ALEXANDRA SILVIA MATHEISEN PARONI

**Estudo do comportamento eletroquímico da liga UNS N07090
em diferentes concentrações de ácido sulfúrico**

Tese de Doutorado apresentada à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Doutor em Ciências, no Programa
Engenharia Metalúrgica, Área de
concentração Engenharia Metalúrgica
e de Materiais

São Paulo
2015

ALEXANDRA SILVIA MATHEISEN PARONI

**Estudo do comportamento eletroquímico da liga UNS N07090
em diferentes concentrações de ácido sulfúrico**

Tese de Doutorado apresentada à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Doutor em Ciências, no Programa
Engenharia Metalúrgica, Área de
concentração Engenharia Metalúrgica
e de Materiais

Orientadora:

Profª Dra. Neusa Alonso-Falleiros

São Paulo
2015

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

Paroni, Alexandra Sílvia Matheisen

Estudo do comportamento eletroquímico da liga UNS N07090 em diferentes concentrações de ácido sulfúrico / A. S. M. Paroni -- versão corr. -- São Paulo, 2015.
120 p.

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

1. Corrosão 2. Ligas não ferrosas 3. Níquel 4. Ácido sulfúrico I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

*„Wenn die Wissenschaft ihren Kreis durchlaufen hat, so gelangt sie
natürlicher Weise zu dem Punkte eines bescheidenen Misstrauens, und
sagt, unwillig über sich selbst: Wie viele Dinge gibt es doch, die ich nicht
einsehe.“*

Immanuel Kant, filósofo alemão (1724-1804)

„Após percorrer seu circuito, a ciência chega naturalmente ao ponto de uma
desconfiança humilde, e diz, relutante sobre si mesma: Mas quantas coisas
existem, que eu não compreendo.”

Tradução própria livre

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, que espalhou pessoas maravilhosas pelo mundo e meu deu a chance de conviver com elas:

Minha orientadora, Profa. Dra. Neusa Alonso-Falleiros, que é um exemplo de dedicação ao magistério, valorizo imensamente a oportunidade de tê-la tido como orientadora,

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco, que me acompanha, com rigor e lealdade, desde meus primeiros trabalhos na área de Metalurgia e Materiais,

Antonio Lívio da Silva Nunes, que me deu apoio incansável e criativo nos trabalhos de Laboratório,

Os colegas Wilmar Calderón-Hernández e Duberney Hincapie Ladino, que foram grandes colegas no dia-a-dia, ajudando-me sempre que necessário,

Meus pais, Alfons e Dina, e meus sogros, Jorge e Silvana, que me acompanham, participam de forma carinhosa e dividem comigo as batalhas diárias,

Minha irmã Camilla, que independente de qualquer distância geográfica, está ao meu lado no dia-a-dia,

Por fim, mas não por fim, e sim como a base da minha alegria e da minha coragem, meu marido Vincius e meus filhos, Victor e Eva, que souberam compreender a importância deste trabalho para mim.

RESUMO

Ligas de níquel têm atualmente uma vasta gama de aplicações, sendo a agressividade do meio e as elevadas temperaturas que estas ligas suportam, um diferencial excepcional. A liga UNS N07090, objeto deste trabalho, encontra aplicações muito diversas, entre elas turbocompressores, sistemas de exaustão e de pós-tratamento de motores a diesel. Nestas aplicações a liga está exposta a gases, que ao condensarem formam ácido sulfúrico (H_2SO_4). Torna-se, assim, importante, o conhecimento da resistência à corrosão da liga nesse meio. O presente trabalho tem como objetivo caracterizar o comportamento eletroquímico da liga através de curvas de polarização potenciodinâmica em diferentes concentrações de ácido sulfúrico. Observou-se que quanto maior a concentração de ácido, maior é a corrosão da liga. Este fato pode ser discutido pela adsorção do íon sulfato (SO_4^{2-}), que prejudica tanto a formação quanto a cinética de crescimento da película passiva do níquel. Em contrapartida, a presença de Cr na liga UNS N07090 apresentou um benefício sobre a resistência à corrosão desta muito acima do esperado, influenciando de forma direta as curvas de polarização da liga e mantendo-a em condição de elevada resistência à corrosão em detrimento do pior desempenho observado em outros elementos pertencentes à liga, como Co, Al e Ti. Tempos de imersão de 24h em ácido sulfúrico elevam discretamente os parâmetros de corrosão da liga, mantendo-os, no entanto em patamares bastante baixos, permitindo finalmente concluir que a liga UNS N07090, quando exposta a concentrações que variam de 1M a 4M H_2SO_4 , a 25°C, apresenta boa resistência à corrosão e que esta não se altera com o tempo de exposição. A análise dos resultados mostrou que o processo corrosivo é controlado por reações catódicas de sulfato e hidrogênio, as quais podem ter diferentes contribuições dependendo da concentração do ácido e do tempo de imersão da liga UNS N07090 no meio corrosivo.

Palavras-chave: Ligas de níquel, UNS N07090, corrosão, ácido sulfúrico

ABSTRACT

Nickel alloys have a wide range of application nowadays due to their excellent resistance to aggressive media and high temperatures. UNS N07090, the nickel alloy studied herein, is used for turbochargers, exhaust and after treatment systems of diesel engines. These applications expose the alloy to hot gases, which condensate forming sulfuric acid (H_2SO_4). It is thus important to know the corrosion resistance of the alloy in this media. The goal of this work is the characterization of the electrochemical behaviour of UNS N07090 alloy through potentiodynamic polarization curves in different sulfuric acid concentrations. On the one hand, higher acid concentrations were noticed to lead to higher corrosion of the alloy. This phenomenon can be discussed by sulfate (SO_4^{2-}) adsorption, which negatively influences not only the formation but also the growth of the passive film on nickel. On the other hand, the presence of Cr in UNS N07090 composition, improves the corrosion resistance of the alloy far more than expected, directly affecting the shape of the polarization curves of the alloy, placing it in a condition of high corrosion resistance despite the worst performance shown by the other elements present in the chemical composition of the alloy, such as Co, Al and Ti. 24h immersion periods in sulfuric acid slightly raise corrosion parameters of UNS N07090 alloy, but still ranking the alloy in very good corrosion resistance. Finally, it can be concluded that UNS N07090 alloy exposed to 1M to 4M H_2SO_4 at 25°C presents good corrosion resistance and that this is not affected by longer immersion periods. The results showed that the corrosion process of alloy UNS N07090 is controlled by sulfate and hydrogen cathodic reactions, which have stronger or weaker contribution depending on acid concentration and immersion time on the corrosive media.

Key words: Nickel alloys, UNS N07090, corrosion, sulfuric acid

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. JUSTIFICATIVA.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1. LIGAS DE NÍQUEL: Introdução e aplicações.....	3
3.2. LIGAS DE NÍQUEL: Histórico.....	8
3.3. LIGAS DE NÍQUEL: Metalurgia física.....	10
3.4. LIGAS DE NÍQUEL: Corrosão.....	21
3.5. LIGAS DE NÍQUEL: Corrosão localizada.....	22
3.6. LIGAS DE NÍQUEL: Corrosão uniforme.....	25
3.7. Ácido sulfúrico.....	28
3.8. Papel do níquel nas ligas de níquel.....	40
3.9. Papel do cromo nas ligas de níquel.....	43
3.10. Papel do cobalto nas ligas de níquel.....	45
3.11. Papel do titânio nas ligas de níquel.....	47
3.12. Papel do alumínio nas ligas de níquel.....	48
4. OBJETIVOS.....	50
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
5.1. Liga UNS N07090.....	50
5.2. Comparação com elementos puros.....	51
5.3. Caracterização da liga.....	52
5.4. Ensaio eletroquímico.....	53
5.5. Curvas de polarização potenciodinâmica.....	55
6. RESULTADOS.....	56
6.1. Caracterização microestrutural.....	56
6.2. Curvas de polarização potenciodinâmica da liga UNS N07090: 0min de imersão.....	63
6.3. Curvas de polarização potenciodinâmica do níquel: 0min de imersão.....	70

6.4. Curvas de polarização potenciodinâmica do cobalto: 0min de imersão.....	73
6.5. Curvas de polarização potenciodinâmica do cromo: 0min de imersão.....	76
6.6. Curvas de polarização potenciodinâmica do alumínio: 0min de imersão.....	78
6.7. Curvas de polarização potenciodinâmica da liga UNS N07090: 24 horas de imersão.....	81
7. DISCUSSÃO.....	86
8. CONCLUSÕES	113
RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama ternário Ni-Cr-Co a 1200°C (GUPTA, 1990). A região destacada representa a composição química da liga UNS N07090 (Ni; 15-21%Co; 18-21%Cr; 2-3%Ti; 1-2%Al), objeto de estudo do presente trabalho.	13
Figura 2. Microestrutura da liga Nimonic 80A após tratamento térmico mostrando carbonetos $M_{23}C_6$ nos contornos de grão e fase γ' distribuída uniformemente na matriz γ . Aumento: 6000x (DONACHIE, 2002).	14
Figura 3. Microestrutura da liga U-700 após tratamento térmico mostrando fase γ' em formato cúbico. Aumento: 6000x (DONACHIE, 2002).	15
Figura 4. Padrão de Widmanstätten observado em amostra de meteorito composto por liga Ni-Fe ().	16
Figura 5. Imagem em MEV da liga experimental 17,2%Ni; 16,4%Cr; 2%Co; 5%Mo; 10%Ti após tratamento térmico de 4h a 1180°C, resfriado ao ar, seguido de 64h a 900°C, resfriado ao ar. A fase σ está precipitada seguindo padrão de Widmannstätten (DURAND-CHARRE, 1997).	16
Figura 6. Propriedades mecânicas da liga Nimonic 90 (UNS N07090) após tratamento térmico de 8h a 1080°C, resfriamento ao ar, seguido de 16h a 700°C, resfriado ao ar ().	19
Figura 7. Esquema qualitativo da evolução da microestrutura em função do teor de cromo em ligas de níquel (DONACHIE, 2002).	20
Figura 8. Gráfico mostrando o aumento do potencial de corrosão ao longo do tempo para ligas de Ni e Co em saliva artificial (SOUZA, 2011).	24
Figura 9. Curvas de polarização anódica das mesmas ligas da figura anterior, em saliva artificial, mostrando trecho passivo desde o potencial de corrosão até 0,5 V,ECS (SOUZA, 2011).	24
Figura 10. Quadro guia de correlação de isocorrosão estimada de ligas em meio H_2SO_4 em função da temperatura (BABOIAN, 2002).	26

Figura 11. Disco e palhetas de uma turbina de geometria variável (ARNOLD, S.; 2002).....	30
Figura 12. Curva de polarização anódica do aço inoxidável UNS S43000 em H_2SO_4 (GREENE, 1962).	31
Figura 13. Curvas de polarização anódica levantadas para o aço inoxidável austenítico Fe-18Cr-8Ni (UNS S30403) em diferentes concentrações de H_2SO_4 (FONTANA e GREENE, 1967).	31
Figura 14. Curvas de polarização anódica do aço UNS S43000 levantadas 15min após imersão em diferentes concentrações de H_2SO_4 : 0,01M, 0,1M e 1M (RUEL et al., 2013).....	33
Figura 15. (a) Curvas de polarização anódica e (b) catódica do aço UNS S43000 em 0,1M H_2SO_4 após diferentes tempos de imersão (RUEL et al., 2013).....	34
Figura 16. Curvas de polarização para a liga In-718 em diferentes concentrações de H_2SO_4 a 30°C: (Δ) 1M H_2SO_4 ; (O) 3M H_2SO_4 ; ($\bullet$) 5M H_2SO_4 (SINGH, 2004).	35
Figura 17. Curvas de polarização anódica do níquel em 0,5M H_2SO_4 para diferentes pH (SATO, OKAMOTO, 1963).....	36
Figura 18. Ciclo de reações de dissolução do Ni envolvendo o íon OH^- proposto por Sato e Okamoto (SATO, OKAMOTO, 1964).....	38
Figura 19. Mecanismo do efeito do S sobre a passivação de metais: (a) a passivação é favorecida; (b) a passivação é prejudicada (MARCUS, em MARCUS e OUDAR, 1995).....	39
Figura 20. Efeito do S adsorvido sobre a cinética de passivação do Ni em 0,05M H_2SO_4 , 540mV,ECS (MARCUS em MARCUS e OUDAR, 1995).	40
Figura 21. Diagrama de Pourbaix para o sistema níquel-água a 25°C (POURBAIX, 1974).	42
Figura 22. Diagrama potencial <i>versus</i> pH para S_{ads} em Ni (MARCUS em MARCUS e OUDAR, 1995).....	43

Figura 23. Mecanismo que mostra o efeito oposto de Cr e do S sobre a resistência à corrosão de ligas Ni-Cr-Fe (MARCUS em MARCUS e OUDAR, 1995).	44
Figura 24. Diagrama de Pourbaix para o sistema cromo-água, a 25°C (POURBAIX, 1974).	45
Figura 25. Diagrama de Pourbaix para o sistema cobalto-água, a 25°C (POURBAIX, 1974).	46
Figura 26. Diagrama de equilíbrio potencial versus pH para o sistema titânio-água, a 25°C (POURBAIX, 1974).	48
Figura 27. Diagrama de equilíbrio potencial versus pH para o sistema alumínio-água, a 25°C (POURBAIX, 1974).	49
Figura 28. Elementos puros Ni, Co, Cr e Al obtidos pelo LPE (PMT-USP), cortados e preparados para os ensaios eletroquímicos.	51
Figura 29. Componentes do turbocompressor: disco em liga de ferro alto cromo e palheta em liga de níquel UNS N07090.	52
Figura 30. Arranjo utilizado para levantamento das curvas de polarização: (a) computador, potenciostato e célula eletroquímica; (b) célula eletroquímica mostrando contra-eletródo de platina, eletródo de referência de calomelano saturado (ECS) e amostra a ser ensaiada (LPE – PMT-USP).	54
Figura 31. EDS da matriz γ da liga UNS N07090.	57
Figura 32. Imagens de elétrons retroespalhados da liga UNS N07090 após ataque eletrolítico em 6% Nital. A imagem (b) apresenta um detalhe da imagem (a) na qual se observam contornos de grão com precipitados mais claros, menores e precipitados mais escuros, maiores. Na matriz podem ser observados precipitados de menores dimensões, dispersos de forma homogênea.	59
Figura 33. Espectro de FEG dos precipitados maiores observados na liga UNS N07090 no ponto indicado como 'EDS Spot 1'. Trata-se de nitrato de Ti. .	60
Figura 34. (a) Imagem de elétrons retroespalhados da liga UNS N07090 após ataque eletrolítico em 1% H ₂ SO ₄ . A imagem (b) apresenta um detalhe de (a).	61

Figura 35. Espectro de FEG dos precipitados observados nos contornos de grão na liga UNS N07090 no ponto indicado como 'EDS Spot 1'. Tratam-se de carbonetos de Cr.....	62
Figura 36. Curvas de polarização potenciodinâmica da liga UNS N07090 levantadas para diferentes concentrações de H_2SO_4 , 0 min de imersão. ...	64
Figura 37. Curva de polarização potenciodinâmica da liga UNS N07090 em 3M H_2SO_4 , 0 min de imersão, com indicação dos pontos de leitura dos parâmetros de potencial e densidade de corrente.	65
Figura 38. Trecho catódico de Tafel da liga UNS N07090 com a equação do ajuste linear e respectivo valor de R^2 para 1M H_2SO_4 . As linhas tracejadas indicam a extrapolação do trecho de Tafel até o E_{corr} e obtenção da i_{corr} ...	66
Figura 39. Método da R_p aplicado à liga UNS N07090 para 1M H_2SO_4 . Os pontos utilizados foram obtidos na curva de polarização potenciodinâmica apresentada na Figura 36. O valor de R_p é numericamente igual ao declive do ajuste linear, neste caso $3094 \Omega.cm^2$	67
Figura 40. Curvas de polarização potenciodinâmica do níquel em diferentes concentrações de H_2SO_4 , 0 min de imersão.	70
Figura 41. Curvas de polarização potenciodinâmica do cobalto em diferentes concentrações de H_2SO_4	74
Figura 42. Sequência de fotos do deslocamento da camada de óxidos observado nas curvas de polarização potenciodinâmica do cobalto por volta de 1500mV.....	74
Figura 43. Curvas de polarização potenciodinâmica do cromo em diferentes concentrações de H_2SO_4	76
Figura 44. Curvas de polarização potenciodinâmica do alumínio em diferentes concentrações de H_2SO_4	79
Figura 45. Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga UNS N07090 em 1M H_2SO_4 para 0min e 24h de imersão.	82
Figura 46. Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga UNS N07090 em 2M H_2SO_4 para 0min e 24h de imersão.	83

Figura 47. Curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga UNS N07090 em 3M H ₂ SO ₄ para 0min e após 24h de imersão.....	83
Figura 48. Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga UNS N07090 em 4M H ₂ SO ₄ para 0min e 24h de imersão.	84
Figura 49. Curvas de polarização potenciodinâmica da liga UNS N07090 e dos elementos puros Ni, Co, Cr e Al em 1M H ₂ SO ₄	87
Figura 50. Curva de polarização da liga UNS N07090 (i UNS N07090) e curva da soma ponderada dos elementos puros Ni, Co, Cr e Al (i TOTAL) para 1M H ₂ SO ₄	88
Figura 51. Gráfico de isocorrosão para 0,1mm/ano para aços inoxidáveis duplex, titânio e aço carbono em H ₂ SO ₄ puro. A linha tracejada corresponde à ebulição do H ₂ SO ₄ (SANDVIK STEEL CORROSION HANDBOOK, 1994, p. 59-60).	89
Figura 52. Curvas de polarização potenciodinâmica da liga UNS N07090 e dos elementos puros Ni e Cr em 1M H ₂ SO ₄	90
Figura 53. Valores de i_{corr} para a liga UNS N07090 e para os elementos Ni, Co, Cr e Al em função da concentração de H ₂ SO ₄	93
Figura 54. Valores de i_{crit} para a liga UNS N07090 e para os elementos Ni, Co e Al em função da concentração de H ₂ SO ₄ . O Cr não apresenta i_{crit}	95
Figura 55. Valores de i_{pass} para a liga UNS N07090 e para os elementos Ni, Co e Cr em função da concentração de H ₂ SO ₄	96
Figura 56. Valores de R_p da liga UNS N07090 e dos elementos Ni, Co e Cr em função da concentração de H ₂ SO ₄	97
Figura 57. Valores de β_c da liga UNS N07090 e dos elementos Ni, Co, Cr e Al em função da concentração de H ₂ SO ₄	99
Figura 58. Potencial de corrosão E_{corr} (mV,EH) da liga UNS N07090 em função do pH das soluções de H ₂ SO ₄ obtido através de curvas de polarização de 0min de imersão (Figura 36).	100
Figura 59. Diagrama de Pourbaix para o sistema S-H ₂ O a 25°C (POURBAIX, 1974).	102

Figura 60. Diagrama de Pourbaix para o sistema S-H ₂ O a 25°C na região de baixos valores de pH (POURBAIX, 1974). Estão plotados os E _{corr} (0min de imersão) da liga UNS N07090 para as concentrações de H ₂ SO ₄ ensaiadas.	103
Figura 61. E _{corr} (mV,ECS) para a liga UNS N07090 e para os elementos puros Ni, Co e Cr em função da concentração de H ₂ SO ₄ .	106
Figura 62. i _{corr} da a liga UNS N07090 com 0min e 24h de imersão para todas as concentrações de H ₂ SO ₄ ensaiadas.	107
Figura 63. i _{crit} da a liga UNS N07090 com 0min e 24h de imersão para todas as concentrações de H ₂ SO ₄ ensaiadas.	108
Figura 64. i _{pass} da a liga UNS N07090 com 0min e 24h de imersão para todas as concentrações de H ₂ SO ₄ ensaiadas.	108
Figura 65. Curvas de polarização potenciodinâmica da liga UNS N07090 levantadas após 0min e 24h de imersão em diferentes concentrações de H ₂ SO ₄ .	109
Figura 66. E _{corr} da a liga UNS N07090 com 0min e 24h de imersão para todas as concentrações de H ₂ SO ₄ ensaiadas.	110
Figura 67. β _c (em módulo) da a liga UNS N07090 com 0min e 24h de imersão para todas as concentrações de H ₂ SO ₄ ensaiadas. A linha tracejada indica o β _c da reação de hidrogênio.	111
Figura 68. Diagrama de Pourbaix para o sistema S-H ₂ O a 25°C na região de baixos valores de pH (POURBAIX, 1974). Estão plotados os E _{corr} (24h de imersão) da liga UNS N07090 para as concentrações de H ₂ SO ₄ ensaiadas.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química (%massa) nominal de algumas ligas de níquel resistentes à corrosão (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS HANDBOOK).	5
Tabela 2. Composição química nominal (% massa) de algumas ligas de níquel resistentes à temperatura (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS HANDBOOK).	7
Tabela 3. Composição química (% massa) de ligas de níquel fundidas (REBAK, R. B. In: ASM METALS HANDBOOK).	7
Tabela 4. Taxas de corrosão da liga C-276 fundida e forjada (REBAK, R. B. In: ASM METALS HANDBOOK).	8
Tabela 5. Composição química (% massa) de ligas de níquel. A liga Nimonic 90 é a liga UNS N07090, objeto do presente estudo. (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS HANDBOOK)	10
Tabela 6. Papel dos elementos de liga em ligas de níquel (MANKINS, W. L. In: ASM METALS HANDBOOK).	12
Tabela 7. Taxas de corrosão da liga Inconel 625 em H_2SO_4 e HCl (REBAK, R. B. In: ASM METALS HANDBOOK).	27
Tabela 8. Taxa de corrosão da liga Inconel 600 em diferentes concentrações de H_2SO_4 em temperatura ambiente e de ebulição (REBAK, R. B. In: ASM METALS HANDBOOK).	28
Tabela 9. Composição química comercial (especificação UNS N07090) da liga de níquel e análise química de verificação (% massa).	51
Tabela 10. Valores de pH medidos para cada concentração de H_2SO_4 .	63
Tabela 11. Valores dos parâmetros obtidos a partir das análises das curvas de polarização da liga UNS N07090 para a condição 0 min de imersão.	69
Tabela 12. Valores dos parâmetros obtidos a partir das análises das curvas de polarização do níquel para a condição 0 min de imersão.	72
Tabela 13. Valores dos parâmetros obtidos a partir das análises das curvas de polarização do cobalto para a condição 0 min de imersão.	75

