M.; ANTUNES, R. A.; PADILHA, A. F.; MELO, H. G.; COSTA, I. Comparison of The Corrosion Resistance of DIN W. Nr. 1.4970 (15%Cr-15%Ni-1.2%Mo-Ti) and ASTM F-138 (17%Cr-13%Ni-2.5%Mo) Austenitic Stainless Steels for Biomedical Applications. *Materials Research*, v. 9, n. 3, p. 281-286, 2006.

THUAL, C. D.; COSTA, D.; YANG, W. P.; MARCUS, P. The Role of Thiosulfates in the Pitting Corrosion of Fe-17Cr Alloys in Neutral Chloride Solution: Electrochemical and XPS Study. *Corrosion Science*, v. 39, n. 5, p. 913-933, 1997.

TROMANS, D.; FREDERICK, L. Effect of Thiosulfate on Crevice Corrosion of Stainless Steels. *Corrosion*, v. 40, n.12, p. 633-639, 1984.

TSAI, W. T.; WU, T. F. Pitting Corrosion of Alloy 690 in Thiosulfate-Containing Chloride Solutions. *Journal of Nuclear Materials*, v. 277, p. 169-174, 2000.

WALLINDER, D.; PAN, J.; LEYGRAF, C.; BAUER, A. D. EIS and XPS Study of Surface Modification of 316LVM Stainless Steel After Passivation. *Corrosion Science*, v. 41, p. 275-289, 1999.

WANG, H.; WANG, J.; FU, C.; WANG, K. Corrosion Behavior of Alloy 800 in Simulated Crevice Solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 8, p. 8812-8822, 2013.

WANG, J.; WANG, J. Influence of Ethanolamine on Corrosion of Alloy 690 in Simulated Secondary Water. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 31, p. 1039-1046, 2015.

WATTS, J., F.; WOLSTENHOLME, J. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES. England: John Wiley & Sons, Ltd., 2003.

WEBB, E. G.; ALKIRE, R. C. Pit Initiation at Single Sulfide Inclusions in Stainless Steel I. Electrochemical Microcell Measurements. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 149, n. 6, p. B272-B279, 2002.

WIKIPEDIA. Pressurized Water Reactor, 2016. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Pressurized_water_reactor>. Acesso em: 2017.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. 1. ed. São Paulo: Edusp, 2013.

WOMBACHER, F.; MAEDER, U.; MARAZZANI, B. Aminoalcohol Based mixed Corrosion Inhibitors. *Cement & Concrete Composites*, v. 26, p. 209-216, 2004.

WU, S.; WANG, J.; SONG, S.; XIA, D.; ZHANG, Z.; GAO, Z.; WANG, J.; JIN, W.; HU, W. Factors Influencing Passivity Breakdown on UNS N08800 in Neutral Chloride and Thiosulfate Solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 164, n. 4, p. C94-C103, 2017.

XIA, D.; BEHNAMIAN, Y.; FENG, H. N. FAN, H. Q.; YANG, L. X.; SHEN, C.; LUO, J. L.; LU, Y. C.; KLIMAS, S. Semiconductivity Conversion of Alloy 800 in Sulphate, Thiosulphate, and Chloride Solutions. *Corrosion Science*, v. 87, p. 265-277, 2014.

XIA, D.; ZHU, R. K.; BEHNAMIAN, Y.; LU, J. L.; LI, C. J.; KLIMAS, S. Understanding the Interaction of Thiosulfate With Alloy 800 in Aqueous Chloride Solutions Using SCEM. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 744, p.77-84, 2015.

XIA, D.; SONG, S.; ZHU, R.; BEHNAMIAN, Y.; CHEN, S.; WANG, J.; LUO, J.; LU, Y.; KLIMAS, S. A Mechanistic Study on Thiosulfate-Enhanced Passivity Degradation of Alloy 800 in Chloride Solutions. *Electrochimica Acta*, v. 111, p. 510-525, 2013.