Tabela 14. Valores dos parâmetros obtidos a partir das análises das curvas de polarização do cromo para a condição 0 min de imersão.	77
Tabela 15. Valores dos parâmetros obtidos a partir das análises das curvas de polarização do alumínio para a condição 0 min de imersão.....	80
Tabela 16. Valores dos parâmetros obtidos a partir das análises das curvas de polarização da liga UNS N07090 levantadas após 24h de imersão.....	85
Tabela 17. Constantes de formação de complexos metálicos (K) (DEAN, 1992).	95
Tabela 18. Reações eletroquímicas para o sistema S-H ₂ O, a 25°C (POURBAIX, 1974). As equações 21, 22 e 23 estão apresentadas também na Figura 60.	101
Tabela 19 – Potenciais químicos padrão (cal) (POURBAIX, 1974).....	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

β_c	Declive catódico de Tafel
γ	Austenita
γ'	Precipitado intermetálico: $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$
γ''	Precipitados: Ni_3Nb
η	Fase eta: Ni_3Ti
μ	Fase mi
σ	Fase sigma
ASM	<i>American Society for Materials</i>
CFC	Cúbica de face centrada
e	Elétron
E_2	Potencial no qual ocorre o segundo máximo de densidade de corrente (i_2)
E_3	Potencial no qual ocorre o terceiro máximo de densidade de corrente (i_3)
E_4	Potencial no qual ocorre o quarto máximo de densidade de corrente (i_4)
E_{corr}	Potencial de corrosão
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i>
EFE	Energia de falha de empilhamento
EGR	<i>Exhaust gas recirculation</i> ; sigla em inglês que significa: recirculação de gases de escape
F	Constante de Faraday

FEG	<i>Field emission gun</i> ; sigla em inglês que significa: canhão de emissão de campo
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
HNO ₃	Ácido nítrico
HCl	Ácido clorídrico
i ₂	Segundo máximo de densidade de corrente medido em potenciais acima do potencial de corrosão (E _{corr})
i ₃	Terceiro máximo de densidade de corrente medido em potenciais acima do potencial de corrosão (E _{corr})
i ₄	Quarto máximo de densidade de corrente medido em potenciais acima do potencial de corrosão (E _{corr})
i _{corr}	Densidade de corrente de corrosão
i _{crit}	Densidade de corrente crítica
i _L	Densidade de corrente limite
i _{pass}	Densidade de corrente passiva
K	Constante de equilíbrio
LPE	Laboratório de Processos Eletroquímicos
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MO	Microscópio óptico
mpol	Milipolegadas
PMT-USP	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
R _p	Resistência de polarização
SCR	<i>Selective Catalytic Reduction</i> , sigla em inglês para redução catalítica seletiva

UNS

Unified Numbering System, sigla em inglês para: Sistema unificado de numeração

1. INTRODUÇÃO

As ligas de níquel vêm sendo desenvolvidas e utilizadas de forma cada vez mais ampla nos últimos 60 anos. Seu desenvolvimento inicial já acumula mais de 100 anos e foi impulsionado pela indústria aeronáutica e pelas grandes guerras mundiais. Mas suas aplicações atualmente são as mais diversas: exploração de petróleo, indústria médica e farmacêutica, aeronáutica e automobilística, sendo a agressividade do meio um item comum às diversas aplicações, tanto em relação a temperaturas elevadas como em relação a atmosferas corrosivas. Um exemplo específico é a aplicação de ligas de níquel na indústria automotiva em componentes do sistema de exaustão de motores diesel como válvulas, turbo compressores e sistema de EGR (*exhaust gas recirculation* - recirculação de gases de escape). Nos gases de escape de motores diesel ocorre formação e condensação de ácido sulfúrico, em menor ou maior quantidade conforme a qualidade do diesel e a legislação vigente no país.

É, portanto, de grande relevância tecnológica conhecer o comportamento eletroquímico de ligas de níquel em meio de ácido sulfúrico, de forma a selecionar suas aplicações corretamente. As diferentes concentrações de ácido sulfúrico selecionadas no presente estudo, se justificam pelo fato de ocorrer na prática variação desta concentração, explicável devido às diferenças no teor de enxofre nos diferentes países e devido às diferenças em geometrias dos equipamentos e com isso pontos de maior e menor turbulência dos gases, o que contribui ou dificulta a formação do ácido.

2. JUSTIFICATIVA

As ligas de níquel, como a UNS N07090, instrumento do presente trabalho, por apresentarem elevada resistência à corrosão e excepcionais propriedades mecânicas em alta temperatura, permitiram avanços tecnológicos aliados a redução de impacto sobre o meio ambiente. Pode-se destacar como exemplo os sistemas de pós-tratamento de motores, que consistem de sistemas EGR (recirculação de gases de escape), SCR (redução catalítica seletiva) e catalisadores. Estes sistemas reduzem fortemente os gases poluentes emitidos pelos motores, mas em contrapartida requerem temperaturas de trabalho mais elevadas em meios bastante agressivos. Muitos destes desafios técnicos só puderam ser solucionados através das superligas de níquel. Assim, é de extrema importância para o desenvolvimento da tecnologia limpa, que garante sustentabilidade do meio ambiente, que sejam conhecidas em profundidade as capacidades e limitações destas superligas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo estão apresentados aspectos encontrados na literatura especializada relacionados às ligas de níquel e sua resistência à corrosão, predominantemente em meio ácido.

3.1. LIGAS DE NÍQUEL: Introdução e aplicações

Ligas de níquel são soluções sólidas nas quais o elemento base é o níquel. Por ser o elemento base é ele que dá à liga a estrutura cúbica de face centrada, que confere às ligas ótima ductilidade (REBAK, R. B. In: ASM METALS HANDBOOK).

As ligas de níquel podem ser divididas em 2 grandes grupos: ligas resistentes à corrosão (*corrosion resistant alloys*, CRA) e ligas resistentes à temperatura (*heat resistant alloys*, HRA). Na indústria o limite utilizado para diferenciar as ligas resistentes à corrosão e as resistentes à temperatura é de 500°C, sendo que algumas poucas, como a liga UNS N06625, pode ser utilizada em ambas condições (REBAK, R. B. In: ASM METALS HANDBOOK).

Ligas resistentes à corrosão caracterizam-se pela excelente resistência à corrosão em meios agressivos aquosos ou condensados, em aplicações cujas temperaturas variam da ambiente até aproximadamente 500°C, superando nestas condições as mais avançadas ligas de aço inoxidável. A Tabela 1 apresenta a composição química de algumas ligas resistentes à corrosão, sendo que este grande grupo ainda pode ser subdividido em 5 subgrupos: níquel comercialmente puro, ligas níquel-cobre, ligas níquel-molibdênio, ligas níquel-cromo-molibdênio e ligas níquel-cromo-ferro. O níquel pode formar uma vasta gama de ligas, pois, diferentemente do ferro, suporta maior quantidade de elementos de liga, e esta propriedade amplia significativamente as aplicações das ligas de níquel, tanto em relação a ambientes, temperaturas como esforços que estas ligas resistem (REBAK, R. B. In: ASM METALS HANDBOOK).

A liga UNS N02200, por exemplo, pertencente ao subgrupo do níquel comercialmente puro (Tabela 1), tem aplicação na indústria química e alimentícia, na fabricação de componentes eletrônicos e equipamentos aeroespaciais. Esta liga possui, no entanto, uma temperatura limite de aplicação de 315°C. Já a liga UNS N02201, também pertencente ao subgrupo do níquel comercialmente puro, pode ser utilizada em temperaturas mais altas, no manuseio e armazenamento de soluções concentradas de soda cáustica, inclusive na fabricação de evaporadores. A taxa de corrosão do níquel puro em soluções cáusticas quentes é inclusive inferior à de ligas de níquel, pois neste meio ocorre dissolução preferencial do cromo e do molibdênio (REBAK, R. B. In: ASM METALS HANDBOOK).

A liga UNS N04400, conhecida comercialmente como Monel 400 (Tabela 1), é utilizada em equipamentos de processamento de petróleo e gasolina, componentes eletrônicos, aquecedores de água e trocadores de calor. Esta liga possui resistência à corrosão superior ao Ni quando em meios redutores, e é mais resistente que o Co quando em meios oxidantes. Além disso, esta liga é praticamente isenta de corrosão sob tensão (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS HANDBOOK).

A liga UNS N10665, conhecida como Hastelloy B-2, é muito recomendada para aplicações que necessitem soldagem, por apresentar zona termicamente afetada resistente à corrosão. Também é recomendada para armazenagem e manuseio de ácido clorídrico (HCl) em qualquer concentração e temperatura. Esta liga inclusive se adequa ao manuseio de gás HCl. No entanto, a exposição desta liga a temperaturas entre 540 e 815°C deve ser evitada, pois ela sofre redução de ductilidade (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS HANDBOOK).

A liga UNS N10276, denominada comercialmente Hastelloy C-276, possui elevada resistência à formação de carbonetos nos contornos de grão. É, portanto, tal qual a liga Hastelloy B-2, muito indicada para aplicações que necessitem soldagem. Além disso, a liga possui elevada resistência à corrosão por pite e corrosão sob tensão em meios contendo cloreto, como água do mar.

A liga UNS N06600, comercialmente conhecida como Inconel 600, possui excelente resistência à corrosão em meios neutros, ácidos e em meios contendo sais ácidos. Pode ser utilizada desde temperaturas criogênicas (em torno de -150°C) até aproximadamente 1000°C . Isso explica o fato desta liga pertencer tanto ao grupo de ligas resistentes à corrosão, como às ligas resistentes à temperatura. Como exemplos de aplicações podem ser citados reatores nucleares, componentes de motores aeronáuticos e vasos de pressão e tubulações para indústria química (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS HANDBOOK).

Tabela 1. Composição química (%massa) nominal de algumas ligas de níquel resistentes à corrosão (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS HANDBOOK).

UNS	Nome comercial	Ni	Cr	Cu	Mo	Fe	C _{máx}	Outros
Níquel comercialmente puro								
N02200	Ni-200	99,5*	-	0,13	*	0,2	0,08	0,18 Mn
N02201	Ni-201	99,5*	-	0,13	*	0,2	0,01	0,18 Mn
Ligas níquel-cobre:								
N04400	Monel 400	66,5*	-	31,5	*	1,25	0,15	1,0 Mn
Ligas níquel-molibdênio:								
N10665	Hastelloy B-2	72	1,0	-	28	2,0	0,02	1,0 Mn
Ligas níquel-cromo-molibdênio:								
N10276	Hastelloy C-276	57	15,5	-	16	5,5	0,01	3,75 W 1,25 Co 0,2 V
N06200	Hastelloy C-2000	59	23	1,6	16	-	0,01	-
Ligas níquel-cromo-ferro								
N06600	Inconel 600	76*	15,5	0,25	*	8	0,08	0,5 Mn

* teor total que pode incluir Co

O outro grande grupo são as ligas de níquel resistentes à temperatura, que possuem teores de níquel variando de 30% a 75% e, em geral, teores de cromo acima de 30%. O teor de ferro pode variar de pequenas quantidades, como nas ligas Inconels, Nimonics e Hastelloys, até 35% como nas ligas Incoloy 901 e Inconel 706, conforme mostra a Tabela 2. A maioria das ligas resistentes à temperatura possui pequenas quantidades de elementos, como titânio, alumínio, nióbio, molibdênio e tungstênio, que elevam tanto a resistência mecânica como a resistência à corrosão. (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS HANDBOOK).

A maioria das ligas de níquel resistentes à temperatura supera os aços inoxidáveis em relação à resistência mecânica, principalmente em temperaturas acima de 650°C. A combinação de níquel e cromo confere a estas ligas excelente resistência à oxidação. As ligas UNS N06600 e N06601, por exemplo, são utilizadas em componentes de altos fornos e de câmaras de combustão. Estas ligas também são utilizadas na indústria petroquímica, em componentes do sistema de craqueamento de petróleo. A liga UNS N06002, conhecida comercialmente como Hastelloy X, apresenta resistência mecânica excepcional em temperaturas até 1200°C. É muito utilizada em fornos industriais, inclusive também devido à sua elevada resistência à oxidação. Também é bastante utilizada na indústria aeronáutica, na fabricação de turbinas, sistemas de escape e pós-combustão de aeronaves. Verificando-se a composição química das ligas UNS N06625, UNS N07718 e UNS N19909 pode-se observar que existem adições de nióbio de 3,6 a 5,2%. São ligas que apresentam excelente estabilidade dimensional em temperaturas elevadas, sendo utilizadas, por exemplo, em eixos e pás de turbinas a gás, componentes de motores para foguetes e aplicações nucleares. (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS HANDBOOK).

Tabela 2. Composição química nominal (% massa) de algumas ligas de níquel resistentes à temperatura (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS HANDBOOK).

UNS		Cr	Ni	Co	Mo	Nb	Ti	Al	Fe	C	Outros
N06002	Hastelloy X	22,0	49,0	1,5	9,0	-	-	2,0	15,8	0,15	0,6 W
N06075	Nimonic 75	19,5	75,0	-	-	-	0,4	0,15	2,5	0,12	0,25 max Cu
N06601	Inconel 601	23,0	60,5	-	-	-	-	1,35	14,1	0,05	0,5 Cu
N06617	Inconel 617	22,0	55,0	12,5	9,0	-	-	1,0	-	0,07	
N06625	Inconel 625	21,5	61,0	-	9,0	3,6	0,2	0,2	2,5	0,05	
N07718	Inconel 718	19,0	52,5	-	3,0	5,1	0,9	0,5	18,5	0,08 max	0,15 max Cu
N19909	Incoloy 909	-	40,0	16,0	-	5,2	1,8	0,2	37,0	0,06	0,5 max Si

As ligas de níquel também podem ser especificadas no estado fundido ou forjado, sendo que algumas podem ser especificadas em ambos os estados. A grande diferença é que a composição química das ligas fundidas permite maior quantidade de impurezas, como carbono e silício, que as ligas forjadas. Pode-se comparar, como exemplo, a liga C-276, cuja especificação no estado forjado encontra-se na Tabela 1, e a especificação no estado fundido encontra-se na Tabela 3 (REBAK, R. B. In: ASM METALS HANDBOOK).

Tabela 3. Composição química (% massa) de ligas de níquel fundidas (REBAK, R. B. In: ASM METALS HANDBOOK).

Liga	Liga forjada correspondente	C	Si	Mn	Cu	Fe	Cr	P	S	Mo	Outros
Ni fundido											
CZ-100	Ni 200	1,0	2,0	1,5	1,25	3,0	-	0,03	0,03	-	-
Ligas níquel-cobre											
M-35-1	Liga 400	0,35	1,25	1,5	33,0 max	3,50 max	-	0,03	0,03	-	-
Ligas níquel-molibdênio											
N-12MW	B-2	0,12	1,0	1,0	-	6,0 max	1,0	0,04	0,03	30 max	0,6 V
Ligas níquel-cromo-molibdênio											
CW-12MV	C-276	0,12	1,0	1,0	-	7,5 max	17,5 max	0,04	0,03	18 max	0,4 V; 5,25 W
Ligas níquel-cromo-ferro											
CY-40	600	0,40	3,0	1,5	-	11,0 max	17,0 max	0,03	0,03	-	-

As ligas fundidas costumam apresentar maior taxa de corrosão que sua ligada forjada correspondente. A Tabela 4 apresenta as taxas de corrosão

medidas para a mesma liga C-276, nos estados fundido e forjado. Nota-se que para todos os meios ensaiados a taxa de corrosão da liga fundida é superior à da liga forjada. Isso se deve por um lado aos maiores teores de carbono e silício, que favorecem a precipitação de carbonetos e fases intermetálicas, como a fase μ (W_6Fe_7), e por outro lado à sua microestrutura anisotrópica (REBAK, R. B. In: ASM METALS HANDBOOK).

Tabela 4. Taxas de corrosão da liga C-276 fundida e forjada (REBAK, R. B. In: ASM METALS HANDBOOK).

Meio	Taxa de corrosão (mm/ano)	
	C-276 (fundida)	C-276 (forjada)
Ácido sulfúrico/sulfato férrico, em ebulição (ASTM G 38 Método A)	26,8	6,2
Solução mista ácido-sal, em ebulição (ASTM G 28 Método B)	46,5	1,4
10% HCl, em ebulição	21,8	7,3
10% H₂SO₄, em ebulição	0,4	0,58
30% H₂SO₄, em ebulição	2	1,4
65% HNO₃, em ebulição	20,5	22,6
10% FeCl₃, em ebulição	43,2	0,1

3.2. LIGAS DE NÍQUEL: Histórico

As ligas de níquel foram utilizadas milhares de anos antes do homem isolar e identificar o elemento Ni. Muitos meteoritos são compostos de ligas Ni-Fe e fontes históricas mostram que os homens da Pré-História já fizeram uso destas ligas. Na Antiguidade, na China, ligas de Ni-Cu foram utilizadas para fabricação de moedas, espadas e pontas de flechas (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS HANDBOOK).

As primeiras referências a ligas de níquel comercialmente produzidas datam de 1906. No entanto, foi durante a Segunda Guerra Mundial que seu desenvolvimento se deu em um nível comercial. O uso das turbinas a gás na aeronáutica estava limitado às propriedades de fluência dos aços inoxidáveis. As ligas de níquel, com suas elevadas propriedades de fluência e resistência à corrosão em elevadas temperaturas, permitiram o avanço da indústria aeronáutica. A primeira liga comercial foi a Nimonic 75, lançada no mercado em 1941. A composição química da liga está apresentada na Tabela 5. Em seguida, foi lançada a liga Nimonic 80A, em 1944, com acréscimos significativos de titânio e alumínio. O aumento destes teores pode ser verificado na Tabela 5.

Um ano após o lançamento da liga Nimonic 80A, foi lançada a liga Nimonic 90, que recebeu um aumento significativo no teor de cobalto, passando da faixa de 1,0-2,0% para 15,0-21,0% (BETTERIDGE, 1959). Esta é a liga UNS N07090, objeto deste trabalho. Sua composição completa está apresentada na Tabela 5 (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS HANDBOOK). Apesar destas ligas já terem acumulado muitos anos desde seu lançamento e neste meio tempo muitas novas ligas terem sido desenvolvidas, elas ainda encontram muitas aplicações em áreas de alta tecnologia. A liga Nimonic 80A é utilizada por exemplo em pás de turbinas a gás, suportando gases de combustão a 770°C e elevadas solicitações mecânicas devido a atrito, vibração e força centrífuga. Além disso, a liga ainda está sujeita a transientes térmicos e condensação dos gases com seus contaminantes devido às partidas, paradas, acelerações e desacelerações do motor (KARGARNEJAD, DJAVANROODI, 2012). Uma comparação que demonstra o avanço no desenvolvimento das ligas de níquel na indústria aeronáutica é que em 1950 aproximadamente 10% de um motor de uma aeronave era composto por ligas de níquel. Em 1985 este número subiu para 50% (DONACHIE, 2002).

Mais recentemente foram desenvolvidas ligas contendo nióbio em sua composição, por exemplo, a liga UNS N07718, cuja composição química também está apresentada na Tabela 2 (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS

HANDBOOK). Os benefícios alcançados pela adição de Nb serão discutidos adiante, no item Metalurgia Física.

Tabela 5. Composição química (% massa) de ligas de níquel. A liga Nimonic 90 é a liga UNS N07090, objeto do presente estudo. (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS HANDBOOK)

Nome comercial	Nimonic 75	Nimonic 80A	Nimonic 90
C max	0,08	0,10	0,13
Si max	1,0	1,0	1,0
Cu max	0,5	0,2	0,2
Fe max	5,0	3,0	1,5
Cr	18,0-21,0	18,0-21,0	18,0-21,0
Ti	0,2-0,6	1,8-2,7	2,0-3,0
Al	0,3max	1,0-1,8	1,0-2,0
Co	2,0max	2,0max	15,0-21,0
Ni	balanço	balanço	balanço

As aplicações aeronáuticas impulsionaram o desenvolvimento inicial das ligas de níquel, principalmente devido ao contexto das duas grandes guerras mundiais. Mas atualmente as ligas de níquel encontram aplicações nos mais diversos campos: nuclear, exploração de petróleo, indústria médica e farmacêutica, aeronáutica e automobilística (DI CUNTO, 2005; SOUZA, 2011; FARINA et al., 2013).

3.3. LIGAS DE NÍQUEL: Metalurgia física

O níquel puro apresenta estrutura cúbica de face centrada (CFC) em temperatura ambiente. Todas as ligas à base de níquel possuem uma matriz austenítica (γ), não magnética, que mantém a estrutura CFC do níquel, e precipitados intermetálicos γ' do tipo $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ coerentes com a matriz e principais responsáveis pelo endurecimento das ligas. Podem existir outras fases, como carbonetos metálicos (MC , M_{23}C_6 , M_6C e M_7C_3) e boretos (M_3B_2), precipitados γ'' (Ni_3Nb), fase η (Ni_3Ti), e fases prejudiciais, como μ , Laves e σ ,

dependendo da composição química, do processamento e do tratamento térmico da liga (DONACHIE, 2002).

As ligas de níquel podem conter até mais de 10 diferentes elementos de liga, entre eles carbono, boro, zircônio, cobalto, cromo, alumínio, titânio, vanádio, molibdênio, tungstênio, nióbio, tântalo e háfnio, conforme se pode ver no resumo de elementos de liga apresentado na Tabela 6 (ERICKSON, G. L. In: ASM METALS HANDBOOK). Elementos como cobalto, cromo, ferro, molibdênio, tungstênio e tântalo têm o papel de elevar a dureza da liga por solução sólida. O aumento da dureza por solução sólida ocorre em parte devido à distorção que os elementos causam na estrutura cristalina da matriz, que é tanto maior quanto maior for a diferença entre os raios atômicos dos elementos. Elementos de liga com elevado ponto de fusão também aumentam a dureza da liga por acarretarem forte coesão da estrutura cristalina, particularmente em altas temperaturas. O molibdênio e o tungstênio são elementos que aumentam bastante a dureza das ligas de níquel (DURAND-CHARRE, 1997).

Tabela 6. Papel dos elementos de liga em ligas de níquel (MANKINS, W. L. In: ASM METALS HANDBOOK).

Efeito	Elemento
Aumento da dureza da solução sólida	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta
Formação de carbonetos do tipo:	
MC	W, Ta, Ti, Mo, Nb
M ₇ C ₃	Cr
M ₂₃ C ₆	Cr, Mo, W
M ₆ C	Mo, W
Formação de carbonitreto: M(CN)	C, N
Formação de γ' Ni ₃ (Al,Ti)	Al, Ti
Elevação da temperatura solvus de γ'	Co
Endurecimento por precipitação	Al, Ti, Nb
Resistência à oxidação	Al, Cr
Resistência à sulfidação	Cr
Aumento das propriedades de fluência	B
Aumento da resistência à ruptura	B
Segregação no contorno de grão	B, C, Zr

Diagramas de fases são extremamente importantes na previsão das fases presentes em uma liga e consequentemente na previsão de suas propriedades. Ligas de níquel são muito complexas neste sentido, pois apresentam grande número de elementos de liga, o que torna o estudo de seus diagramas de fases mais complexo também. A Figura 1 (GUPTA, 1990) apresenta o diagrama de fases ternário para o sistema Ni-Cr-Co para 1200°C. Faltam diagramas ternários para temperaturas mais baixas em literatura científica, no entanto, o diagrama ternário da Figura 1 pode servir como mais uma referência para a estrutura esperada após solidificação para ligas Ni-Cr-Co, como é a UNS N07090, objeto deste trabalho. Esta liga se enquadra no campo γ , indicando uma matriz composta unicamente por grãos austeníticos a 1200°C.

Figura 1. Diagrama ternário Ni-Cr-Co a 1200°C (GUPTA, 1990). A região destacada representa a composição química da liga UNS N07090 (Ni; 15-21%Co; 18-21%Cr; 2-3%Ti; 1-2%Al), objeto de estudo do presente trabalho.

O aumento da dureza de ligas de níquel pode ocorrer, portanto, através de dois mecanismos principais, pelo efeito da solução sólida através da adição de elementos de liga e por precipitação através de tratamentos térmicos em temperaturas em torno de 500°C. Dependendo da liga a temperatura recomendada para o tratamento térmico pode chegar a 750°C. Como visto anteriormente, os principais elementos responsáveis pelo aumento de dureza por precipitação são alumínio e titânio, formando Ni_3Al ou $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$, a fase γ' , também denominada *Gamma prime*. A matriz γ e os precipitados γ' possuem

parâmetros de rede muito próximos, resultando em coerência entre as fases. A forma da fase γ' pode variar conforme a razão entre os parâmetros de rede da matriz γ e da fase γ' (γ/γ'), sendo que à medida que γ/γ' aumenta, a forma de γ' vai mudando de esférica para em blocos e cúbica. Se a variação entre os parâmetros de rede de γ e γ' variar entre 0 e $\pm 0,2\%$, γ' irá precipitar em formato globular, se a variação for entre $\pm 0,5\%$ e 1% , γ' irá precipitar em formato cúbico e acima de $1,25\%$, γ' assume formato de blocos ou bastões. Ligas mais antigas, como a Nimonic 80A e a Waspaloy, apresentam a fase γ' em forma globular, conforme se pode observar na microestrutura apresentada na Figura 2. Ligas desenvolvidas mais recentemente apresentam a fase γ' geralmente em forma cúbica, conforme pode ser visto na Figura 3 (DONACHIE, 2002).

Figura 2. Microestrutura da liga Nimonic 80A após tratamento térmico mostrando carbonetos $M_{23}C_6$ nos contornos de grão e fase γ' distribuída uniformemente na matriz γ . Aumento: 6000x (DONACHIE, 2002).

Figura 3. Microestrutura da liga U-700 após tratamento térmico mostrando fase γ' em formato cúbico. Aumento: 6000x (DONACHIE, 2002).

A relação entre os teores de Ti e Al é muito importante na manutenção da fase γ' , e o teor de Mo também. Variações destes teores podem causar incompatibilidade dos parâmetros de rede e a fase Ni_3Ti deixa de ser γ' e passa a ser a fase indesejada η . Esta fase, apesar de precipitar mais lentamente, forma precipitados de maiores dimensões, tanto nos contornos de grão como intragranularmente, neste segundo caso, seguindo padrão de Widmanstätten e deteriora as propriedades mecânicas da liga (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS HANDBOOK). Este padrão pode ser visto em meteoritos compostos por ligas Ni-Fe como a amostra apresentada na Figura 4. O padrão Widmanstätten também pode ser visto na fase σ , Figura 5 (DURAND-CHARRE, 1997), que precipita como FeCr, FeCrMo, CrFeMoNi, CrCo ou CrNiMo e também reduz a ductilidade e a resistência mecânica de ligas de níquel. A fase σ ocorre quando os teores de Cr, Mo e W excedem determinados limites e a liga é sujeita a longas exposições em temperaturas entre 540° e 980°C (DONACHIE, 2002).

Figura 4. Padrão de Widmanstätten observado em amostra de meteorito composto por liga Ni-Fe ^(a).

Figura 5. Imagem em MEV da liga experimental 17,2%Ni; 16,4%Cr; 2%Co; 5%Mo; 10%Ti após tratamento térmico de 4h a 1180°C, resfriado ao ar, seguido de 64h a 900°C, resfriado ao ar. A fase σ está precipitada seguindo padrão de Widmannstätten (DURAND-CHARRE, 1997).

^a <http://www.arizonaskiesmeteorites.com/Widmanstatten/> site visitado em 07 de setembro de 2014.

Ligas que contêm nióbio ou nióbio e tântalo são endurecíveis pela precipitação de γ'' (Ni_3Nb). Esta fase, coerente com a matriz γ , precipita junto com a fase γ' em ligas como a In-706 e In-909. Em ligas como a In-718, a fase γ'' é a principal responsável pelo endurecimento da liga. O tratamento térmico realizado para obtenção da fase γ'' precisa ser feito cuidadosamente, pois acima de 649°C a fase é instável e pode precipitar como δ , que é incoerente com a matriz (DONACHIE, 2002).

As ligas endurecíveis por precipitação, como a In-718, a Nimonic 80A (UNS N07080) e a Nimonic 90 (UNS N07090) necessitam de um tratamento térmico de envelhecimento após um tratamento térmico de solubilização para que ocorra a precipitação das fases γ' e γ'' . A temperatura de solubilização varia conforme a liga ou a família de ligas, para a In-718, por exemplo, recomenda-se 980°C e 1h de tratamento para cada polegada de espessura de peça, já para as ligas Nimonic 80A e 90 recomenda-se 1080°C e 2h de tratamento para cada 2 polegadas de espessura de peça. A solubilização tem o objetivo de gerar uma microestrutura homogênea e uma solução sólida supersaturada permitindo que a precipitação possa ocorrer de forma eficiente. A temperatura e o tempo de envelhecimento também podem variar até para uma mesma liga, pois estas determinam o tipo e as dimensões dos precipitados. Uma típica recomendação de tratamento de envelhecimento para a liga In-718 são 8h a 720°C e para as ligas Nimonic 80A e 90 são 16h a 705°C (DONACHIE, 2002). Com o tratamento térmico adequado obtém-se as propriedades esperadas para uma liga para uma determinada aplicação. A Figura 6 mostra um exemplo de como a resistência à tração e o alongamento da liga Nimonic 90 variam em função da temperatura de trabalho após esta ter sido sujeita a tratamento térmico de solubilização e envelhecimento.

Alguns elementos de liga possuem função única, já outros possuem múltiplas funções. Por exemplo, o cromo é adicionado às ligas de níquel para, além de formar carbonetos como será abordado mais adiante, elevar a resistência à sulfidação devido à formação de Cr_2O_3 . A sulfidação é um

fenômeno indesejado no qual íons metálicos reagem com o enxofre (S) presente no meio, geralmente em estado gasoso, formando sulfetos, por exemplo, NiS e Ni₃S₂. Este composto eutético favorece o início e a propagação da corrosão intergranular. Já o alumínio, como elemento de liga, forma a fase γ' e, quando em quantidades suficientes, aumenta a dureza e a resistência à oxidação devido à formação de Al₂O₃. Conforme mostra a Tabela 6, o titânio também possui múltiplas funções, tanto promove a formação da fase γ' como aumenta a dureza (MANKINS, W. L. In: ASM METALS HANDBOOK).

Os quatro tipos de carbonetos (Tabela 6), presentes tanto nas ligas forjadas como nas fundidas, são muito importantes, cumprindo três principais funções: quando precipitados nos contornos de grão, os carbonetos servem como obstáculo a sua movimentação, elevando a resistência do contorno de grão e consequentemente propriedades mecânicas, como resistência à tração. Quando precipitados finamente na matriz, os carbonetos elevam a dureza da liga. E como terceira principal função, pode ser citado o fato de que os carbonetos formam ligações com elementos que, de outra forma, precipitariam uma fase indesejada. O carboneto mais importante é o M₂₃C₆, pois ele precipita nos contornos de grão durante o envelhecimento e é principalmente formado por Cr. Outros elementos, como Mo, Co e W também podem formar este carboneto. A situação ideal, na qual se alcança a máxima resistência à fluência para a liga, é quando estes carbonetos precipitam nos contornos de grão formando uma cadeia de finos carbonetos globulares. Conforme mostra o esquema da Figura 7, esta situação se alcança com teores de Cr em torno de 20%. Com teores de Cr entre 10% e 20% ainda ocorre a precipitação de carbonetos do tipo M₂₃C₆, mas tendendo a formar uma cadeia descontínua nos contornos de grão. Teores de Cr em torno de 10% dificultam a decomposição dos carbonetos MC em M₂₃C₆ durante o tratamento térmico e. O Cr é um elemento de liga que influencia a relação de coerência entre γ/γ' . A Figura 7 mostra também que teores de Cr acima de aproximadamente 15% favorecem a coerência entre γ e γ' , levando à precipitação de γ' globular. Teores inferiores de Cr tendem a acarretar γ' em nódulos ou cúbicos (DONACHIE, 2002).

Figura 6. Propriedades mecânicas da liga Nimonic 90 (UNS N07090) após tratamento térmico de 8h a 1080°C, resfriamento ao ar, seguido de 16h a 700°C, resfriado ao ar (^b).

Os carbonetos do tipo M_6C são formados geralmente por Mo e W, mas podem também ser formados por Cr, Co ou Ni. Nas ligas fundidas estes carbonetos aparecem distribuídos de forma randômica pela matriz. Nas ligas forjadas podem precipitar em blocos nos contornos de grão ou intragranularmente seguindo padrão Widmanstätten. O carboneto Cr_7C_3 não é muito observado em ligas forjadas, mas com teores de 0,20 a 0,75%C ele forma carbonetos eutéticos. Na liga Nimonic 80A ele é precipitado fortemente nos contornos de grão quando esta é aquecida a 1080°C. Elementos como Co, Mo, W e Nb previnem a precipitação de Cr_7C_3 . O B é adicionado em pequenas quantidades às ligas de níquel para formar boretos, que elevam as propriedades de fluência da liga e retardam a precipitação da fase η . Os boretos são geralmente do tipo M_3B_2 , ligados ao Mo, Ta, Nb, V, Fe ou Ni. Eles são muito duros, frágeis e precipitam nos contornos de grão. O B também reduz a solubilidade do C na matriz austenítica, o que aumenta a precipitação

^b www.specialmetals.com; site visitado em 05 de fevereiro de 2015.

de $M_{23}C_6$ e MC. Como exemplo, pode ser citada a liga Hastelloy X cuja composição química especifica 0,010% máximo de B (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS HANDBOOK).

Figura 7. Esquema qualitativo da evolução da microestrutura em função do teor de cromo em ligas de níquel (DONACHIE, 2002).

O desenvolvimento de novas ligas de níquel busca associar a precipitação e dispersão da fase γ' ao aumento da resistência mecânica. Farina et al. (2013) desenvolveram ligas para aplicação em válvulas de motores de combustão interna com maiores teores de alumínio e adição de nióbio e comprovaram que houve aumento da resistência mecânica através da precipitação de γ' .

Conforme citado, as ligas de níquel com adições de Ti e Al, como a UNS N07090, apresentam uma matriz austenítica e fase γ' ($(Ni)_3(Al, Ti)$). A fase γ' finamente dispersa, além de proporcionar para esta liga elevada resistência mecânica, proporciona elevação da resistência à corrosão, oxidação, fadiga e fluência (MANKINS, W. L. In: ASM METALS HANDBOOK). Apesar desta afirmação, os autores ASM Handbook, vol. 9, não esclarecem os mecanismos que levam à melhoria da resistência à corrosão devido à precipitação de γ' .

É fato que as ligas de níquel possuem um grande número de elementos de liga, adicionados em uma grande variedade de combinações de forma a fornecer a cada liga as propriedades desejadas. A composição química garante o nível de resistência mecânica e resistência à corrosão que pode ser alcançado, mas o processamento, fundição ou forjamento, e o possível tratamento térmico da liga, são as etapas chave que garantem que as propriedades ótimas sejam de fato alcançadas (DONACHIE, 2002). Conclui-se, finalmente, que o entendimento do comportamento eletroquímico das ligas de níquel requer, além do estudo do comportamento eletroquímico de cada elemento constituinte da liga, também atenção à microestrutura final.

3.4. LIGAS DE NÍQUEL: Corrosão

Como já abordado anteriormente, as ligas de níquel apresentam resistência à corrosão excepcional, suportando meios nos quais aços inoxidáveis nem seriam cogitados. No entanto, as ligas de níquel podem sofrer, da mesma forma que outras ligas metálicas, dois tipos de corrosão: uniforme ou generalizada, e localizada. Corrosão uniforme irá ocorrer em meios redutores, por exemplo, em meios ácidos nos quais haja H^+ na solução. Corrosão localizada irá ocorrer em meios oxidantes, ou seja, meios nos quais o potencial esteja acima do potencial de redução do hidrogênio. Essa condição pode se estabelecer através de reações catódicas como a redução de O_2 dissolvido, gás Cl_2 , peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons metálicos em solução, como Fe^{3+} e Cu^{2+} (REBAK, R. B. In: ASM METALS HANDBOOK).

A seguir serão apresentados em maior detalhe aspectos relacionados à corrosão localizada e corrosão uniforme de ligas de níquel.

3.5. LIGAS DE NÍQUEL: Corrosão localizada

A corrosão localizada abrange a corrosão por fresta, por pite e intergranular, e para que uma destas ocorra é necessária a quebra localizada da película passiva. A composição exata da película passiva do níquel puro, cuja espessura varia entre 0,9 e 1,2nm, ainda está em discussão em trabalhos acadêmicos. As duas teorias mais aceitas são de que a película passiva é composta somente por NiO ou de que a película passiva é composta por uma camada interna de NiO e uma camada externa composta por Ni(OH)₂. O que é notório é que a película passiva do Ni é originada a partir de íons Ni²⁺ apenas, e que, uma vez formada, não pode ser facilmente removida, nem por dissolução nem por tratamento catódico (MACDOUGALL, in MARCUS e OUDAR, 1995).

A investigação a respeito da película passiva das ligas de níquel iniciou-se alguns anos após o desenvolvimento comercial das primeiras ligas. Buscou-se caracterizar a espessura da película passiva, os tipos de óxidos presentes e as condições que estas camadas protetoras eram capazes de suportar.

MacDougall (MACDOUGALL, 1976) iniciou seus estudos medindo a camada de NiO em níquel eletropolido e comprovou sua redução através de polarização catódica em solução de Na₂SO₄ com pH de 8,4. Ele avançou sua pesquisa estudando a película passiva em níquel anodizado em soluções de Na₂SO₄ com pH ácidos.

Kobe et al. (KOBÉ et al., 2005) avaliaram a liga UNS N06600 (Inconel 600) em soluções com e sem cloreto e sulfato, cujos pH foram ajustados para 9,5 através da adição de NH₄OH e fizeram algumas comprovações: em presença de cloreto e sulfato a liga se torna susceptível à corrosão por pite. No interior dos pites foi encontrado, através de espectroscopia de raio-X, tanto Ni metálico como Ni(OH)₂ e sulfatos e sulfetos, indicando que o sulfato adicionado originalmente à solução sofre redução ao íon sulfeto e pode, além do cloreto, estar relacionado à quebra da película passiva.

Lyyränen (LYYRÄNEN, 2004) também evidenciou que combustíveis ricos em enxofre tendem a causar pites mais profundos na liga Nimonic 80A através de um estudo comparativo no qual foram variados depósitos originados da combustão de diesel, com e sem presença de SO_2 . Os autores (LYYRÄNEN, 2004) desenvolveram um equipamento capaz de simular em escala laboratorial os produtos de combustão, controlando a temperatura dos gases incidentes sobre a liga e a adição ou não de SO_2 . Em seguida foram examinadas as superfícies expostas, medindo-se a profundidade dos pites e os elementos depositados. Observou-se que os pites mais profundos ocorrem a 700°C , quando há presença de enxofre.

Melendres (MELENDRES, 1992) buscou avaliar a película passiva do níquel puro através do estudo de seu comportamento eletroquímico em 3 soluções de diferentes pH: 12, 8,5 e 2,7. O fato observado pelo autor foi que a curva gerada pela polarização do níquel apresentava 2 máximos de corrente. As faixas de potencial nas quais os máximos foram observados variaram conforme o pH, mas o autor sempre observou dois máximos de corrente e relacionou-os com a formação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em potenciais mais baixos e NiO em potenciais mais elevados. Tem-se tornado bastante aceita a teoria de que a película passiva do níquel é composta não apenas por um tipo de óxido e este fato reforça a importância de se avaliar a resistência à corrosão do níquel e suas ligas nos diferentes meios que tenham potencial de aplicação.

Uma aplicação que tem sido bastante estudada é o uso de ligas de níquel em próteses dentárias. Há aproximadamente 30 anos, estudos passaram a se dedicar ao entendimento do comportamento eletroquímico destas ligas odontológicas, pois o desempenho clínico destas depende em grande parte de sua resistência à corrosão. Souza (SOUZA, 2011) estudou o comportamento eletroquímico de três ligas, entre elas uma NiCrMo , e mostrou que em saliva artificial esta liga se passiva ao longo do tempo de exposição. A saliva artificial é uma solução composta por diversos sais, bases e ácidos com pH final de $7 \pm 0,5$. O autor demonstrou a capacidade de passivação da liga NiCrMo através do potencial de corrosão (E_{corr}) ao longo do tempo e de curvas

de polarização anódica, conforme Figura 8 e Figura 9. Ao longo do tempo o potencial sofre aumento e as curvas anódicas mostram trecho passivo, indicando que se forma uma película passiva (SOUZA, 2011).

Figura 8. Gráfico mostrando o aumento do potencial de corrosão ao longo do tempo para ligas de Ni e Co em saliva artificial (SOUZA, 2011).

Figura 9. Curvas de polarização anódica das mesmas ligas da figura anterior, em saliva artificial, mostrando trecho passivo desde o potencial de corrosão até 0,5 V_{ECS} (SOUZA, 2011).

Mais adiante, no item 3.7 Ácido sulfúrico, serão discutidos aspectos relacionados à película passiva do Ni, com foco específico no efeito do S sobre a formação e a estabilidade da película passiva do Ni.

3.6. LIGAS DE NÍQUEL: Corrosão uniforme

Corrosão uniforme ocorre quando toda área exposta do metal está sendo corroída em um determinado meio que pode ser um eletrólito líquido (solução aquosa, metal líquido, etc.), um eletrólito gasoso (CO_2 , SO_2 , etc.) ou até um eletrólito híbrido como um meio com microorganismos. A corrosão uniforme engloba casos específicos como corrosão atmosférica, corrosão galvânica e corrosão em meio ácido (PEREZ, 2004).

As ligas de níquel se destacam por sua elevada resistência à corrosão em diversos meios ácidos, por exemplo, ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl), ácido fosfórico (H_3PO_4) e ácido nítrico (HNO_3). Em soluções de até 10% HCl em temperatura ambiente, por exemplo, as ligas Ni-200, Ni-201 e Monel 400 apresentam taxas de corrosão inferiores a 0,25 mm/ano. Em soluções diluídas de H_3PO_4 em temperatura ambiente, as ligas de níquel puro e as ligas Ni-Cu podem ser utilizadas. Já a liga Inconel 600 pode ser utilizada em temperatura ambiente para qualquer concentração de H_3PO_4 , mas sua taxa de corrosão aumenta rapidamente com o aumento de temperatura. A liga UNS N04400 (Monel 400) suporta H_3PO_4 em qualquer concentração em temperaturas mais elevadas. Sua taxa de corrosão se mantém inferior a 0,25 mm/ano até 95°C de solução H_3PO_4 . (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS HANDBOOK).

Ligas de níquel sem Cr em sua composição química não são recomendadas para soluções HNO_3 . Geralmente as ligas apresentam uma crescente resistência à corrosão uniforme à medida que aumenta o teor de Cr da liga (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS HANDBOOK).

Os meios contendo H_2SO_4 têm papel bastante significativo no cenário industrial atual, como ainda será discutido em detalhe mais a frente neste trabalho. Existem recomendações, como o exemplo na Figura 10, que têm o objetivo de guiar a seleção de ligas metálicas para trabalhar em meios contendo H_2SO_4 . As ligas UNS N10665, UNS N10276 e UNS N06985 são ligas de níquel e a especificação UNS J93370 é um aço inoxidável duplex. Pegando-se como exemplo a concentração de 50% de H_2SO_4 logo abaixo da linha correspondente à ebulição (aproximadamente 120°C), pode-se observar que a liga UNS N10665 apresenta a menor taxa de corrosão em H_2SO_4 em ebulição, inferior a 5 milipolegadas/ano. Já o aço inoxidável duplex UNS J93370 possui a maior taxa de corrosão em H_2SO_4 , superior a 200 milipolegadas/ano, sendo assim, comparativamente às ligas de níquel, o menos indicado para este meio (BABOIAN, 2002).