XIA, D.; ZHU, R. K.; BEHNAMIAN, Y.; SHEN, C.; LUO, J. L.; LU, Y. C.; KLIMAS, S. PH Effect on Sulfur-Induced Passivity Degradation of Alloy 800 in Simulated Crevice Chemistries. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 161, n. 4, p. C201-C214, 2014.

YANG, G.; LUO, J. L. The Hydrogen-Enhanced Effects of Chloride Ions on the Passivity of type 304 Stainless Steel. *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 3927-3937, 2000.

YUAN, S.; LIANG, B.; ZHAO, Y.; PEHKONEN, S. O. Surface Chemistry and Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel in Simulated Seawater Containing Inorganic Sulphide and Sulphate-Reducing Bacteria. *Corrosion Science*, v. 74, p. 353-366, 2013.

ZINKLE, S. J.; WAS, G. S. Materials Challenges in Nuclear Energy. *Acta Materialia*, v. 61, p. 735-758, 2013.

APÊNDICE A – Espectros de alta resolução do Fe2p, Cr2p, Ni2p e O1s

As figuras a seguir compreendem os espectros de alta resolução do Fe2p, Cr2p, Ni2p e O1s obtidos para as análises de XPS realizadas nas diferentes condições apresentadas no item 3.6 (página 91).

Amostras submetidas à 1h de imersão sem adição de ETA

Nas Figuras A1 a A4 são apresentados os espectros de alta resolução do Fe2p, Cr2p, Ni2p e O1s das amostras imersas durante 1h nas soluções da Tabela 7 sem a presença da etanolamina, adjunto das respectivas porcentagens atômicas. Nas Tabelas A1 a A4 são apresentadas as respectivas energias de ligação dos picos deconvoluidos.

Figura A1 – Espectros de alta resolução do Fe2p para as amostras imersas durante 1h: a) Amostra 1 (Solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); b) Amostra 2 (Solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M); c) Amostra 3 (Solução NaCl 0,3M); d) Amostra 4 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); e) Amostra 5 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M)

Fonte: Próprio autor

Tabela A1 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do Fe2p da Figura A1

Espécies	Faixa das energias de ligação (eV)	Referências
Fe ⁰	706,3 – 706,9	Marcus e Grimal (1992) / Ai, Sun <i>et al.</i> (2016) / NIST (2000)
FeO	709,3	Ai, Sun <i>et al.</i> (2016) / Luo, Dong <i>et al.</i> (2011)
FeS ₂	707,5 – 708,5	Quan, Li e Chen (2016) / Wu, Wang <i>et al.</i> (2017) / NIST (2000)
Fe ₂ O ₃	709,8 – 711,9	Jang e Kwon (2006)
FeOOH	712,8 – 715,4	Ai, Sun <i>et al.</i> (2016) / Luo, Dong <i>et al.</i> (2011)

Fonte: Próprio Autor

Figura A2 – Espectros de alta resolução do Cr2p para as amostras imersas durante 1h: a) Amostra 1 (Solução Na₂S₂O₃ 0,075M); b) S2p - Amostra 2 (Solução Na₂S₂O₃ 0,3M); c) Amostra 3 (Solução NaCl 0,3M); d) Amostra 4 (Solução NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M); e) Amostra 5 (Solução NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,3M)

Fonte: Próprio autor

Tabela A2 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do Cr2p da Figura A2

Espécies	Faixa das energias de ligação (eV)	Referências
Cr^0	573,2 – 573,9	Macdonald e Asl (2014)
Cr_2O_3	576,3 – 576,7	Jang e Kwon (2006)

Fonte: Próprio Autor

Figura A3 – Espectros de alta resolução do Ni2p para as amostras imersas durante 1h: a) Amostra 1 (Solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); b) Amostra 2 (Solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M); c) Amostra 3 (Solução NaCl 0,3M); d) Amostra 4 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); e) Amostra 5 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M)

Fonte: Próprio autor

Tabela A3 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do Ni2p da Figura A3