Figura 10. Quadro guia de correlação de isocorrosão estimada de ligas em meio H_2SO_4 em função da temperatura (BABOIAN, 2002).

A Tabela 7 apresenta a taxa de corrosão da liga UNS N06625 (Inconel 625) (Tabela 2) em função da concentração de H_2SO_4 (80°C) e de HCl (66°C). Nota-se que em meio H_2SO_4 , a taxa de corrosão da liga é sempre crescente. Já em presença de HCl , a taxa de corrosão aumenta até a concentração de 10%, e em seguida sofre redução. Este fato requer bastante atenção na seleção da liga para cada concentração de ácido a ser manuseada e também atenção especial no projeto da instalação verificando pontos de estagnação ou possibilidade de aumento ou redução indesejada de concentração (REBAK, R. B. In: ASM METALS HANDBOOK).

Tabela 7. Taxas de corrosão da liga Inconel 625 em H_2SO_4 e HCl (REBAK, R. B. In: ASM METALS HANDBOOK).

Ácido sulfúrico (H_2SO_4)		Ácido clorídrico (HCl)	
Concentração (%)	Taxa de corrosão (mm/ano)	Concentração (%)	Taxa de corrosão (mm/ano)
15	0,188	5	1,803
50	0,432	10	2,057
60	0,711	15	1,651
70	1,626	20	1,270
80	2,286	25	0,965
-	-	30	0,864

A liga UNS N06600, ou Inconel 600, (Tabela 1) possui taxas de corrosão medidas para diferentes concentrações de H_2SO_4 , em temperatura ambiente e de ebulição, conforme mostra a Tabela 8. A taxa de corrosão em soluções em ebulição apresenta aumento acentuado à medida que a concentração de ácido aumenta (REBAK, R. B. In: ASM METALS HANDBOOK).

Tabela 8. Taxa de corrosão da liga Inconel 600 em diferentes concentrações de H_2SO_4 em temperatura ambiente e de ebulição (REBAK, R. B. In: ASM METALS HANDBOOK).

Concentração de ácido (%)	Taxas de corrosão (mm/ano)	
	Temperatura ambiente	Temperatura de ebulição
10	0,081	3,43
20	0,051	4,72
30	0,064	5,49
40	0,046	17,8
50	0,041	-
60	0,048	-
70	0,058	-
80	0,566	-
90	0,013	-
98	0,188	-

A vasta literatura encontrada sobre ligas de níquel em meio H_2SO_4 é um indicativo da importância industrial deste ácido, importância esta que se reflete no meio acadêmico na forma de inúmeros estudos relacionados a ele. O capítulo a seguir traz informações gerais sobre o H_2SO_4 e discute estudos eletroquímicos de ligas de níquel realizados neste meio.

3.7. ÁCIDO SULFÚRICO

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) é atualmente uma das substâncias mais importantes e mais produzidas pela indústria química. Em 2011 sua produção anual mundial foi de 200 milhões de toneladas^c. O ácido sulfúrico é utilizado

^c <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/sulfuric-acid.html>; site visitado em 6 de junho de 2014.

para a produção de muitas outras substâncias, sendo que dentre suas diversas aplicações a de maior destaque é a produção de fertilizantes (HATCH, 1972). A produção de ácido sulfúrico envolve uma cadeia que se inicia com a extração de enxofre, principalmente pela recuperação de gases ácidos do petróleo e do gás natural. No *ranking* mundial de produção de enxofre o Brasil ocupa uma posição de pouco destaque, posição 27°. Esta posição tende a melhorar à medida que o Brasil, através de novas legislações, reduzir o teor de enxofre em seus combustíveis, possibilitando a maior recuperação do enxofre disponibilizando-o para produção de H_2SO_4 (KULAIF, 2009).

Além do grande mercado produtivo envolvendo o enxofre e o ácido sulfúrico impulsionarem a pesquisa de materiais resistentes a este meio, existem mercados nos quais o ácido sulfúrico aparece como subproduto, muitas vezes indesejado, causando prejuízo devido à corrosão que acarreta.

Um exemplo é a indústria automobilística, mais especificamente os fabricantes de motores diesel, que vem utilizando nos motores de última geração sistemas de escape que possibilitem reduzir emissões do tipo SO_x e NO_x . Como exemplo, para esta tecnologia, podem ser citados os sistemas EGR (*exhaust gas recirculation*) e turbocompressores de geometria variável, que permitem adequar a vazão de ar do motor à quantidade de diesel injetada, reduzindo a quantidade de combustível não queimado e impactando benéficamente sobre as emissões do motor.

O contexto da indústria automobilística que busca adequar as ligas metálicas ao meio agressivo de formação e condensação de H_2SO_4 inspirou o presente trabalho a estudar o comportamento eletroquímico de uma liga de níquel em diferentes concentrações do ácido. Como instrumento de estudo foi utilizado um turbocompressor de geometria variável que possui no lado da turbina (parte que recebe os gases da combustão) um disco com palhetas, conforme a Figura 11. As palhetas movimentam-se durante o funcionamento do motor e estão expostas às elevadas temperaturas dos gases de escape e a um atrito ininterrupto com o disco. Tanto o disco como as palhetas precisam apresentar elevada resistência ao atrito e aos gases quentes de escape. Em

momentos de resfriamento do motor (baixa carga e desligamento) ocorre condensação de H_2SO_4 sobre o disco e as palhetas. As ligas que atendem bem estes critérios de projeto são algumas ligas de níquel e alguns aços inoxidáveis.

Figura 11. Disco e palhetas de uma turbina de geometria variável (ARNOLD, S.; 2002).

A corrosão em H_2SO_4 tem motivado inúmeros estudos que determinem faixas de passividade de ligas metálicas em geral. Fontana e Greene (GREENE, 1962; FONTANA e GREENE, 1967) comprovaram que a corrosão de aços inoxidáveis em meio H_2SO_4 é afetada tanto pela composição química do aço quanto pela concentração de ácido. A Figura 12 mostra a curva de polarização levantada para o aço inoxidável ferrítico UNS S43000 em 1N H_2SO_4 , na qual se pode medir uma densidade de corrente crítica (i_{crit}) da ordem de 10^{-2}A/cm^2 . Já a Figura 13 apresenta curvas de polarização levantadas para o aço inoxidável austenítico UNS S30403 em diferentes concentrações de H_2SO_4 . Em primeiro lugar pode-se observar que quanto maior a concentração de ácido, maiores são os valores de i_{crit} e maiores os valores de densidade de corrente passiva (i_{pass}) para a liga UNS S30403. Em segundo lugar, comparando-se Figura 12 e Figura 13, nota-se que os valores de i_{crit} obtidos para a liga UNS S30403 em 1N H_2SO_4 são menores que os valores obtidos

para a liga UNS S43000 na mesma concentração de ácido, comprovando o efeito da composição química da liga sobre o comportamento eletroquímico.

Figura 12. Curva de polarização anódica do aço inoxidável UNS S43000 em H_2SO_4 (GREENE, 1962).

Figura 13. Curvas de polarização anódica levantadas para o aço inoxidável austenítico Fe-18Cr-8Ni (UNS S30403) em diferentes concentrações de H_2SO_4 (FONTANA e GREENE, 1967).

As curvas apresentadas na Figura 12 e Figura 13 mostram uma característica interessante: um segundo pico de densidade de corrente, sendo este fenômeno estudado nos últimos anos. Ruel et al. (RUEL et al., 2013) levantaram curvas de polarização do aço inoxidável UNS S43000 em 0,1M H_2SO_4 com o objetivo de relacionar o segundo pico de densidade de corrente a uma das possíveis causas: ataque preferencial de regiões empobrecidas em Cr ao longo de contornos de grão, oxidação de sulfetos de Ni formados durante o trecho pré-passivo, oxidação do H absorvido durante tratamentos catódicos ou durante corrosão em circuito aberto e, por último, a dissolução da camada de Cu formada sobre a superfície durante a dissolução do aço. Isolar uma causa para explicar o segundo pico de densidade de corrente é bastante difícil, pois vários destes fenômenos podem ocorrer simultaneamente durante o levantamento de uma curva de polarização e diversos parâmetros afetam estes fenômenos, como, por exemplo, o pH da solução e o tempo de imersão. Primeiramente foram levantadas curvas de polarização anódica em 3 diferentes concentrações de H_2SO_4 : 0,01M, 0,1M e 1M. Conforme pode-se observar na Figura 14, quanto maior a concentração de ácido, maiores os picos de densidade de corrente, tanto a i_{crit} , denominada A1 na figura, como o segundo pico de corrente, denominado A2 na figura. Observa-se também que o E_{crit} aumenta com o aumento da concentração de ácido. O aumento de A1 não é discutido nesse trabalho, uma vez que não era foco dos autores (RUEL et al., 2013), no entanto, o esperado era o aumento da dissolução do aço com aumento da concentração de ácido (FONTANA e GREENE, 1967).

Ruel et al. (RUEL et al., 2013) também levantaram curvas de polarização após diversos tempos de imersão, sendo que quanto maior o tempo de imersão, menor era i_{crit} e maior era o segundo pico de densidade de corrente. Na Figura 15 o i_{crit} está indicado por A1 e o segundo máximo de densidade de corrente por A2. O aumento da i_{crit} foi explicado pelo fato de que, com maior tempo de imersão, forma-se uma camada de produto de corrosão e

esta age como catalisador da redução do H^+ , elevando o E_{corr} e aumentando a densidade de corrente catódica.

Foram realizadas análises de espectrometria de emissão atômica no eletrólito próximo à superfície das amostras após 15min, 2h e 24h de imersão, tanto em A1 como em A2. A partir destas análises foi possível verificar que a composição química superficial do aço em A1 não sofre alteração com o tempo de imersão. Já em A2 observa-se aumento do teor de Cu e Ni no eletrólito, indicando que estes elementos sofreram dissolução e deixaram o aço. Desta forma, é possível concluir que a dissolução da camada rica em Cu, formada durante a dissolução do aço é o principal fenômeno responsável pelo segundo pico de corrente (A2) nas curvas de polarização do aço UNS S43000 (RUEL et al., 2013).

Figura 14. Curvas de polarização anódica do aço UNS S43000 levantadas 15min após imersão em diferentes concentrações de H_2SO_4 : 0,01M, 0,1M e 1M (RUEL et al., 2013).

(a)

(b)

Figura 15. (a) Curvas de polarização anódica e (b) catódica do aço UNS S43000 em 0,1M H_2SO_4 após diferentes tempos de imersão (RUEL et al., 2013).

Nas últimas duas décadas os meios contendo H_2SO_4 também tem sido o foco de diversos estudos relacionados a ligas de níquel. Singh (SINGH,

2004) estudou o comportamento eletroquímico da liga In-718 (UNS N07718) em misturas com diferentes concentrações de ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido acético e metanol. A liga In-718 difere da liga UNS N07090, deste trabalho, pela ausência de Co, menores teores de Ti e Al e adições de Fe (18%), Mo (3%) e Nb (5,1%) – Tabela 5. Singh observou para a liga In-718 que, em solução com apenas ácido sulfúrico, quanto maior a concentração de ácido, variando 3 diferentes concentrações: 1M, 3M e 5M, maiores são os valores de densidade de corrente crítica (i_{crit}) e densidade de corrente passiva (i_{pass}) medidos, conforme mostra a Figura 16. Para 1M H_2SO_4 foram medidos valores de i_{crit} de $5 \cdot 10^{-6} A/cm^2$ e para 3M, $8 \cdot 10^{-6} A/cm^2$.

O potencial de corrosão não foi apresentado com precisão por Singh (SINGH, 2004), mas tanto para 1M como para 3M, ficou próximo de 40 mV,ECS. Para a concentração de 5M H_2SO_4 , i_{crit} apresentou significativo aumento, chegando a $7 \cdot 10^{-3} A/cm^2$ e o E_{corr} diminuiu até -160mV,ECS (SINGH, 2004).

Figura 16. Curvas de polarização para a liga In-718 em diferentes concentrações de H_2SO_4 a 30°C: (Δ) 1M H_2SO_4 ; ($\circ$) 3M H_2SO_4 ; ($\bullet$) 5M H_2SO_4 (SINGH, 2004).

Sato e Okamoto (SATO, OKAMOTO, 1963), os precursores da teoria da dissolução do níquel em etapas, iniciaram o estudo da capacidade de passivação do níquel em soluções 0,5M H_2SO_4 . Apesar de ser esperada a corrosão do níquel em pH ácido em potenciais acima de 200mV,EH, as curvas levantadas pelos autores mostram aumento da densidade de corrente, definindo uma i_{crit} de aproximadamente 10^{-2} A/cm^2 para pH de 0,45 e E_{crit} na faixa entre 200mV,EH e 400mV,EH, seguida de redução de corrente, definindo uma região passiva acima de aproximadamente 600mV,EH, conforme pode-se observar na Figura 17. Esse trabalho determinou faixas de passividade do níquel em meio de ácido sulfúrico e mostrou que há influência do pH sobre a película passiva do metal (SATO, OKAMOTO, 1963).

Figura 17. Curvas de polarização anódica do níquel em 0,5M H_2SO_4 para diferentes pH (SATO, OKAMOTO, 1963).

Em um trabalho seguinte Sato e Okamoto (SATO, OKAMOTO, 1964) tiveram como objetivo explicar como o pH, mais especificamente a concentração de H^+ e OH^- , está envolvida na dissolução do níquel metálico.

Para tanto, os autores (SATO, OKAMOTO, 1964) utilizaram curvas de polarização anódica de níquel puro em eletrólitos desaerados que continham 0,5M SO_4^{2-} . As soluções foram preparadas com água destilada e diferentes adições de H_2SO_4 e Na_2SO_4 , de modo a obter eletrólitos com pH de: 0,45; 1,10; 1,73 e 2,73. (A desaeração foi realizada com injeção de N_2 .) Os ensaios de polarização foram realizados com o aumento do potencial de eletrodo, a partir do E_{corr} até aproximadamente 0,25V,ECS, originando trechos de Tafel, os quais foram objeto de análise. Estes trechos de Tafel obtidos experimentalmente mostraram que as correntes aumentam com o aumento do pH, sugerindo que o mecanismo de dissolução do Ni depende da presença de OH^- . Segundo os autores (SATO, OKAMOTO, 1964), se a reação de dissolução do níquel fosse simplesmente $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$ tais trechos anódicos de Tafel seriam muito próximos entre si. No entanto, foram observadas diferenças nas curvas e foi proposta uma explicação que segue até os dias de hoje sem ter sido refutada, de que o Ni sofre dissolução em meio ácido em etapas, sendo que o íon OH^- possui um papel muito importante, agindo como catalisador da reação global. As etapas propostas pelos autores (SATO, OKAMOTO, 1964) estão apresentadas a seguir e esquematizadas na Figura 18.

Figura 18. Ciclo de reações de dissolução do Ni envolvendo o íon OH^- proposto por Sato e Okamoto (SATO, OKAMOTO, 1964).

Os autores (SATO, OKAMOTO, 1964) aplicaram os resultados obtidos com as curvas de polarização, à equação cinética de cada etapa do mecanismo proposto. Tais etapas são reações elementares e, portanto, trata-se de um ajuste dos resultados experimentais à equação de Tafel correspondente. As análises cinéticas mostraram que a dissolução (corrosão) do Ni (produção de Ni^{2+}) tem a mesma velocidade da produção de OH^- , reação 3, e que é necessária a formação de complexos ativados $\text{NiOH}_{(\text{ads})}$ e NiOH^+ , igualmente dependentes de OH^- . O mecanismo propõe que o OH^- , necessário para a formação do complexo ativado $\text{NiOH}_{(\text{ads})}$ (reação 1), é recuperado na reação de dissolução, reação 3, voltando à reação 1 e retroalimentando o ciclo. O efeito do pH influencia diretamente esse mecanismo, pois o aumento da concentração de OH^- permite o aumento da concentração de complexos ativados, e, portanto, aumenta a dissolução do Ni (reação 3). Isso explica o aumento da corrente nas curvas de polarização com o aumento do pH de 0,45 a 2,73.

O trabalho de Sato e Okamoto (SATO, OKAMOTO, 1964) faz com que se esperem maiores taxas de corrosão do Ni puro quando se aumenta o pH.

Neste trabalho (SATO, OKAMOTO, 1964) não foi abordado o fenômeno da passivação do Ni nessas soluções, o qual ocorre em potenciais de eletrodos maiores dos que os utilizados. Mas é pertinente observar que a dependência da dissolução do Ni com o íon OH^- , leva ao acúmulo de íons complexos de Ni, O e H, na superfície do metal, o que facilitará a passivação na medida em que se aumenta o potencial de eletrodo.

Avaliações de espectroscopia de raio-X demonstraram que em presença de S, a passivação de superfícies metálicas fica prejudicada, pois o S adsorve em locais onde o íon OH^- deveria adsorver, para em uma etapa seguinte formar o óxido do metal. A adsorção de S impede, desta forma, a formação de óxidos metálicos e conseqüentemente crescimento da película passiva, conforme mostra o esquema da Figura 19 (MARCUS, em MARCUS e OUDAR, 1995).

Figura 19. Mecanismo do efeito do S sobre a passivação de metais: (a) a passivação é favorecida; (b) a passivação é prejudicada (MARCUS, em MARCUS e OUDAR, 1995).

Além do efeito sobre a formação, o S prejudica também a cinética de crescimento da película passiva no Ni, aumentando o tempo necessário para o recobrimento da superfície pela película passiva, conforme mostra o gráfico da Figura 20. No gráfico, nota-se que o tempo necessário para redução da corrente até o patamar de passividade é bem mais curto quando a superfície do Ni está livre de S. À medida que a superfície recebe S adsorvido, este tempo vai aumentando, pois espacialmente a formação de sulfetos vai

concorrendo com a formação de óxidos (MARCUS em MARCUS e OUDAR, 1995).

Figura 20. Efeito do S adsorvido sobre a cinética de passivação do Ni em 0,05M H_2SO_4 , 540mV,ECS (MARCUS em MARCUS e OUDAR, 1995).

3.8. Papel do níquel na corrosão das ligas de níquel

A elevada resistência à corrosão das ligas de níquel pode ser devido à passividade ou por elas serem suficientemente nobres para não deslocar o hidrogênio em soluções ácidas (EVANS, em SHREIR, 1976).

Para iniciar o estudo do comportamento eletroquímico das ligas de níquel, toma-se como base o diagrama de equilíbrio potencial *versus* pH, também conhecido como Diagrama de Pourbaix do níquel, apresentado na Figura 21. Os diagramas de potencial *versus* pH, determinados na década de 1940 por Marcel Pourbaix, são uma representação gráfica de reações calculadas a partir da equação de Nernst. Estes diagramas são muito importantes no sentido que permitem prever se um metal tende a corroer ou não em determinado pH, no entanto, se utilizados isoladamente, não permitem dizer por quanto tempo um metal irá resistir à corrosão em determinado meio

nem em que taxa este irá corroer. Assim, são uma referência muito importante para iniciar o estudo do comportamento eletroquímico de um metal, mas não substituem de forma alguma avaliações a respeito da cinética de corrosão (PROTOPOPOFF, E. e MARCUS, P. In: ASM METALS HANDBOOK).

No diagrama de Pourbaix (Figura 21) a reta inclinada pontilhada indicada por “a”, corresponde ao equilíbrio da reação do hidrogênio, ou seja,

A partir do diagrama pode-se estimar que o níquel puro deixa a região de imunidade em uma faixa de potencial que varia entre -430mV,EH e -260mV,EH (eletrodo de hidrogênio), quando em pH inferiores a 6, e apresenta corrosão por H^+ , em pH menores do que 4. Em literatura (EVANS, em SHREIR, 1976), o que se encontra, no entanto, é uma boa resistência à corrosão do níquel em soluções ácidas.

Figura 21. Diagrama de Pourbaix para o sistema níquel-água a 25°C (POURBAIX, 1974).

O princípio do diagrama de Pourbaix foi estendido por Marcus e Protopopoff (MARCUS, P. em MARCUS e OUDAR, 1995) para a situação na qual ocorre adsorção de S, presente em solução aquosa, na superfície do Ni, de forma a prever a estabilidade das espécies S, H_2S , HS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HSO_4^- e SO_4^{2-} . O diagrama potencial *versus* pH para esta situação está apresentado na Figura 22. Nota-se que à medida que o potencial aumenta (acima de 0,3V,EH), ocorre, para pH ácido, a adsorção de HSO_4^- e SO_4^{2-} . O diagrama de Pourbaix para o sistema níquel-água (Figura 21) prevê para a mesma faixa de potencial (entre 0,3 e 1,0V,EH), em pH ácido, a dissolução do Ni metálico.

O diagrama potencial *versus* pH em presença de S (Figura 22) mostra o efeito negativo do S sobre a resistência à corrosão do Ni, pois a região de estabilidade de hidróxidos (Ni(OH)_2) fica mais reduzida, cedendo espaço para regiões de estabilidade de sulfetos Ni_3S_2 e NiS . Por exemplo, na ausência de S, com pH 10, o potencial de equilíbrio do Ni(OH)_2 inicia-se em aproximadamente -0,5V,H. Na presença de S, no mesmo pH, este potencial fica em torno de -0,4V,H.(MARCUS, P. em MARCUS e OUDAR, 1995).

Figura 22. Diagrama potencial *versus* pH para S_{ads} em Ni (MARCUS em MARCUS e OUDAR, 1995).

3.9. Papel do cromo na corrosão das ligas de níquel

A adição de Cr aumenta a resistência de ligas de Ni tanto em relação à oxidação como em relação à sulfidação. As ligas de Ni que apresentam Cr e Al em sua composição química apresentam resistência à oxidação superior à das ligas sem estes elementos. Em temperaturas em torno de 650 e 750°C, ocorre

uma reação entre SO_3 ou SO_2 com NiO e CoO resultando na formação de NiSO_4 e CoSO_4 . A presença do Cr reduz este efeito, pois o Cr reage preferencialmente com o O , formando óxidos do tipo Cr_2O_3 conforme mostra a Figura 23. Os óxidos de Cr crescem e encobrem as ilhas de sulfetos, exercendo um efeito benéfico, até certo ponto restaurador da película passiva da liga (MARCUS em MARCUS e OUDAR, 1995).

Figura 23. Mecanismo que mostra o efeito oposto de Cr e do S sobre a resistência à corrosão de ligas Ni-Cr-Fe (MARCUS em MARCUS e OUDAR, 1995).

O Cr é um elemento bastante significativo na liga UNS N07090, variando de 18 a 21%. Seu diagrama de Pourbaix está apresentado na Figura 24. O Cr deixa a zona de imunidade em uma faixa de potencial que varia entre -1100mV, EH e -910mV, EH , para pH ácido, uma faixa de potencial inferior à do Ni (Figura 21). Diferentemente do Ni , na região estimada de corrosão, o Cr apresenta a formação de 2 íons: Cr^{++} e Cr^{+++} . Por outro lado, a região de corrosão do Cr é menor no que se refere ao pH , sendo limitada por pH de 3.

Figura 24. Diagrama de Pourbaix para o sistema cromo-água, a 25°C (POURBAIX, 1974).

3.10. Papel do cobalto na corrosão das ligas de níquel

O segundo elemento de liga em maior quantidade na liga UNS N07090 é o Co, variando entre 15 e 21%. Conforme seu diagrama de Pourbaix, apresentado na Figura 25, o Co deixa sua zona de imunidade em uma faixa de potencial entre -460mV,EH e -280mV,EH, apresentando corrosão para pH menor do que 6, comportamento semelhante ao já mencionado para o Ni.

Figura 25. Diagrama de Pourbaix para o sistema cobalto-água, a 25°C (POURBAIX, 1974).

O Co é utilizado extensivamente em teores que variam de 15 a 21% em ligas de níquel, como a Nimonic 90 (UNS N07090), Waspaloy e a família de ligas Udimet (500, 700, 710 e 720). Ele tem pouca influência diretamente sobre a dureza da liga, uma vez que seu raio atômico é muito próximo ao do níquel. O Co geralmente reduz a energia de falha de empilhamento (EFE), que é um parâmetro sensível à composição química da liga. No entanto, ligas de níquel já têm a tendência de apresentar baixa EFE. A influência do Co ocorre portanto indiretamente, pois ele modifica a solubilidade da fase γ' e frequentemente

eleva a temperatura solidus. Isso pode acarretar maiores frações volumétricas de γ' , particularmente em ligas que apresentam reduzidas frações, como a Nimonic 90 (UNS N07090). Em ligas com elevada fração volumétrica de γ' , com baixo teor de Cr, o Co pode elevar um pouco a temperatura solvus da liga. O Co e o W são os únicos elementos capazes de elevar a temperatura solvus em ligas binárias de Ni (DURAND-CHARRE, 1997).

3.11. Papel do titânio na corrosão das ligas de níquel

O Ti aparece em menor teor na liga UNS N07090, variando entre 2,0 e 3,0%. Conforme seu diagrama de Pourbaix, apresentado na Figura 26, o Ti deixa a zona de imunidade em potenciais que variam entre -1800mV,EH e -1630mV,EH, com corrosão para pH menor do que 5.

O Ti é um metal relativamente novo quando se leva em conta que seu primeiro uso como metal estrutural foi em 1952. Possui elevada relação resistência mecânica/peso e atualmente está bem adaptado a aplicações aeronáuticas e processos químicos. É um metal reativo e sua resistência à corrosão depende da película passiva formada por TiO_2 , mas o Ti tem como característica resistência excepcional a meios agressivos, tais como água do mar e outras soluções contendo cloreto, além de ácido nítrico. Entretanto, em H_2SO_4 concentrado, o Ti pode apresentar corrosão significativa (FONTANA e GREENE, 1967).

Figura 27. Diagrama de equilíbrio potencial versus pH para o sistema alumínio-água, a 25°C (POURBAIX, 1974).

A questão de como, e em que intensidade, cada um destes elementos influenciam a resistência à corrosão da liga UNS N07090, ainda não estão discutidas em profundidade em trabalhos científicos.

4. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a caracterização do comportamento eletroquímico da liga de níquel UNS N07090, visando a compreensão de sua resistência à corrosão em H_2SO_4 , em concentrações de 1M, 2M, 3M e 4M.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir o objetivo do presente trabalho, foi selecionada a técnica de polarização potenciodinâmica, com medição e interpretação de curvas. Foram levantadas também, nas concentrações de 1M a 4M H_2SO_4 , curvas de polarização potenciodinâmica para 4 elementos que participam da composição química da liga UNS N07090: níquel, cobalto, cromo e alumínio (comercialmente) puros. As curvas dos elementos puros foram utilizadas para discutir o comportamento eletroquímico da liga UNS N07090. Este capítulo detalha os métodos utilizados nessa caracterização.

5.1. Liga UNS N07090

Inicialmente a liga foi caracterizada através de sua composição química que está apresentada na Tabela 9. A liga de níquel tem especificação comercial segundo a norma UNS N07090.

A análise química de verificação da liga foi feita como colaboração de uma empresa do mercado nacional sendo realizada por método de espectrometria de fluorescência de raio-X em equipamento MagiX FAST.

Tabela 9. Composição química comercial (especificação UNS N07090) da liga de níquel e análise química de verificação (% massa).

(% em massa)	C	Si	Mn	Cr	Ti	Al	Fe	Co	S	Ni
Especificação UNS N07090	0,13 máx	1,0 máx	1,0 máx	18,0- 21,0	2,0-3,0	1,0-2,0	1,5 máx	15,0- 21,0	0,015 máx	Balanço
Análise	0,07	0,4	0,1	19,4	2,34	1,24	0,89	18,5	*	58

* Não analisado

5.2. Comparação com elementos puros

O comportamento eletroquímico da liga UNS N07090 foi comparado a elementos de sua composição química, sendo eles níquel, cobalto, cromo e alumínio. Estes elementos, comercialmente puros, foram adquiridos pelo LPE (Laboratório de Processos Eletroquímicos), do PMT-USP (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), cortados em amostras de 1cm^2 conforme Figura 28. Não foram realizados outros tipos de tratamento nestes metais. O elemento de liga titânio não foi analisado experimentalmente, pois não foi possível adquiri-lo comercialmente. Sua abordagem será feita teoricamente e por informações de literatura.

Figura 28. Elementos puros Ni, Co, Cr e Al obtidos pelo LPE (PMT-USP), cortados e preparados para os ensaios eletroquímicos.

5.3. Caracterização da liga

A caracterização da liga UNS N07090, após verificada sua composição química (Tabela 9), constou de avaliação microestrutural, realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Sempre que possível e necessário foram realizadas análises por espectroscopia de emissão de campo (FEG). O MEV utilizado foi o modelo XL-30 da marca Philips e o FEG foi o modelo Inspect F50 da marca FEI, ambos do PMT-USP.

Para o exame metalográfico da liga de níquel foram utilizados 2 ataques eletrolíticos: 6% Nital e 1% H_2SO_4 . Ambos são recomendados para revelar a fase γ' , $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ (PASQUINE, D. L. In: ASM METALS HANDBOOK).

As amostras da liga UNS N07090 foram retiradas de turbinas de um turbocompressor novo de geometria variável. Elas são utilizadas nas palhetas, que se movimentam constantemente enquanto o motor está em funcionamento em regime transiente (aceleração e frenagem do veículo). A Figura 29 mostra o desenho do disco, no qual as palhetas são fixadas e uma palheta, sendo que existem 13 palhetas no total.

Figura 29. Componentes do turbocompressor: disco em liga de ferro alto cromo e palheta em liga de níquel UNS N07090.

5.4. Ensaios eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos foi utilizado um potenciostato PAR 273A da *Princeton Applied Research* (equipamento do LPE-PMT-USP), conectado a um computador e controlado pelo programa *PowerSuite*, versão 2.58, 2003, do mesmo fabricante.

Os ensaios foram realizados em célula eletroquímica do tipo balão volumétrico. Foram utilizados como contra-eletródo um fio de platina enrolado em forma de mola e como eletródo de referência foi utilizado o eletródo de calomelano saturado (ECS), conforme Figura 30.

As amostras utilizadas foram cortadas de turbocompressores novos e embutidas em baquelite, expondo uma área de 1 cm². Antes de cada ensaio os corpos-de-prova foram lixados com lixa 600, lavados em água corrente, álcool e secos com jato de ar.

(a)

(b)

Figura 30. Arranjo utilizado para levantamento das curvas de polarização: (a) computador, potenciostato e célula eletroquímica; (b) célula eletroquímica mostrando contra-eletrodo de platina, eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e amostra a ser ensaída (LPE – PMT-USP).

5.5. Curvas de polarização potenciodinâmica

Foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmica em H_2SO_4 para a liga UNS N07090 e para os elementos puros Ni, Co, Cr e Al em solução aquosa de H_2SO_4 nas concentrações de 1M, 2M, 3M e 4M. As soluções foram preparadas com água destilada e deionizada; o ácido adquirido era da marca CAAL, P.A.

As curvas foram iniciadas imediatamente após a imersão, com sobretensão catódica de 250mV, e potencial variando com velocidade de varredura de 1mV/s. Os valores apresentados são médias de 5 curvas levantadas para cada condição.

Com o objetivo de estudar o efeito do tempo de imersão sobre a velocidade de corrosão, também foram levantadas curvas para a liga UNS N07090 após períodos de 24h de imersão.

O tempo de imersão é uma variável importante para o presente estudo e, por isso, os ensaios e seus resultados foram identificados como: **0min e 24h**.

As curvas de polarização potenciodinâmica permitiram a obtenção do declive catódico de Tafel (β_c), da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), da resistência de polarização (R_p), de picos de densidade de corrente (i_{crit} e outros na região de passivação), além do potencial de corrosão (E_{corr}) e potenciais críticos. Esses valores, obtidos para os metais puros e para a liga UNS N07090, foram analisados visando o entendimento do comportamento eletroquímico e de resistência à corrosão da referida liga.

6. RESULTADOS

O capítulo a seguir apresenta os resultados obtidos nas seguintes etapas experimentais: caracterização microestrutural e curvas de polarização potenciodinâmicas. Os resultados eletroquímicos estão apresentados na seguinte sequência: tempo de imersão **0min**, para a liga UNS N07090, Ni, Co, Cr e Al puros e tempo de imersão **24h** para a liga UNS N07090.

6.1. Caracterização microestrutural

A liga de níquel UNS N07090 foi observada em MEV após ataque eletrolítico em 6% Nital e 1% H₂SO₄. Este procedimento foi escolhido, pois, conforme discutido no item 3.3 deste trabalho (Figura 2), a fase γ' , Ni₃(Al,Ti), esperada para a liga UNS N07090 requer aumentos superiores a 5000x, dependendo ainda do tratamento térmico realizado. Ataques eletrolíticos também são recomendados para esta liga por atacarem a matriz e deixarem a fase γ' e os carbonetos em destaque. Em ambos os ataques foi utilizado potencial de 4V, sendo que o ataque em 6% Nital teve duração de 6 segundos e o ataque em 1% H₂SO₄ chegou a 1 minuto. O tempo de ataque é muito variável de liga para liga e pode inclusive ser influenciado pela temperatura ambiente. Recomenda-se que o ataque em 6% Nital seja feito inicialmente em etapas curtas de 2 segundos, observando-se sempre a superfície da amostra. No caso de soluções menos concentradas, como a de 1% H₂SO₄, as etapas podem ser mais longas, entre 5 e 10 segundos, sempre visualizando a superfície da amostra. O ataque pode ser considerado eficaz se a superfície apresentar aspecto fosco.

A amostra polida, após ataque eletrolítico em 6% Nital, foi examinada em MEV e imagens de elétrons retroespalhados estão apresentadas na Figura 32 (a) e (b). Os contornos de grão ficaram evidentes, mostrando precipitados maiores, mais escuros (em menor quantidade) e precipitados menores (em maior quantidade), mais claros. Observam-se precipitados de menores

dimensões dispersos uniformemente pela matriz, que provavelmente correspondem à fase γ' .

A matriz γ foi analisada com método de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e apresentou a composição química conforme espectro da Figura 31. A porcentagem em peso obtida na matriz é muito semelhante à análise da composição química da liga, apresentada na Tabela 9. Isso ocorre devido ao diminuto tamanho dos precipitados comparativamente ao diâmetro do feixe de elétrons, levando a forte interferência da matriz.

C:\Imagens\Usuarios\User 2014\Doutor\Alessandra Prof Neusa_13052014\Am1\Area 2.spc

Label A: Area 2

	Elemento	% em massa	% atômica	
	Al	1,67	3,28	
	Si	1,49	2,82	
	Ti	2,02	2,24	
	Cr	18,79	19,16	
	Fe	0,97	0,92	
	Co	18,55	16,69

Figura 31. EDS da matriz γ da liga UNS N07090.

Foram analisados com o recurso de FEG alguns dos precipitados maiores, mais escuros, observados nas imagens de EDS da liga (Figura 32). A imagem da Figura 33 indica o ponto de análise e abaixo da imagem está apresentado o espectro de composição química encontrado. Tratam-se de nitretos de titânio (TiN), conforme pode ser confirmado pelos elevados teores de Ti e N encontrados.

Deve-se ressaltar que a análise química da liga (Tabela 9) não apresenta nitrogênio, uma vez que para esta liga comercial, o nitrogênio é residual. Ligas de níquel que contêm Ti, Nb ou Zr podem apresentar nitretos ou carbonitretos destes elementos. Os nitretos são insolúveis abaixo da temperatura de fusão da liga, ou seja, formam-se durante a solidificação. (DONACHIE, 2002).

Os precipitados encontrados nos contornos de grão também foram analisados com o recurso de FEG. Inicialmente a Figura 34 apresenta imagens obtidas para a liga após ataque eletrolítico em 1% H_2SO_4 . Com maior aumento em uma região do contorno de grão da amostra foi realizada a análise apresentada na Figura 35. O teor elevado de Cr que pode ser observado no espectro indica tratar-se de carbonetos de Cr.

(a)

(b)

Figura 32. Imagens de elétrons retroespalhados da liga UNS N07090 após ataque eletrolítico em 6% Nital. A imagem (b) apresenta um detalhe da imagem (a) na qual se observam contornos de grão com precipitados mais claros, menores e precipitados mais escuros, maiores. Na matriz podem ser observados precipitados de menores dimensões, dispersos de forma homogênea.

Lsec: 30.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Pro Det

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio
N K	10.88	31.66	30.82	16.50	0.05
TiK	33.75	28.71	415.36	3.18	0.34
CrK	13.55	10.62	115.96	9.21	0.13
CoK	8.62	5.96	45.80	14.99	0.08
NiK	33.19	23.04	57.96	6.55	0.31

Figura 33. Espectro de FEG dos precipitados maiores observados na liga UNS N07090 no ponto indicado como 'EDS Spot 1'. Trata-se de nitrato de Ti.

(a)

(b)

Figura 34. (a) Imagem de elétrons retroespalhados da liga UNS N07090 após ataque eletrolítico em 1% H_2SO_4 . A imagem (b) apresenta um detalhe de (a).

Figura 35. Espectro de FEG dos precipitados observados nos contornos de grão na liga UNS N07090 no ponto indicado como 'EDS Spot 1'. Tratam-se de carbonetos de Cr.

6.2. Curvas de polarização potenciodinâmica da liga UNS N07090: 0min de imersão

Foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmica para a liga UNS N07090 em 1M, 2M, 3M e 4M H_2SO_4 .

As soluções de H_2SO_4 tiveram seu pH medido e os valores estão apresentados na Tabela 10. Nota-se que o pH diminui à medida que a concentração de ácido aumenta, o que era esperado (uma vez que o pH equivale a $-\log[\text{H}^+]$).

Tabela 10. Valores de pH medidos para cada concentração de H_2SO_4 .

H_2SO_4	1M	2M	3M	4M
pH	0,22	-0,10	-0,52	-0,55

A Figura 36 apresenta as curvas de polarização levantadas para as diferentes concentrações de H_2SO_4 imediatamente após a imersão (0 min de imersão). Foram feitas no mínimo 5 curvas de cada sistema, sendo que na Figura 36 estão apresentadas as curvas típicas para a liga imersa em cada uma das concentrações do ácido.

Após as curvas de polarização a superfície das amostras foi observada em microscópio óptico e não apresentou sinais de corrosão localizada.

Figura 36. Curvas de polarização potenciodinâmica da liga UNS N07090 levantadas para diferentes concentrações de H_2SO_4 , 0 min de imersão.

Nota-se pela Figura 36 que a liga UNS N07090 em H_2SO_4 apresenta trecho catódico da reação de hidrogênio, seguido de densidade de corrente crítica (um ou dois máximos de densidade de corrente – i_{crit} e i_2), trecho passivo e, em potenciais de eletrodo mais altos (900 mV,ECS) a densidade de corrente aumenta, sugerindo a reação anódica de oxigênio. O trecho passivo inicia-se aproximadamente em 150mV,ECS e estende-se até 900mV,ECS, o que corresponde a uma faixa passiva bastante extensa. Além disso, notam-se nos trechos passivos, a ocorrência de máximos de densidade de corrente. Para cada curva levantada foram obtidos diretamente os valores de E_{corr} , i_{crit} , E_{crit} , i_2 , E_2 e i_{pass} . Quando possível foram levantados também os valores de i_3 , E_3 , i_4 e E_4 . As leituras foram realizadas conforme indicado na Figura 37. Os valores com suas médias e desvios padrão estão apresentados na Tabela 11.

Figura 37. Curva de polarização potenciodinâmica da liga UNS N07090 em 3M H₂SO₄, 0 min de imersão, com indicação dos pontos de leitura dos parâmetros de potencial e densidade de corrente.

Este tipo de curva permite obter não só os parâmetros citados, mas também, realizar uma análise da taxa de corrosão e seu mecanismo. Isso é feito através da determinação da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), do declive de Tafel catódico (β_c) e do parâmetro Resistência de Polarização (R_p). Estes valores, juntamente com as taxas de corrosão, também estão apresentados na Tabela 11.

Para determinação da i_{corr} e do β_c foi primeiramente definido, para cada curva, os pontos que de fato pertencem ao trecho de Tafel: foram considerados os pontos para sobretensões catódicas a partir de no mínimo 30 mV (ou 60 mV) e procurou-se ter pelo menos uma década de densidade de corrente nesse trecho de Tafel. Em seguida, foi realizada uma regressão linear com estes pontos, o que gerou uma equação de Tafel para o trecho catódico. Tomou-se o cuidado de registrar o valor de R^2 , que mede o nível de ajuste linear alcançado com os pontos escolhidos. A equação de ajuste linear obtida foi extrapolada até o E_{corr} , permitindo a determinação de i_{corr} ; o parâmetro β_c é

o coeficiente angular encontrado na equação de ajuste linear (tais procedimentos estão descritos na obra de WOLYNEC (WOLYNEC, 2003). A Figura 38 apresenta um exemplo deste procedimento para a liga UNS N07090 em 1M H₂SO₄.

Figura 38. Trecho catódico de Tafel da liga UNS N07090 com a equação do ajuste linear e respectivo valor de R^2 para 1M H₂SO₄. As linhas tracejadas indicam a extrapolação do trecho de Tafel até o E_{corr} e obtenção da i_{corr} .

Outro parâmetro útil na determinação da resistência à corrosão é a chamada resistência de polarização (R_p) obtida a partir de uma curva de polarização linear. Esse parâmetro é obtido fazendo-se a polarização do sistema em intervalos de sobretensões catódicas e anódicas que variam de 10mV a 20mV cada. No presente trabalho, não foram realizados novos ensaios de polarização para a determinação da R_p . Este parâmetro foi obtido a partir dos pontos já existentes nas curvas de polarização potenciodinâmica, expostas anteriormente. Ou seja, foram selecionados a partir do E_{corr} , de cada curva, os pontos catódicos e anódicos próximos do E_{corr} , conforme é realizado normalmente nesse método, sendo que, aqui, foram sempre selecionados os

pontos para sobretensões catódicas e anódicas de até 15 mV. A resistência de polarização (R_p) é definida como a tangente a essa curva no ponto do E_{corr} . Esse procedimento também foi baseado na descrição realizada por Wolynech (WOLYNEC, 2003). Por esse método, pode-se aproximar a tangente à curva, no ponto E_{corr} , para o declive que é obtido numa regressão linear, com os pontos selecionados. Novamente, tomou-se o cuidado de registrar os valores de R^2 , a fim de se verificar o nível de ajuste linear obtido. A Figura 39 apresenta um exemplo deste procedimento para a liga UNS N07090 em 1M H_2SO_4 .

Figura 39. Método da R_p aplicado à liga UNS N07090 para 1M H_2SO_4 . Os pontos utilizados foram obtidos na curva de polarização potenciodinâmica apresentada na Figura 36. O valor de R_p é numericamente igual ao declive do ajuste linear, neste caso $3094 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

A Tabela 11 também apresenta a taxa de corrosão em mm/ano obtida a partir da i_{corr} média para cada concentração ensaiada. O cálculo foi realizado considerando-se Ni puro. Os parâmetros utilizados para a transformação foram 96485 Coulomb para a constante de Faraday (F), $M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g}$, valência 2, densidade de corrente em A/cm^2 , 1 ano igual $31536 \cdot 10^3 \text{ s}$, densidade do Ni

igual a $8,908 \text{ g/cm}^3$. Como exemplo, está apresentado a seguir o cálculo da taxa de corrosão para 1M H_2SO_4 , sendo i_{corr} $1,32 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ e o desvio padrão de $9,09 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$.

$$\text{Perda de massa} = \frac{M_{\text{Ni}} * i_{\text{corr}}}{2 * F}$$

$$\text{Perda de massa} = \frac{58,7 * 1,32 \cdot 10^{-5}}{2 * 96485}$$

$$\text{Perda de massa} = 4,02 \cdot 10^{-9} \frac{\text{g} \cdot \text{cm}^2}{\text{s}}$$

$$\text{Perda de massa} = 1,27 \cdot 10^{-1} \frac{\text{g} \cdot \text{cm}^2}{\text{ano}}$$

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{\text{Perda de massa}}{\text{Densidade Ni}}$$

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{1,27 \cdot 10^{-1}}{8,908}$$

$$\text{Taxa de corrosão} = 0,014 \text{ cm/ano}$$

Para a i_{corr} média em 1M H_2SO_4 , $1,32 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, obtém-se portanto uma taxa de corrosão de 0,14 mm/ano. O cálculo é realizado da mesma forma para o desvio padrão de $9,09 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ e obtém-se 0,10 mm/ano. As taxas de corrosão e seus respectivos desvios padrão foram calculados de forma análoga para as concentrações de 2M, 3M e 4M H_2SO_4 e estão apresentadas na Tabela 11.