Espécies	Faixa das energias de ligação (eV)	Referências
Ni ⁰	852,2 – 852,9	Machet, Galtayries <i>et al.</i> (2004)
Ni ⁰ sat	859,0 – 859,2	Faichuk, Ramamurthy e Lau (2011)
NiO	853,1 – 854,6	Luo, Dong <i>et al.</i> (2011)

Fonte: Próprio Autor

Figura A4 – Espectros de alta resolução do O1s para as amostras imersas durante 1h: a) Amostra 1 (Solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); b) Amostra 2 (Solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M); c) Amostra 3 (Solução NaCl 0,3M); d) Amostra 4 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M); e) Amostra 5 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3M)

Fonte: Próprio autor

Tabela A4 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do O1s da Figura A4

Espécies	Faixa das energias de ligação (eV)	Referências
O^{2-}	529,8 – 531,0	Wu, Wang <i>et al.</i> (2017) / NIST (2000)
OH^-	531,3 – 531,9	Wu, Wang <i>et al.</i> (2017)
H_2O	532,5 – 533,1	Luo, Dong <i>et al.</i> (2011)

Fonte: Próprio Autor

Amostras submetidas à 1h de imersão com adição de ETA

Nas Figuras A5 a A8 são apresentados os espectros de alta resolução do Fe2p, Cr2p, Ni2p e O1s das amostras imersas durante 1h nas soluções da Tabela 7 na presença da etanolamina, adjunto das respectivas porcentagens atômicas. Nas Tabelas A5 a A8 são apresentadas as respectivas energias de ligação dos picos deconvoluídos.

Figura A5 – Espectros de alta resolução do Fe2p para as amostras imersas durante 1h: a) Amostra 6 (Solução NaCl 0,3M + ETA 10^{-6}); b) Amostra 7 (Solução NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M + ETA 10^{-6} M)

Fonte: Próprio autor

Tabela A5 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do Fe2p da Figura A5

Espécies	Faixa das energias de ligação (eV)	Referências
Fe ⁰	706,5 – 707,0	Marcus e Grimal (1992) / Ai, Sun <i>et al.</i> (2016) / NIST (2000)
FeO	709,2	Ai, Sun <i>et al.</i> (2016) / Luo, Dong <i>et al.</i> (2011)
FeS ₂	707,3	Quan, Li e Chen (2016) / Wu, Wang <i>et al.</i> (2017) / NIST (2000)
Fe ₂ O ₃	709,7 – 711,6	Jang e Kwon (2006)
FeOOH	711,6 – 715,2	Ai, Sun <i>et al.</i> (2016) / Luo, Dong <i>et al.</i> (2011)

Fonte: Próprio Autor

Figura A6 – Espectros de alta resolução do Cr2p para as amostras imersas durante 1h: a) Amostra 6 (Solução NaCl 0,3M + ETA 10^{-6}); b) Amostra 7 (Solução NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M + ETA 10^{-6} M)

Fonte: Próprio autor

Tabela A6 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do Cr2p da Figura A6

Espécies	Faixa das energias de ligação (eV)	Referências
Cr ⁰	572,5 – 573,6	Macdonald e Asl (2014) / NIST (2000)
Cr ₂ O ₃	576,4 – 576,7	Jang e Kwon (2006)

Fonte: Próprio Autor

Figura A7 – Espectros de alta resolução do Ni2p para as amostras imersas durante 1h: a) Amostra 6 (Solução NaCl 0,3M + ETA 10^{-6}); b) Amostra 7 (Solução NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M + ETA 10^{-6} M)

Fonte: Próprio autor

Tabela A7 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do Ni2p da Figura A7

Espécies	Faixa das energias de ligação (eV)	Referências
Ni ⁰	852,9	Machet, Galtayries <i>et al.</i> (2004)
Ni ⁰ sat	859,1 – 859,9	Faichuk, Ramamurthy e Lau (2011)
NiO	854,0 – 854,3	Luo, Dong <i>et al.</i> (2011)