Procurou-se, no presente trabalho, explicar os resultados da Tabela 11 através do comportamento dos elementos comercialmente puros Ni, Co, Cr e Al, presentes na composição química da liga, ensaiados nas mesmas soluções ácidas. Por isso, passa-se, agora, à apresentação dos resultados obtidos para os elementos puros em H_2SO_4 , para 0 min de imersão.

6.3. Curvas de polarização potenciodinâmica do níquel: 0min de imersão

Como no caso da liga UNS N7090, foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmica para o Ni em 1M, 2M, 3M e 4M H_2SO_4 imediatamente após a imersão. Da mesma forma foram levantadas curvas para o Co, para o Cr e para o Al, apresentadas nos itens mais adiante.

A Figura 40 apresenta as curvas de polarização obtidas para o Ni para as diferentes concentrações de H_2SO_4 . Foram feitas no mínimo 5 curvas de cada sistema, sendo que na Figura 40 estão apresentadas as curvas típicas de cada caso.

Figura 40. Curvas de polarização potenciodinâmica do níquel em diferentes concentrações de H_2SO_4 , 0 min de imersão.

Nota-se pela Figura 40 que o Ni apresenta trecho catódico da reação de hidrogênio em ácido sulfúrico, seguido de densidade de corrente crítica (i_{crit}) e, em alguns casos, outros máximos de densidade de corrente (i_2 e i_3), trecho passivo e, em potenciais de eletrodo mais altos (900 mV,ECS) a densidade de corrente aumenta, sugerindo a reação anódica de oxigênio. O trecho passivo inicia-se aproximadamente em 300mV,ECS e estende-se até 900mV, ECS. Os mesmos tratamentos matemáticos para o trecho de Tafel catódico e de polarização linear (determinação de R_p) foram aplicados e os valores dos parâmetros, com suas médias e desvios padrão, estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Valores dos parâmetros obtidos a partir das análises das curvas de polarização do níquel para a condição 0 min de imersão.

	E_{corr}	R^2 para Tafel	β_c	i_{corr} - Tafel	R^2 para Rp	Rp	i_{crit}	E_{crit}	i_2	E_2	i_3	E_3	i_{pass}
	mV, ECS		mV/dec	A/cm ²		ohm.cm ²	A/cm ²	mV, ECS	A/cm ²	mV, ECS	A/cm ²	mV, ECS	A/cm ²
1M	-301	0,9938	-163	8,60E-06	0,9781	1874	5,2E-03	-119	9,00E-04	-6	4,00E-04	164	1,0E-05
	-303	0,9964	-147	7,20E-06	0,9680	1938	5,2E-03	-124	1,00E-03	-19	3,90E-04	156	9,40E-06
	-299	0,9906	-202	9,90E-06	0,9680	1136	4,5E-03	-137	7,50E-04	-32	3,20E-04	148	9,30E-06
	-250	0,9987	-340	1,00E-05	0,9335	871	6,2E-04	-157	1,50E-04	-55	-	-	6,50E-06
	-244	0,9854	-412	1,40E-05	0,9307	942	3,5E-04	-171	1,30E-04	-45	-	-	7,10E-06
Média	-279		-253	9,94E-06		1352	3,17E-03	-142	5,86E-04	-31	3,70E-04	156	8,46E-06
Desvio padrão	30		117	2,54E-06		515	2,47E-03	22	4,17E-04	20	2,05E-04	86	1,55E-06
2M	-292	0,9968	-165	1,20E-05	0,9878	1243	1,40E-02	-81	4,10E-03	12	6,20E-04	143	1,60E-05
	-309	0,9965	-150	7,80E-06	0,9841	2281	7,10E-03	-89	2,10E-03	20	7,40E-04	156	1,30E-05
	-312	0,9996	-160	8,50E-06	0,9885	2016	5,50E-03	-99	3,60E-03	-7	7,80E-04	150	1,30E-05
	-295	0,9947	-195	1,00E-05	0,9756	1320	4,90E-03	-129	1,80E-03	-4	5,90E-04	159	1,10E-05
	-334	0,9977	-142	7,20E-06	0,9884	2795	7,70E-03	-98	2,00E-03	8	7,00E-04	159	1,20E-05
Média	-308		-162	9,10E-06		1931	7,84E-03	-99	2,72E-03	6	6,86E-04	153	1,30E-05
Desvio padrão	17		20	1,93E-06		656	3,63E-03	18	1,05E-03	11	7,99E-05	7	1,87E-06
3M	-313	0,9978	-152	4,80E-06	0,9838	1669	9,20E-03	-97	2,80E-03	11	6,50E-04	154	1,40E-05
	-278	0,9988	-115	9,10E-06	0,9459	315	1,30E-02	17	7,10E-03	93	1,50E-03	221	1,80E-05
	-320	0,9976	-142	9,10E-06	0,9807	1919	8,70E-03	-57	1,20E-02	62	-	-	1,70E-05
	-327	0,9977	-158	5,00E-06	0,9823	1730	9,20E-03	-103	4,80E-03	15	1,30E-03	149	1,40E-05
	-305	0,9990	-158	5,10E-06	0,9903	1605	6,80E-03	-38	2,10E-02	81	2,10E-03	210	2,00E-05
Média	-309		-145	6,62E-06		1448	9,38E-03	-56	6,7E-03	52	1,39E-03	184	1,7E-05
Desvio padrão	19		18	2,27E-06		644	2,25E-03	49	4,0E-03	38	8,08E-04	88	2,6E-06
4M	-330	0,9969	-159	4,80E-05	0,9856	309	7,8E-04	-174	3,30E-02	63	-	-	5,2E-05
	-337	0,9981	-123	1,50E-05	0,9967	1762	2,0E-02	-45	2,10E-02	98	7,4E-05	498	4,8E-05
	-370	0,9983	-140	3,20E-05	0,9994	1137	2,1E-02	-54	3,10E-02	63	5,8E-05	434	3,3E-05
	-295	0,9974	-248	4,20E-05	0,9727	564	1,6E-02	-125	1,70E-02	44	-	-	1,8E-05
	-300	0,9959	-260	3,30E-05	0,9712	648	1,1E-02	-129	4,80E-03	25	-	-	1,5E-05
Média	-326		-186	3,40E-05		884	1,38E-02	-105	2,14E-02	59	6,60E-05	466	3,32E-05
Desvio padrão	30		64	1,25E-05		575	8,25E-03	55	1,14E-02	27	3,66E-05	256	1,68E-05

6.4. Curvas de polarização potenciodinâmica do cobalto: 0min de imersão

A Figura 41 apresenta as curvas de polarização obtidas para o Co nas diferentes concentrações de H_2SO_4 . Todas as curvas apresentam trecho catódico e E_{corr} muito próximos, independente da concentração de H_2SO_4 . Também é possível verificar que os valores de i_{crit} são bastante elevados e se mantêm constantes em uma extensa faixa de potencial, sendo na verdade característicos para uma densidade de corrente limite (i_L). Os valores de i_L são muito próximos, independente da concentração de ácido, mas algumas vezes se mantêm em uma faixa de potencial mais extensa, como nos exemplos apresentados para 2M e 4M, e outras vezes em uma faixa menos extensa, como nos exemplos de 1M e 3M. Outra característica é uma redução de corrente observada para todas as condições ensaiadas por volta de 1500mV,ECS. Esta redução de corrente é sempre acompanhada do rápido deslocamento de óxidos formados sobre a superfície do metal durante o ensaio, o que era facilmente observado à vista desarmada.

A Tabela 13 apresenta os valores de E_{corr} , i_L , E_{crit} e i_{pass} lidos nas curvas de polarização e os valores de β_c e R_p determinados. Todos os parâmetros foram obtidos com os mesmos procedimentos já mencionados para a liga UNS N07090 e Ni puro.

Figura 41. Curvas de polarização potenciodinâmica do cobalto em diferentes concentrações de H_2SO_4 .

Figura 42. Sequência de fotos do deslocamento da camada de óxidos observado nas curvas de polarização potenciodinâmica do cobalto por volta de 1500mV, ECS.

Tabela 13. Valores dos parâmetros obtidos a partir das análises das curvas de polarização do cobalto para a condição 0 min de imersão.

	E_{corr}	R^2 para	β_c	i_{corr} - Tafel	R^2 para R_p	R_p	i_L	E_{crit}	i_{pass}
	mV, ECS	Tafel	mV/dec	A/cm ²		ohm.cm ²	A/cm ²	mV, ECS	A/cm ²
	-563	0,9972	-268	7,80E-04	0,9834	48	1,2E-01	566	2,70E-04
	-552	0,9994	-236	6,00E-04	0,9669	55	1,2E-01	348	2,00E-04
1M	-552	0,9993	-230	6,90E-04	0,9652	57	1,1E-01	241	1,50E-04
	-386	0,9999	-149	1,10E-04	0,9491	102	2,0E-01	582	1,00E-04
	-399	0,9991	-150	6,00E-05	0,9629	379	1,5E-01	341	1,40E-04
Média	-490		-207	4,48E-04		128	1,40E-01	416	1,72E-04
Desvio padrão	90		54	3,38E-04		142	3,67E-02	151	6,53E-05
	-403	0,9993	-141	9,00E-05	0,9819	204	1,60E-01	66	2,20E-03
2M	-410	0,9993	-135	1,00E-04	0,9872	156	1,40E-01	-63	7,20E-04
	-414	0,9994	-150	2,10E-04	0,9739	89	1,60E-01	6	1,00E-03
	-408	0,9987	-141	1,50E-04	0,9720	106	1,70E-01	-89	7,80E-04
	-405	0,9993	-140	2,20E-04	0,9579	76	1,80E-01	-57	1,30E-03
Média	-408		-141	1,33E-04		126	1,62E-01	-27	1,20E-03
Desvio padrão	6		8	6,66E-05		58	1,15E-02	65	7,86E-04
	-559	0,9979	-278	7,80E-04	0,9905	59	1,5E-01	248	1,40E-04
3M	-541	0,9991	-229	7,40E-04	0,9811	50	1,6E-01	208	9,90E-05
	-536	0,9952	-199	6,90E-04	0,9753	48	1,3E-01	-210	1,10E-04
	-519	0,9983	-190	8,60E-04	0,9806	41	1,30E-01	-324	1,20E-04
	-520	0,9957	-191	7,10E-04	0,9833	46	1,20E-01	-281	1,20E-04
Média	-535		-217	7,56E-04		49	1,4E-01	-72	1,18E-04
Desvio padrão	17		37	6,73E-05		7	1,6E-02	277	1,51E-05
	-415	0,9995	-137	1,30E-04	0,9868	116	1,30E-01	-167	3,40E-04
4M	-417	0,9996	-152	2,20E-04	0,9803	87	1,30E-01	-136	3,80E-04
	-424	0,9996	-181	1,00E-04	0,9814	122	1,60E-01	373	6,90E-03
	-448	0,9887	-118	1,00E-05	0,9997	1457	1,80E-01	402	7,20E-03
	-432	0,9978	-205	6,80E-04	0,9943	72	1,00E-01	434	0,0025
Média	-427		-159	2,28E-04		371	1,40E-01	181	3,46E-03
Desvio padrão	13		35	2,64E-04		608	3,08E-02	305	3,39E-03

6.5. Curvas de polarização potenciodinâmica do cromo: 0min de imersão

A Figura 43 apresenta as curvas de polarização típicas obtidas para o Cr para cada concentração de H_2SO_4 . Pode-se observar que o formato da curva se mantém característico independente da concentração de H_2SO_4 , com uma tendência de aumento do valor de E_{corr} à medida que a concentração de ácido aumenta. Nota-se que o Cr não apresenta trecho ativo, não há i_{crit} . À medida que o Cr vai sendo polarizado anodicamente, a densidade de corrente tem a tendência de aumentar até um potencial de aproximadamente 600mV,ECS no qual existe uma discreta redução da densidade de corrente. Este fenômeno ocorre em todas as concentrações de H_2SO_4 estudadas. Analogamente aos casos anteriores, a Tabela 14 apresenta os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos para o Cr puro. Uma vez que o Cr apresenta trecho passivo de aproximadamente 100mV,ECS até 900mV,ECS, foram lidos os valores de i_{pass} no potencial intermediário de 400mV,ECS.

Figura 43. Curvas de polarização potenciodinâmica do cromo em diferentes concentrações de H_2SO_4 .

Tabela 14. Valores dos parâmetros obtidos a partir das análises das curvas de polarização do cromo para a condição 0 min de imersão.

	E_{corr}	R^2 para Tafel	β_c	i_{corr} - Tafel	R^2 para Rp	Rp	i_{pass}
	mV, ECS		mV/dec	A/cm ²		ohm.cm ²	A/cm ²
	-133	0,9986	-188	6,40E-07	0,9996	71537	3,5E-06
	-63	0,9984	-255	7,40E-07	0,9997	79987	4,10E-06
1M	180	0,9918	-145	6,80E-07	0,9992	66065	2,90E-06
	-47	0,9976	-237	5,20E-07	0,9925	170317	1,90E-06
	-1	0,9930	-101	6,00E-07	0,9904	57284	2,92E-06
Média	-13		-185	6,36E-07		89038	3,05E-06
Desvio padrão	118		64	8,29E-08		46181	8,10E-07
	-6	0,9986	-86	6,80E-07	0,9963	37743	4,72E-06
2M	82	0,9990	-112	8,20E-07	0,9930	37328	3,64E-06
	152	0,9995	-124	3,90E-07	0,9981	131715	1,90E-06
	-59	0,9966	-214	6,30E-07	0,9758	50639	2,89E-06
	39	0,9919	-116	2,20E-06	0,9796	60464	3,27E-06
Média	42		-130	6,30E-07		63578	3,28E-06
Desvio padrão	79		19	2,19E-07		54375	1,03E-06
	113	0,9967	-84	7,90E-07	0,9921	38388	7,94E-06
3M	142	0,9982	-99	8,20E-07	0,9988	34844	7,96E-06
	73	0,9992	-121	8,10E-07	0,9965	41798	7,03E-06
	188	0,9986	-138	8,90E-07	0,9996	33673	5,33E-06
	115	0,9975	-134	9,90E-07	0,9977	29356	6,18E-06
Média	126		-115	8,60E-07		35612	6,89E-06
Desvio padrão	42		23	8,19E-08		4729	1,14E-06
	-28	0,9782	-106	2,80E-07	0,9827	89848	3,40E-06
4M	90	0,9954	-102	5,00E-07	0,9976	66073	4,84E-06
	-22	0,9988	-127	7,80E-07	0,9967	45841	6,60E-06
	98	0,9938	-99	7,90E-07	0,9971	31577	6,40E-06
	102	0,9851	-88	7,50E-07	0,9970	28803	5,73E-06
Média	48		-104	6,20E-07		52428	5,39E-06
Desvio padrão	67		14	2,24E-07		25606	1,31E-06

6.6. Curvas de polarização potenciodinâmica do alumínio: 0min de imersão

A Figura 44 apresenta curvas de polarização típicas obtida para o Al para as 4 concentrações de H_2SO_4 ensaiadas. Como nos casos anteriores, foi encontrada a curva catódica da reação de hidrogênio. Analogamente, foram realizados os procedimentos para a curva catódica do hidrogênio e a leitura dos valores de E_{corr} e i_L ; os valores estão apresentados na Tabela 15. No entanto, observa-se que o Al comercialmente puro não apresenta passivação nesse eletrólito. A densidade de corrente aumenta rapidamente, atingindo densidade de corrente limite (polarização por concentração) com valor de aproximadamente 10^{-3} A/cm^2 , conforme pode ser visto também na Tabela 15. Os valores de i_L foram lidos sempre para um potencial de 700mV,ECS. O Al é o elemento que apresenta o menor E_{corr} entre todos os elementos, em torno de -750mV,ECS. Observando-se os valores de E_{corr} encontrados nas 4 concentrações de ácido ensaiadas, pode-se notar que este parâmetro não é influenciado pela concentração de ácido. Já o i_L apresenta leve tendência de aumento com o aumento da concentração de H_2SO_4 .

Figura 44. Curvas de polarização potenciodinâmica do alumínio em diferentes concentrações de H_2SO_4 .

Tabela 15. Valores dos parâmetros obtidos a partir das análises das curvas de polarização do alumínio para a condição 0 min de imersão.

	E_{corr} mV, ECS	R^2 para Tafel	β_c mV/dec	i_{corr} - Tafel A/cm ²	R^2 para R_p	R_p ohm.cm ²	i_L A/cm ²
	-851	0,9983	-275	4,10E-04	0,9996	289	1,6E-03
	-807	0,9976	-203	1,40E-04	0,9988	379	8,8E-04
1M	-813	0,9961	-235	9,50E-05	0,997	338	1,2E-03
	-813	0,9923	-219	1,30E-04	0,9961	438	8,1E-04
	-701	0,9955	-213	1,60E-04	0,9671	142	1,4E-03
Média	-797		-229	1,87E-04		317	1,18E-03
Desvio padrão	56		28	1,27E-04		112	3,36E-04
	-785	0,9993	-180	4,10E-04	0,9987	102	1,20E-03
2M	-751	0,9967	-204	2,10E-04	0,9992	194	9,10E-04
	-660	0,9859	-225	5,50E-05	0,9998	657	2,50E-03
	-713	0,9921	-179	5,90E-04	0,9969	118	1,00E-03
	-741	0,9915	-179	4,50E-04	0,9988	127	1,30E-03
Média	-730		-193	3,43E-04		240	1,38E-03
Desvio padrão	47		21	2,11E-04		236	6,44E-04
	-736	0,9994	-151	5,60E-04	0,9977	98	1,5E-03
3M	-720	0,998	-251	9,40E-04	0,9983	55	2,2E-03
	-708	0,9941	-177	8,60E-04	0,9961	67	1,2E-03
	-754	0,9997	-151	4,50E-04	0,9995	118	1,40E-03
	-740	0,9996	-149	4,10E-04	0,9994	117	1,40E-03
Média	-732		-176	6,44E-04		91	1,54E-03
Desvio padrão	18		44	2,42E-04		29	3,85E-04
	-780	0,9992	-152	2,80E-04	0,9977	110	1,60E-03
4M	-791	0,9996	-154	3,90E-04	0,9978	81	1,90E-03
	-736	0,9918	-195	6,20E-04	0,9966	102	1,50E-03
	-727	0,9976	-189	6,80E-04	0,9969	97	1,40E-03
	-755	0,9717	-240	9,80E-04		45	2,90E-03
Média	-758		-186	5,90E-04		87	1,86E-03
Desvio padrão	28		36	2,73E-04		26	6,11E-04

6.7. Curvas de polarização potenciodinâmica da liga UNS N07090: 24h de imersão

Foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmica para a liga UNS N07090 nas concentrações ensaiadas de 1M, 2M, 3M e 4M após 24h de imersão. A Figura 45 apresenta uma curva típica da liga em 1M H₂SO₄ para 0min e 24h de imersão, a Figura 46 apresenta a mesma comparação para 2M H₂SO₄ a Figura 47 para 3M e a Figura 48 para 4M. Na sequência, na Tabela 16, estão apresentados os valores médios dos parâmetros E_{corr} , β_c , i_{corr} – Tafel, R_p , i_{crit} , E_{crit} , i_{pass} e eventualmente picos de densidade de corrente i_2 , i_3 e i_4 , obtidos a partir de 5 curvas de polarização para cada concentração ensaiada. Também na Tabela 16 estão apresentadas as taxas de corrosão em mm/ano, calculadas da mesma forma que as taxas de corrosão para 0min de imersão (Tabela 11). Vale notar que o i_2 em algumas curvas se sobrepõe ao i_3 , sendo que este fato ocorre independentemente da concentração de H₂SO₄. Nas situações nas quais se destacou apenas um pico de densidade de corrente, este foi chamado de i_2 .

Comparando-se as curvas com 0min e 24h de imersão, nota-se que tanto para 2M (Figura 46) como para 3M (Figura 47), a i_{crit} após 24h de imersão aumenta em relação àquela medida para 0 min de imersão. Já para as concentrações de 1M (Figura 45) e 4M (Figura 48) a i_{crit} se mantém na mesma ordem de grandeza após 24h de imersão.

Observa-se também através das comparações das curvas que a i_{pass} aumenta para a condição de 24h de imersão para todas as concentrações exceto para 1M.

Outro fato que surge através da observação das curvas obtidas para 24h de imersão em todas as concentrações ensaiadas é o forte destaque que o pico de densidade de corrente em torno de 800mV,ECS passa a ter em relação à condição de 0min de imersão.

Nota-se também redução do E_{corr} em todas as curvas com 24h de imersão, exceto na curva média obtida em 4M H_2SO_4 (Figura 48). No entanto, a comparação entre os valores médios do E_{corr} para 4M com 0min de imersão, (-312 ± 14) mV,ECS, e 24h de imersão, (-336 ± 10) mV,ECS, mostra inclusive para esta concentração uma tendência de redução do E_{corr} , mesmo que discreta.

Em particular, para 3M H_2SO_4 , Figura 47, nota-se que a curva de polarização da liga com 24h de imersão, apresenta forte semelhança com a curva do Ni puro com 0min de imersão, Figura 40; a semelhança ocorre a partir do E_{corr} , até a i_{crit} , ou seja, o trecho ativo. Assim, esse comportamento sugere influência desse elemento na medida em que o tempo de exposição aumenta.

Figura 45. Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga UNS N07090 em 1M H_2SO_4 para 0min e 24h de imersão.

Figura 46. Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga UNS N07090 em 2M H_2SO_4 para 0min e 24h de imersão.

Figura 47. Curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga UNS N07090 em 3M H_2SO_4 para 0min e após 24h de imersão.

Figura 48. Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga UNS N07090 em 4M H₂SO₄ para 0min e 24h de imersão.

	E _{corr}	R² para Tafel	β _c	i _{corr} - Tafel	R² para Rp	Rp	i _{crit}	E _{crit}	i ₂	E ₂	i ₃	E ₃	i ₄	E ₄	i _{pass}
	mV, ECS		mV/dec	A/cm²		ohm.cm²	A/cm²	mV, ECS	A/cm²	mV, ECS	A/cm²	mV, ECS	A/cm²	mV, ECS	A/cm²
1M	-367	0,9968	-105	3,20E-05	0,9986	1255	0,000029	-321	1,50E-05	-119	1,66E-05	-31	8,9E-06	738	3,10E-06
	-321	0,9985	-112	9,10E-06	0,9917	3106	0,000006	-297	1,40E-05	14	-	-	6,3E-06	743	3,00E-06
	-326	0,9987	-118	1,00E-05	0,9993	2176	0,000013	-286	9,90E-06	10	9,90E-06	7	6,6E-06	743	2,60E-06
24h	-350	0,9997	-143	6,20E-06	0,9844	3347	0,000018	-291	2,20E-05	-44	-	-	6,9E-06	732	8,90E-06
	-279	0,9994	-122	4,80E-06	0,9983	7235	0,000042	-164	6,90E-05	-56	-	-	0,000015	758	5,10E-06
Média	-329		-120	1,24E-05		3423,8	2,16E-05	-272	2,60E-05	-39	1,33E-05	-12	8,74E-06	742,8	4,54E-06
Desvio padrão	33		14	1,11E-05		2285,434	1,42E-05	62	2,44E-05	55	7,63E-06	15	3,64E-06	9,628084	2,62E-06
Taxa de corrosão (mm/ano) 0,13±0,12															
2M	-315	0,9976	-118	5,00E-05	0,9997	647	5,20E-05	-260	2,90E-04	-57	-	-	0,000049	784	4,10E-05
	-327	0,9999	-122	7,00E-05	0,9983	460	1,90E-04	-254	6,00E-04	-137	2,30E-04	-55	0,000073	806	4,50E-05
	-371	0,9999	-104	6,50E-06	0,991	2608	5,10E-05	-282	7,80E-05	-190	6,50E-05	-87	0,000023	743	8,80E-06
24h	-359	0,9994	-116	2,10E-05	0,9986	1229	4,10E-05	-309	5,80E-05	-183	4,80E-05	-89	0,000026	746	7,70E-06
	-350	1	-104	8,20E-06	0,9890	2035	4,20E-05	-287	8,50E-05	-183	6,10E-05	-68	0,000027	759	1,10E-05
Média	-344		-113	3,11E-05		1396	7,52E-05	-278	2,22E-04	-150	1,01E-04	-75	3,96E-05	768	2,27E-05
Desvio padrão	23		8	2,78E-05		914	6,44E-05	22	2,31E-04	56	8,73E-05	36	2,13E-05	27	1,86E-05
Taxa de corrosão (mm/ano) 0,33±0,30															
3M	-312	0,9986	-103	2,10E-04	0,9934	870	1,40E-02	-161	1,80E-04	-10	2,60E-05	476	5,80E-05	819	2,10E-05
	-325	0,9999	-103	3,20E-05	0,9925	638	4,20E-03	-160	9,70E-04	-61	5,40E-05	460	7,30E-05	786	5,30E-05
	-372	0,9999	-109	6,10E-06	0,9862	3080	2,80E-05	-306	3,10E-05	-91	-	-	1,80E-05	745	6,70E-06
24h	-367	0,9998	-102	1,20E-05	0,9909	1107	7,00E-04	-204	-	-	5,70E-06	490	2,20E-05	778	5,60E-06
	-307	0,9997	-101	6,20E-06	0,9885	2804	6,90E-04	-131	5,70E-05	-26	-	-	8,60E-06	759	6,70E-06
Média	-337		-104	5,33E-05		1700	3,92E-03	-192	3,10E-04	-47	2,86E-05	475	3,59E-05	777	<

7. DISCUSSÃO

Com o objetivo de discutir os resultados de forma mais clara, o item “7. Discussão” está organizado em três grandes blocos:

7.1.) Comparação entre a resistência à corrosão em ácido sulfúrico da liga UNS N07090 e seus elementos puros.

7.2.) Efeito do íon sulfato sobre os parâmetros eletroquímicos da liga UNS N07090.

7.3.) Efeito do tempo de imersão sobre a resistência à corrosão da liga UNS N07090.

7.1.) Comparação entre a resistência à corrosão da liga UNS N07090 e seus elementos puros

Inicialmente foi realizada uma avaliação na qual foi comparada, através das curvas de polarização potenciodinâmica, o desempenho eletroquímico da liga UNS N07090 com 4 elementos de sua composição: Ni, Co, Cr e Al. A Figura 49, mostra que o trecho passivo da liga UNS N07090 se aproxima do trecho passivo do elemento Cr; por sua vez, os máximos de densidade de corrente observados devem estar relacionados com as densidades de corrente elevadas encontradas para os elementos Ni, Co e Al.

Para analisar as influências de cada elemento foi construída uma curva resultante, através da soma das densidades de corrente de cada um dos 4 elementos. Esta soma foi ponderada, utilizando como fator de proporcionalidade a fração molar dos elementos. A Figura 50 apresenta a curva da liga UNS N07090 e a curva soma dos elementos comercialmente puros para 1M H₂SO₄.

Figura 49. Curvas de polarização potenciodinâmica da liga UNS N07090 e dos elementos puros Ni, Co, Cr e Al em 1M H₂SO₄.

Nota-se que a curva obtida com a soma ponderada não reproduz o resultado experimental obtido para a liga (Figura 50). A curva soma apresentou densidade de corrente limite, na região onde ocorre a passivação da liga. Esse resultado errôneo da curva soma pode ser explicado pelo comportamento individual dos elementos Co e Al, os quais apresentam densidade de corrente limite, na região de passividade da liga.

Essa avaliação conduziu à hipótese de que o efeito do Cr sobre a resistência à corrosão da liga é mais forte do que simplesmente sua fração molar indicaria e, que seria suficiente para impedir o efeito danoso dos elementos Co e Al. Com este pensamento foi feita a tentativa de incrementar o efeito do Cr alterando a soma ponderada das densidades de corrente: foi aumentada a participação do Cr e reduzida a participação do Co, porque este é o elemento com as maiores densidades de corrente. Esta tentativa continuou não sendo eficaz, uma vez que as densidades de corrente da curva soma se mantiveram mais elevadas que as da liga.

Figura 50. Curva de polarização da liga UNS N07090 (i UNS N07090) e curva da soma ponderada dos elementos puros Ni, Co, Cr e Al (i TOTAL) para 1M H₂SO₄.

No entanto, é fato que a liga UNS N07090 torna-se passiva acima de aproximadamente 200 mV,ECS. Os elementos puros que se passivam são Ni, Cr e Ti, este último não pôde ser examinado na presente pesquisa, pois não foi possível adquirir amostras. Por isso, recorreu-se a informações da literatura (SANDVIK STEEL CORROSION HANDBOOK, 1994, p.59-60), na qual se encontram dados sobre a resistência à corrosão do Ti puro em soluções de H₂SO₄, em diferentes concentrações e temperaturas. A Figura 51 apresenta as curvas de isocorrosão de 0,1 mm/ano, para o Ti e outros materiais metálicos em H₂SO₄. Pode-se observar que o Ti é resistente à corrosão nas concentrações até 10% H₂SO₄ e temperaturas de 20°C ou pouco maiores. No presente trabalho, as porcentagens em massa dos eletrólitos variaram de 9,7% (1M) a 34,2% (4M) H₂SO₄. Através da Figura 51 nota-se que o Ti apresenta resistência à corrosão até concentrações de 10% H₂SO₄, mas, para

concentrações maiores, a corrosão esperada é superior a 0,1 mm/ano. SANDVIK STEEL CORROSION HANDBOOK, 1994, p.59-60 dá outras informações sobre a resistência à corrosão do Ti: para concentrações maiores do que 20% H_2SO_4 a corrosão do Ti atinge 1 mm/ano, ou seja, se o Ti está favorecendo a resistência à corrosão da liga UNS N07090, isso é verdadeiro apenas para 1M H_2SO_4 , volta-se, portanto, a hipótese de que o Cr é o elemento passivador da liga. É claro que se deve lembrar que o teor de Ti em solução sólida, que contribui para a resistência à corrosão, é menor do que o teor de sua composição química (2,34% Ti), devido à precipitação de γ' .

Figura 51. Gráfico de isocorrosão para 0,1mm/ano para aços inoxidáveis duplex, titânio e aço carbono em H_2SO_4 puro. A linha tracejada corresponde à ebulição do H_2SO_4 (SANDVIK STEEL CORROSION HANDBOOK, 1994, p. 59-60).

Por fim, a simples soma das curvas individuais não foi capaz de explicar o trecho passivo da liga UNS N07090. Pode-se, assim, concluir que os elementos Ni e Cr e, eventualmente, Ti são os que mais contribuem para a

passivação da liga. Na Figura 52, que apresenta apenas as curvas de polarização potenciodinâmica da liga e dos elementos Ni e Cr em 1M, é possível observar as semelhanças entre o trecho passivo da liga e dos elementos Ni e Cr. No entanto, talvez a passivação da liga seja dependente da dissolução dos respectivos íons metálicos, com aumento de sua concentração na superfície, podendo este aumento levar à passivação da liga, devido à ampliação do campo passivo em seus respectivos diagramas de Pourbaix.

Figura 52. Curvas de polarização potenciodinâmica da liga UNS N07090 e dos elementos puros Ni e Cr em 1M H_2SO_4 .

Por outro lado, examinando-se as curvas individuais é possível compreender a forma da curva da liga UNS N07090 quanto às densidades de corrente crítica e outros máximos observados, além das correntes na região de alto potencial (maior que 900 mV,ECS). Conforme pode ser visto na Figura 49, os máximos de corrente da liga ocorrem abaixo do E_{corr} do Cr, portanto, os 2 máximos de densidade de corrente encontrados na liga, estão sendo afetados pela reação de redução do hidrogênio sobre o Cr. A curva anódica da liga UNS N07090 apresenta dois máximos de densidade de corrente anódica e a curva

catódica do hidrogênio sobre o Cr passa exatamente entre esses dois máximos. A reação de hidrogênio é a única com sentido contrário, pois todos os outros elementos estão em suas regiões anódicas. Portanto, a reação de hidrogênio catódica sobre o Cr causa a diminuição da densidade de corrente.

Outro aspecto que pode ser observado a partir da Figura 49 é que o Ni e o Cr deixam a zona de passividade praticamente no mesmo potencial, aproximadamente 1020mV,ECS para o Ni e 919mV,ECS para o Cr, região na qual ocorre formação de O_2 (o potencial de equilíbrio para reação de oxigênio pode ler lido nos diagramas de Pourbaix apresentados anteriormente, na linha tracejada “b”, para pH zero – concentração 1M de H_2SO_4 , lê-se 1200mV,EH, que convertido para ECS resulta em 958mV,ECS). Isso explica a razão da liga UNS N07090 também ter o mesmo comportamento do Ni e Cr nessa região de potenciais, gerando curvas praticamente coincidentes.

Por sua vez, a região de alto potencial para o Co apresenta uma redução de corrente, que se inicia justamente no potencial de reação de O_2 : aproximadamente 780mV,ECS (1022mV,EH). Apesar desse potencial ser cerca de 180mV menor do que o potencial de equilíbrio do O_2 , pode-se esperar que a diminuição da densidade de corrente observada a partir daí para o Co se deve justamente à formação de oxigênio na mesma superfície. Devido à elevada densidade de corrente do Co, há uma elevada concentração de íons de Co que reagem prontamente com o oxigênio produzido. Isso leva à formação de óxidos e ou hidróxidos sólidos de Co (indicados pelo diagrama de Pourbaix – Figura 25). De fato, ao serem atingidos esses potenciais, foi possível observar, durante os ensaios, o desprendimento de produtos de corrosão da superfície do Co, conforme mostrou a sequência de fotos da Figura 42. A formação desses óxidos/hidróxidos é a razão da diminuição da densidade de corrente na região de alto potencial do Co, devido a um efeito (fraco) protetor. Vale mencionar que para potenciais ainda mais elevados (acima de 1500mV,ECS), prevalece a reação de O_2 , facilmente perceptível na curva de polarização (Figura 49). Além desse efeito sobre o próprio Co, a formação desses produtos pode explicar a diminuição de densidade de

corrente que ocorre para a liga UNS N07090, nesses mesmos potenciais, particularmente para a concentração de 4M H_2SO_4 , como é observado na Figura 36.

O esperado para o Al é que ao se atingir o potencial de equilíbrio de oxigênio, a densidade de corrente aumentasse progressivamente devido à reação anódica do oxigênio. No entanto, no caso do Al isso não foi observado. A densidade de corrente assumiu valor de i_L (constante) por toda faixa de potencial. Isso pode ser explicado pela formação de uma camada de óxidos de Al, que por um lado não se desprendem mas também não protegem o metal como uma película passiva. E o impedimento da reação anódica do oxigênio provavelmente é devido a um caráter não condutor desta camada de óxidos.

Passou-se então a examinar os parâmetros obtidos pela análise eletroquímica realizada: i_{corr} , i_{crit} e i_{pass} (Tabela 11, Tabela 12, Tabela 13 e Tabela 14). A Figura 53 apresenta os valores de i_{corr} (obtidos pelo método de extrapolação de Tafel) da liga e dos elementos Ni, Co, Cr e Al em função da concentração de H_2SO_4 . Nota-se que o Cr apresenta valores bastante baixos de i_{corr} para todas as concentrações de ácido estudadas e que o Co e o Al apresentam o comportamento oposto: valores de corrente sempre elevados. A i_{corr} da liga UNS N07090 apresenta valores intermediários, mais próximos aos valores encontrados para o Ni puro, sendo que tanto para a liga como para o Ni, pode-se observar uma tendência de aumento de i_{corr} com o aumento da concentração de H_2SO_4 , o que pode ser explicado pelo aumento do potencial de equilíbrio da reação de hidrogênio, que coloca a curva catódica numa posição de mais altos potenciais e, conseqüentemente, cruza a curva anódica em maiores densidades de corrente.

Deve-se lembrar de que a i_{corr} está sendo determinada pelos elementos Ni, Co e Al. No E_{corr} da liga (-312mV,ECS/-70mV,H a -233mV,ECS/+9mV,H), conforme o diagrama de Pourbaix (Figura 24), o Cr está na região ativa, gerando íons, no entanto, o aumento da concentração de íons de Cr leva a ampliação do campo de passividade do Cr. Essa passivação do Cr reduz a sua

velocidade de corrosão, o que também contribui para redução da velocidade de corrosão da liga.

Figura 53. Valores de i_{corr} para a liga UNS N07090 e para os elementos Ni, Co, Cr e Al em função da concentração de H₂SO₄.

Em seguida foi plotada a i_{crit} da liga e dos elementos puros em função da concentração de H₂SO₄, conforme mostra a Figura 54. Vale lembrar que os valores plotados para o Co e Al correspondem a uma i_L e o Cr não aparece no gráfico, pois apresenta sempre, para as condições ensaiadas, comportamento passivo. Os maiores valores de densidade de corrente (i_L) foram novamente encontrados para o Co e Al, seguidos dos valores de i_{crit} encontrados para o Ni. No entanto, a liga UNS N07090 apresentou valores de i_{crit} bem mais baixos do que estes três elementos. Os valores de i_{crit} obtidos respectivamente para 1M, 2M, 3M e 4M foram: $2,56 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, $5,03 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, $5,50 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ e $1,61 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$. Esta tendência era esperada conforme literatura sobre o comportamento eletroquímico de ligas de níquel em meio ácido, pois Singh (SINGH, 2004) apresentou em seu trabalho comportamento análogo (Figura 16).

Como no caso discutido para i_{corr} , seria esperado que a i_{crit} ocorresse em valor intermediário aos valores obtidos para o Ni, Co e o Al. Esse comportamento diferenciado pode ser explicado por duas hipóteses.

Primeiramente, observa-se na Figura 49 que o E_{corr} do Cr é superior ao da liga. Conforme explicado anteriormente o Cr apresenta um dos mais baixos potenciais de equilíbrio em meio ácido, mas é capaz de apresentar passivação devido à ampliação da região passiva. Assim, na região da i_{crit} da liga tem-se a curva catódica do hidrogênio sobre o Cr. Como a curva de polarização da liga é a soma de todas as reações, a reação catódica do hidrogênio, ocorre com sinal oposto à reação anódica do Ni, Co e Al. Isso diminui a corrente total encontrada para a liga, e pode justificar os valores mais baixos de i_{crit} encontrados.

Outra possibilidade para explicar o baixo valor da i_{crit} da liga é a afinidade que os elementos Ni, Cr, Al e Ti apresentam com o íon OH^- . O $\text{Ni}(\text{OH})_2$, por exemplo, que é um composto intermediário necessário para a formação da película passiva da liga, possui constante de equilíbrio de formação (K) $10^{4,97}$. Quanto maior a constante termodinâmica de um composto, mais estável ele é. Em comparação, o NiSO_4 possui K igual a $10^{2,4}$, o que indica que o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ é mais estável que o NiSO_4 (DEAN, 1992). Ou seja, em presença de OH^- e SO_4^{2-} , levando-se em conta a estabilidade termodinâmica, o Ni pode apresentar passivação. A Tabela 17 apresenta as constantes de formação ($\log K$) para o $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{Ti}(\text{OH})_3$. Pode-se observar que estes hidróxidos possuem elevados valores de K, o que indica boa estabilidade termodinâmica e conduz à expectativa de que ocorra formação de película passiva formada pelos respectivos hidróxidos.

Esta segunda hipótese parece ser a mais fundamentada, pois os elementos Ti, Cr e Al, que são os mais fortes formadores de hidróxidos, apresentam, segundo seus diagramas de Pourbaix (Figura 26, Figura 24 e Figura 27) formação de seus respectivos íons nos potenciais de suas densidades de corrente crítica. Devido a forte afinidade destes íons com o íon

OH^- , pode-se esperar um efeito protetor destes complexos, que vem a diminuir a i_{crit} da liga.

Tabela 17. Constantes de formação de complexos metálicos (K) (DEAN, 1992).

Elemento	$\log K$
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	4,97
$\text{Al}(\text{OH})_3$	9,27
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	10,1
$\text{Ti}(\text{OH})_3$	12,71

Figura 54. Valores de i_{crit} para a liga UNS N07090 e para os elementos Ni, Co e Al em função da concentração de H_2SO_4 . O Cr não apresenta i_{crit} .

Foram então plotados os valores de i_{pass} para a liga e para os elementos puros, conforme mostra a Figura 55. O Al não foi plotado, uma vez que não apresenta i_{pass} (Figura 44). Novamente é interessante observar os elevados valores encontrados para o Co, que nem podem ser chamados de i_{pass} . Já o Cr apresenta, exceto para 3M H_2SO_4 , os menores valores de i_{pass} , sendo que nesta concentração o que se encontra, é um valor de i_{pass} bastante baixo para a liga UNS N07090, alcançando os baixos valores encontrados para o Cr.

Observa-se também uma tendência de aumento da i_{pass} da liga e do Ni em função do aumento da concentração de H_2SO_4 .

Figura 55. Valores de i_{pass} para a liga UNS N07090 e para os elementos Ni, Co e Cr em função da concentração de H_2SO_4 .

Examinando-se as i_{pass} para a liga UNS N07090 têm-se os seguintes valores médios obtidos, respectivamente, para 1M, 2M, 3M e 4M: $4,72 \cdot 10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2$; $7,70 \cdot 10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2$; $4,86 \cdot 10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2$ e $1,28 \cdot 10^{-5} \text{A}/\text{cm}^2$.

Para discutir o aumento da i_{pass} é interessante retomar o mecanismo de dissolução do Ni proposto por Sato e Okamoto (SATO E OKAMOTO, 1964), apresentado anteriormente neste trabalho. A Figura 18 apresenta as 3 etapas que envolvem a passagem do Ni metálico para Ni^{2+} , sendo que se pode notar a necessidade da presença do íon OH^- , para que esta reação progrida. No caso de uma solução na qual se aumenta a concentração de H_2SO_4 , ocorre uma substituição dos íons H^+ e OH^- originados da água, por íons H^+ e SO_4^{2-} originados pela ionização do ácido. Com menor presença de OH^- , ocorre uma desaceleração da reação 1, ($\text{Ni} + \text{OH}^- \rightarrow \text{NiOH}_{(\text{ads})} + \text{e}$) consequentemente também da reação global $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$. A maior presença de SO_4^{2-} provavelmente tem efeito semelhante ao do S, apresentado anteriormente

neste trabalho (Figura 19 e Figura 20), ou seja, a adsorção de SO_4^{2-} sobre a superfície do Ni inibindo a formação da película passiva.

Conforme apresentado no capítulo Resultados, foram obtidos os valores de R_p para a liga e para os elementos puros (Tabela 11 a Tabela 15), e que estão plotados na Figura 56.

Em coerência com os baixos valores de i_{corr} obtidos para o Cr puro (Figura 49), encontra-se para este elemento os maiores valores de R_p . Valores estes tão elevados, que se fez necessário visualizar o gráfico de R_p em escala logarítmica, caso contrário não seria possível visualizar os valores de R_p para os demais elementos. Mantendo também coerência com os valores elevados de i_{corr} encontrados para o Co e o Al, observam-se, para estes elementos, os menores valores de R_p .