Fonte: Próprio Autor

Figura A8 – Espectros de alta resolução do O1s para as amostras imersas durante 1h: a) Amostra 6 (Solução NaCl 0,3M + ETA 10^{-6}); b) Amostra 7 (Solução NaCl 0,3M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,075M + ETA 10^{-6} M)

Fonte: Próprio autor

Tabela A8 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do O1s da Figura A8

Espécies	Faixa das energias de ligação (eV)	Referências
O^{2-}	530,4 – 531,0	Wu, Wang <i>et al.</i> (2017) / NIST (2000)
OH^-	531,7 – 531,9	Wu, Wang <i>et al.</i> (2017)
H_2O	532,6 – 532,9	Luo, Dong <i>et al.</i> (2011)

Fonte: Próprio Autor

Amostras polarizadas anodicamente

Nas Figuras A9 a A12 são apresentados os espectros de alta resolução do Fe2p, Cr2p, Ni2p e O1s das amostras polarizadas anodicamente nas soluções da Tabela 8 realizados conforme o item 3.5.5, adjunto das respectivas porcentagens atômicas. Nas Tabelas A9 a A12 são apresentadas as respectivas energias de ligação dos picos deconvoluídos.

Figura A9 – Espectros de alta resolução do Fe2p para as amostras polarizadas anodicamente: a) Amostra 8 (Solução NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M); b) Amostra 9 (Solução NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,3M)

Fonte: Próprio autor

Tabela A9 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do Fe2p da Figura A9

Espécies	Faixa das energias de ligação (eV)	Referências
Fe ⁰	706 – 706,1	Marcus e Grimal. (1992) / Ai, Sun <i>et al.</i> (2016) / NIST (2000)
FeO	708,4	Ai, Sun <i>et al.</i> (2016) / Luo, Dong <i>et al.</i> (2011)
FeS ₂	708,2	Quan, Li e Chen (2016) / Wu, Wang <i>et al.</i> (2017) / NIST (2000)
Fe ₂ O ₃	709,6 – 710	Jang e Kwon (2006)
FeOOH	711,8 – 712,0	Ai, Sun <i>et al.</i> (2016) / Luo, Dong <i>et al.</i> (2011)

Fonte: Próprio Autor

Figura A10 – Espectros de alta resolução do Cr2p para as amostras polarizadas anodicamente: a) Amostra 8 (Solução NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M); b) Amostra 9 (Solução NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,3M)

Fonte: Próprio autor

Tabela A10 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do Cr2p da Figura A10

Espécies	Faixa das energias de ligação (eV)	Referências
Cr ⁰	572,9	Macdonald e Asl (2014)
Cr ₂ O ₃	575,8 – 576,3	Jang e Kwon (2006)

Fonte: Próprio Autor

Figura A11 – Espectro de alta resolução do Ni2p da amostra 8 (Solução NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M), polarizada anodicamente

Fonte: Próprio autor

Tabela A11 – Energias de ligação dos picos de XPS do espectro de alta resolução do Ni2p da Figura A11

Espécies	Faixa das energias de ligação (eV)	Referências
Ni ⁰	851,9	Machet, Galtayries <i>et al.</i> (2004)
Ni ⁰ sat	861,0	Faichuk, Ramamurthy e Lau (2011)
NiO	854,9	Luo, Dong <i>et al.</i> (2011)

Fonte: Próprio Autor

Figura A12 – Espectros de alta resolução do O1s para as amostras polarizadas anodicamente: a) Amostra 8 (Solução NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,075M); b) Amostra 9 (Solução NaCl 0,3M + Na₂S₂O₃ 0,3M)

Fonte: Próprio autor

Tabela A12 – Energias de ligação dos picos de XPS dos espectros de alta resolução do O1s da
Figura A12

Espécies	Faixa das energias de ligação (eV)	Referências
O ²⁻	529,3 – 529,9	Wu, Wang <i>et al.</i> (2017) / NIST (2000)
OH ⁻	531,4 – 531,5	Wu, Wang <i>et al.</i> (2017)
H ₂ O	532,4 – 532,8	Luo, Dong <i>et al.</i> (2011)

Fonte: Próprio Autor