Primeiramente, nota-se a coerência entre os dois métodos de avaliação da resistência à corrosão destes materiais: determinação de i_{corr} através da extrapolação do trecho de Tafel e polarização linear (R_p). Devido à coerência entre os métodos, a discussão dos valores obtidos leva à discussão já apresentada para os valores de i_{corr} .

Figura 56. Valores de R_p da liga UNS N07090 e dos elementos Ni, Co e Cr em função da concentração de H_2SO_4 .

Finalmente foram plotados os valores de β_c encontrados para a liga e para os elementos puros em cada condição ensaiada, conforme mostra a Figura 57. Nota-se grande variação nos valores obtidos para o Ni e o Co, diferentemente da liga UNS N07090, do Cr e do Al, que apresentam valores de β_c praticamente constantes com a concentração de H_2SO_4 e muito próximos entre si. Este comportamento observado para a liga, para o Cr e o Al sugere que o mecanismo de corrosão destes materiais é o mesmo, independente da concentração de H_2SO_4 . De fato, a reação de hidrogênio sobre o Cr, ocorre na verdade, sobre a película passiva do Cr, que é composta por óxidos e/ou hidróxidos de Cr. Conforme já discutido, há indícios de que o Cr presente na liga UNS N07090 leva à sua passivação. A Figura 23 apresenta o mecanismo de passivação de ligas de Ni contendo Cr, em presença de compostos de S e, nota-se aí, que a camada mais externa é composta por óxidos e/ou hidróxidos de Cr e Ni. Sendo assim, a reação de hidrogênio sobre a liga UNS N07090 ocorre, como no caso do Cr, sobre uma superfície que tem a mesma constituição, o que justifica o mesmo mecanismo atuante para a liga UNS N07090 e para o Cr e, conseqüentemente, o mesmo β_c , que é o parâmetro que representa o mecanismo de uma reação catódica.

No entanto, apesar dos valores do declive catódico da liga e do Cr estarem próximos, nota-se pela Tabela 11 e pela Tabela 14, que há uma tendência de aumento do β_c com o aumento do pH (diminuição da concentração de H_2SO_4), e que os menores pH, apresentam valores próximos de (em módulo) 118mV/dec, que é o declive para a reação de hidrogênio, elementar, envolvendo 1 elétron. O aumento do declive (em módulo) observado para 1M e 2M H_2SO_4 , nos dois casos (liga e Cr) pode ser entendido pela participação de reações com o íon SO_4^{2-} (assunto que está discutido mais adiante). Os declives catódicos para o Ni e Co apresentaram, sempre, valores (em módulo) maiores do que os esperados para a reação de hidrogênio, e não apresentaram um comportamento claro de dependência com o pH; novamente, isso está discutido mais adiante, através do efeito das reações de SO_4^{2-} .

Estas avaliações demonstram que o Cr pode explicar a elevada resistência à corrosão da liga UNS N07090 devido à sua contribuição no mecanismo de corrosão, o qual envolve a reação de hidrogênio.

Figura 57. Valores de β_c da liga UNS N07090 e dos elementos Ni, Co, Cr e Al em função da concentração de H_2SO_4 .

7.2.) Efeito do íon sulfato sobre os parâmetros eletroquímicos da liga UNS N07090

Observando-se os valores médios de E_{corr} da liga UNS N07090, nota-se uma redução gradual à medida que a concentração de H_2SO_4 aumenta (diminuição do pH): -233mV,ECS (9mV,EH) em 1M; -263mV,ECS (-21mV,EH) em 2M; -265mV,ECS (-23mV,EH) e -312mV,ECS (-70mV,EH) em 4M. Estes valores, medidos para o eletrodo de calomelano como referência, foram convertidos para o eletrodo de hidrogênio (+242mV) e os valores foram plotados em função do pH na Figura 58, na qual fica apresentado o aumento

do E_{corr} em função do aumento do pH. Observando-se os valores extremos, nas concentrações 4M e 1M, pode-se medir um aumento de 80mV.

Figura 58. Potencial de corrosão E_{corr} (mV,EH) da liga UNS N07090 em função do pH das soluções de H_2SO_4 obtido através de curvas de polarização de 0min de imersão (Figura 36).

Para compreender o comportamento eletroquímico da liga UNS N07090 em H_2SO_4 foram consultadas todas as possíveis reações eletroquímicas envolvendo S no Diagrama de Pourbaix. As reações, seguindo a numeração utilizada por Pourbaix, estão apresentadas na Tabela 18 (POURBAIX,1974). Pourbaix (POURBAIX, 1974) apresenta também as equações de equilíbrio (Equação de Nernst) para cada reação. Tais equações foram utilizadas para a construção do Diagrama de Pourbaix apresentado na Figura 59 (também estão apresentadas as linhas de equilíbrio para as reações de hidrogênio e oxigênio). Nota-se que há muitas reações relativamente próximas e dentro do campo de estabilidade da água que podem contribuir com o processo catódico da corrosão da liga. Com o objetivo de reduzir a complexidade da análise, foram selecionadas apenas as reações envolvendo SO_4^{2-} , sendo construído outro diagrama que está apresentado na Figura 60; nessa figura também estão indicados os E_{corr} médios da liga UNS N07090 em função do pH.

Tabela 18. Reações eletroquímicas para o sistema S-H₂O, a 25°C (POURBAIX, 1974). As equações 21, 22 e 23 estão apresentadas também na Figura 60.

Numeração	Reação
17	$2\text{HS}^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}$
19	$\text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}$
20	$\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_4^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}$
21	$\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}$
22	$\text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e}$
23	$\text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}$
27	$2\text{S}_5^{2-} + 15\text{H}_2\text{O} = 5\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 30\text{H}^+ + 24\text{e}$
29	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{HSO}_3^{1-} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$
30	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}$
31	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 6\text{e}$
32	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{HSO}_3^{1-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}$
36	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$
37	$2\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$
38	$2\text{HSO}_3^{1-} = \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$
40	$2\text{HSO}_4^{1-} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$
41	$2\text{SO}_4^{2-} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}$

Figura 59. Diagrama de Pourbaix para o sistema S-H₂O a 25°C (POURBAIX, 1974).

A Figura 60 permite visualizar quais são as reações catódicas que determinam o E_{corr} para a liga UNS N07090 em H₂SO₄. As reações cujos potenciais de equilíbrio são superiores ao E_{corr} são reações catódicas que participam do processo. Assim, nota-se que para os valores de pH mais baixos (-0,55 a -0,10), o sistema apresenta a reação catódica de hidrogênio e as reações catódicas envolvendo SO₄²⁻ [reações 21, 22, 23 (Figura 60) e 41 (Figura 59)], além da reação de oxigênio. É, portanto, interessante notar que, para pH de 0,22, o potencial de corrosão não tem a contribuição da reação catódica de hidrogênio (Figura 60).

Figura 60. Diagrama de Pourbaix para o sistema S-H₂O a 25°C na região de baixos valores de pH (POURBAIX, 1974). Estão plotados os E_{corr} (0min de imersão) da liga UNS N07090 para as concentrações de H₂SO₄ ensaiadas.

Por sua vez, as reações catódicas com SO_4^{2-} tem como produtos S^{2-} , HS^- e H_2S (respectivamente, reações 23, 22 e 21) que são espécies relativamente instáveis, como pode ser observado através dos valores de potencial químico padrão, apresentados na Tabela 19. Teoricamente, espera-se uma contribuição no processo catódico também da reação 41 (Figura 59). Essa reação produz SO_4^{2-} a partir de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, que segundo os potenciais químicos padrão (Tabela 19) é mais estável do que as demais espécies. Portanto, havendo $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ será produzido SO_4^{2-} , com consumo de 2e (dois elétrons).

A reação 23 é a responsável por formar o íon S^{2-} . Este, apesar de apresentar elevado potencial químico e, com isso, uma menor tendência de formação, tem o efeito de adsorver sobre a superfície da liga sustentando a corrosão conforme mencionado anteriormente.

Tabela 19 – Potenciais químicos padrão (cal) (POURBAIX, 1974).

Espécie	Potencial químico padrão (cal)
S^{2-}	21958
HS^-	3010
SO_4^{2-}	-177340
$S_2O_8^{2-}$	-262000

Conforme mencionado anteriormente, o aumento do pH aumentou o módulo do declive catódico de Tafel da liga UNS N07090 e do Cr (Tabela 11 e e Tabela 14). Com o entendimento da participação das reações catódicas com SO_4^{2-} , além da reação de hidrogênio, pode-se inferir que essa dependência do declive catódico com o pH está relacionada com a intensidade e tipos de reações atuantes em cada caso. O aumento do pH fez com que a participação da reação de hidrogênio fosse minimizada (Figura 60), inclusive até com sua exclusão completa para o caso do pH de 0,22. Ou seja, com o aumento do pH, a corrosão da liga UNS N07090 passou a depender cada vez mais das reações catódicas de SO_4^{2-} . Conforme visto, tais reações envolvem 2e (reação 41) e 8e (reações 21, 22 e 23). Devido ao número elevado de elétrons, nessas últimas reações, o mecanismo não é o de reação elementar. Portanto, haverá modificação do declive de Tafel catódico, que será dependente de reações elementares que constituem o mecanismo da reação global considerada.

Quanto ao parâmetro β_c , resta comentar os valores obtidos para o Ni e Co puros (Tabela 12 e Tabela 13). Os valores dos declives catódicos, para esses dois elementos puros, sempre se apresentaram (em módulo) superiores aos obtidos para a liga UNS N07090 e para o Cr, sendo distantes do valor

esperado para a reação de hidrogênio (-118mV/dec). Novamente, aqui, lança-se mão do efeito do íon SO_4^{2-} sobre o mecanismo de corrosão. Os E_{corr} do Ni e Co sempre estiveram abaixo dos valores da liga UNS N07090 e do Cr (Figura 61). Isso se deve aos baixos potenciais de equilíbrio para a oxidação desses elementos (Figura 21 e Figura 25). Dessa forma, as reações catódicas que participam do processo são a reação de hidrogênio e as reações com SO_4^{2-} (reações 21, 22, 23 e 41). Isso torna o processo complexo com várias reações não-elementares e, conseqüentemente, dá origem a valores de β_c que não podem ser explicados simplesmente pela reação de hidrogênio.

Vale ainda lembrar que os eletrólitos utilizados eram naturalmente aerados, isto é, apresentam O_2 em solução, o qual apresenta reação catódica com i_L e que, em princípio, deve contribuir nos valores de β_c . No entanto, Kaskiala (KASKIALA, 2002) determinou a solubilidade de oxigênio em H_2SO_4 , encontrando que a 25°C a solubilidade de O_2 em 1M H_2SO_4 vale $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, sendo que o aumento da concentração de ácido diminui esta solubilidade. Nota-se então que o teor de O_2 dissolvido em H_2SO_4 é relativamente baixo, o que gera uma i_L igualmente baixa, permitindo descartar a reação catódica de O_2 na presente análise.

As curvas de polarização do Ni comercialmente puro, em diferentes concentrações de H_2SO_4 , caracterizam-se por apresentar vários máximos de densidade de corrente anódica (Figura 40). Presume-se que tais máximos de densidade de corrente sejam originários da ocorrência das diferentes reações com SO_4^{2-} . Cada vez que o potencial de equilíbrio de uma dessas reações é ultrapassado, tem-se a inversão de uma dessas reações, o que leva ao aumento da densidade de corrente anódica, com formação de SO_4^{2-} . Por outro lado, o aumento da densidade de corrente devido à formação de SO_4^{2-} compete com a formação de hidróxido de níquel, levando às variações de densidade de corrente observadas, até que em determinado potencial, a formação de hidróxido de níquel prevalece sobre a formação de SO_4^{2-} , passivando o Ni.

Figura 61. E_{corr} (mV,ECS) para a liga UNS N07090 e para os elementos puros Ni, Co e Cr em função da concentração de H_2SO_4 .

7.3.) Efeito do tempo de imersão sobre a resistência à corrosão da liga UNS N07090

O efeito do tempo de imersão sobre o comportamento eletroquímico da liga foi investigado através do levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica após 24 horas de imersão nas 4 concentrações anteriormente mencionadas: 1M, 2M, 3M e 4M H_2SO_4 . Como observado nas curvas apresentadas na Figura 45, Figura 46, Figura 47 e Figura 48, há uma tendência de aumento das densidades de corrente após 24h de imersão. Com o objetivo de analisar em detalhes este comportamento, foram estudadas as densidades de corrente de corrosão, crítica e passiva individualmente. Inicialmente, na Figura 62, foram plotados os valores de i_{corr} obtidos para a liga UNS N07090 após 24h de imersão (Tabela 16) juntamente com os valores obtidos após 0min de imersão (Tabela 11). Pode-se notar que após 24h de imersão o i_{corr} se mantém na mesma ordem de grandeza de $10^{-5} A/cm^2$ para

todas as concentrações ensaiadas, indicando que a velocidade de corrosão da liga sofre pouca ou nenhuma alteração com o tempo de imersão.

Figura 62. i_{corr} da a liga UNS N07090 com 0min e 24h de imersão para todas as concentrações de H_2SO_4 ensaiadas.

Em seguida foram plotados os valores de i_{crit} e i_{pass} obtidos para a liga após 0min (Tabela 11) e 24h de imersão (Tabela 16). Os valores da i_{crit} estão plotados na Figura 63 e os da i_{pass} na Figura 64. Nota-se que os dois parâmetros apresentam tendência de aumento com o tempo de imersão, sendo que a i_{crit} para 3M chega a patamares de 10^{-3} A/cm². A i_{pass} , com exceção da concentração de 1M, sai da ordem de 10^{-6} A/cm² (0min de imersão) para 10^{-5} A/cm² (24h de imersão). Tanto a i_{crit} quanto a i_{pass} aumentam com maior tempo de imersão provavelmente devido à maior adsorção de SO_4^{2-} , que impede a passivação da liga pelos mecanismos já descritos (Figura 19 e Figura 20), prejudicando a formação e crescimento da película passiva.

Figura 63. i_{crit} da a liga UNS N07090 com 0min e 24h de imersão para todas as concentrações de H_2SO_4 ensaiadas.

Figura 64. i_{pass} da a liga UNS N07090 com 0min e 24h de imersão para todas as concentrações de H_2SO_4 ensaiadas.

Na Figura 65 foram plotadas as curvas levantadas após 24h de imersão em H_2SO_4 , juntamente com as curvas levantadas imediatamente após a imersão. Comparando-se as curvas e os pontos de leitura dos picos de

densidade de corrente (Figura 37), pode-se notar que, com 24h de imersão, nos potenciais próximos ao E_{crit} , destaca-se, além do i_2 , muitas vezes um i_3 . Com 0min de imersão, o i_3 se destacava em potenciais mais elevados, em torno de 450mV,ECS (Figura 36) e se apresentava como um pico mais discreto. Já o i_4 se manteve na mesma faixa de potencial de 800mV,ECS, mas se apresenta com maior destaque nas curvas levantadas após 24h de imersão (Figura 65). Este fato pode ser explicado novamente pelo fato do maior tempo de imersão favorecer a adsorção do íon SO_4^{2-} e assim permitir maior participação das reações envolvendo o íon.

Figura 65. Curvas de polarização potenciodinâmica da liga UNS N07090 levantadas após 0min e 24h de imersão em diferentes concentrações de H_2SO_4 .

Foram plotados os valores de E_{corr} da liga UNS N07090 para 0min e 24h de imersão. Conforme se pode observar na Figura 66, o E_{corr} sofre redução para todas as concentrações ensaiadas. É uma redução que se acentua à medida que aumenta o pH da solução, ou seja, cai a concentração de H_2SO_4 .

Com 1M a redução do E_{corr} é de 96mV,ECS, com 2M é de 81mV,ECS, com 3M é de 72mV,ECS e com 4M, 24mV,ECS. É notável ainda que, com o aumento do tempo de imersão, os E_{corr} partem de valores distintos e se aproximam do mesmo valor para 24h (aproximadamente -330mV,ECS). Esta redução pode ser devida à formação de produtos de corrosão que alteram a curva anódica ou catódica da liga. E, os valores semelhantes do E_{corr} , para 24h de imersão, entre as diferentes concentrações de ácido, indicam que a camada de produtos de corrosão na superfície da liga é de mesma natureza, sendo o papel do aumento da concentração de ácido apenas o de alterar a cinética das reações.

Figura 66. E_{corr} da a liga UNS N07090 com 0min e 24h de imersão para todas as concentrações de H_2SO_4 ensaiadas.

Os declives catódicos β_c foram plotados para as 4 concentrações ensaiadas na Figura 67, com 0min e 24h de imersão. Pode-se observar diminuição do módulo do β_c para todas as concentrações com o aumento do tempo de imersão. Para 1M, o β_c inicial era, em módulo, 141mV/dec e após 24h de imersão passou a ser, em módulo, 120mV/dec, valor mais próximo ao β_c da reação de H_2 que é de, em módulo, 118mV/dec. Ou seja, à medida que a liga fica imersa e ocorre consumo dos íons sulfato, o processo de corrosão

da liga fica mais dependente da reação de H_2 . Foram plotados na Figura 68 os valores de E_{corr} da liga após 24h de imersão no mesmo detalhe do diagrama de Pourbaix apresentado na Figura 60 para 0min de imersão. Pode-se observar que com 24h de imersão o E_{corr} da liga sofre redução ficando abaixo do potencial da reação do H_2 . Assim, tanto o valor de β_c como E_{corr} mostram que para 1M, o processo de corrosão se inicia sem a participação da reação de hidrogênio e, ao longo do tempo, até 24h, devido à diminuição do E_{corr} , a reação de hidrogênio começa a contribuir para a corrosão da liga UNS N07090. A diminuição do E_{corr} também pode ser explicada pelo fato de que, com maior tempo de exposição ao ácido, a adsorção do íon SO_4^{2-} estende-se sobre uma superfície maior, reduzindo a resistência à corrosão da liga.

Figura 67. β_c (em módulo) da a liga UNS N07090 com 0min e 24h de imersão para todas as concentrações de H_2SO_4 ensaiadas. A linha tracejada indica o β_c da reação de hidrogênio.

Figura 68. Diagrama de Pourbaix para o sistema S-H₂O a 25°C na região de baixos valores de pH (POURBAIX, 1974). Estão plotados os E_{corr} (24h de imersão) da liga UNS N07090 para as concentrações de H₂SO₄ ensaiadas.

É interessante notar que, tanto o aumento da concentração do ácido quanto o aumento do tempo, tem como consequência o maior recobrimento da superfície da liga através do processo de adsorção de íons SO₄²⁻. Em consequência os dois parâmetros, aumento da concentração do ácido e aumento do tempo de exposição, levam à formação de películas passivas menos resistentes à corrosão. Isso ocorre, provavelmente, devido à reação 23 que no sentido catódico dá origem ao íon S²⁻, que se incorpora à película passiva.

8. CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou que a liga UNS N07090 apresenta taxas de corrosão em concentrações de H_2SO_4 que variam de 1M até 4M na faixa de 0,14mm/ano até 0,66mm/ano, que, segundo a classificação SANDVIK (SANDVIK CORROSION HANDBOOK, p. 1), trata-se de material que não é à prova de corrosão, mas pode ser considerado em diversas aplicações deste meio. Por sua vez, a análise dos resultados obtidos permitiu as seguintes conclusões:

1. Os parâmetros de corrosão i_{corr} , i_{crit} e i_{pass} apresentaram elevação com aumento da concentração de H_2SO_4 . O aumento da i_{corr} da liga foi acompanhado pela redução da R_p , corroborando como métodos eficazes na caracterização de ligas de níquel tanto o método da extrapolação do trecho de Tafel como o de polarização linear.

2. As curvas de polarização revelaram que a liga UNS N07090 apresenta até 4 máximos de densidade de corrente anódica, mais perceptíveis na medida em que se aumenta a concentração de H_2SO_4 . Tais máximos estão relacionados com os comportamentos eletroquímicos apresentados pelos elementos que constituem a composição química da liga, sendo o Cr responsável pela passivação e influenciando, através da reação catódica de hidrogênio sobre o cromo, os 2 máximos de densidade de corrente em baixos potenciais; o Co sendo responsável pelos máximos de densidade de corrente em altos potenciais, além do próprio Ni. Além disso, tais máximos também são explicados pelas reações catódicas envolvendo SO_4^{2-} .

3. A i_{corr} da liga apresentou valor intermediário entre as i_{corr} dos elementos Ni e Co, mas, mais próxima do comportamento do Ni puro. A análise das curvas de polarização indica que o Cr encontra-se passivo na região de potenciais onde a liga UNS N07090 apresenta corrosão uniforme.

4. No início do processo de corrosão (0min de imersão) o aumento do pH (devido à diminuição da concentração de H_2SO_4) levou ao aumento do E_{corr} da liga UNS N07090 e, através da análise termodinâmica das reações de hidrogênio e de SO_4^{2-} , concluiu-se que há participação dessas reações no processo catódico para as concentrações de 4M, 3M e 2M H_2SO_4 , sendo que para a concentração 1M H_2SO_4 (maior pH) não há a participação da reação de hidrogênio, sendo o processo catódico desenvolvido apenas pelas reações de SO_4^{2-} .

5. O aumento do tempo de imersão em H_2SO_4 diminui o E_{corr} . Em consequência disso, a corrosão da liga UNS N07090 em 1M H_2SO_4 inicia-se sem a participação da reação de hidrogênio, mas após 24h, a corrosão é promovida pelas reações de SO_4^{2-} e de redução de hidrogênio. Contribui para a redução do E_{corr} o maior recobrimento da superfície pela adsorção de SO_4^{2-} devido ao maior tempo de exposição ao ácido.

6. O efeito do tempo de imersão em H_2SO_4 eleva a i_{crit} da liga UNS N07090, mostrando que a passivação fica dificultada com o aumento do tempo de exposição ao ácido. Por outro lado, i_{corr} praticamente não se altera com o tempo de imersão, mostrando que a corrosão uniforme não é afetada pela exposição ao ácido.

7. A reação catódica envolvendo os íons SO_4^{2-} e S^{2-} (reação 23 do diagrama de Pourbaix do sistema S- H_2O), que participa do processo de corrosão da liga UNS N07090, tem dois efeitos: a sustentação do processo corrosivo através da reação catódica do íon SO_4^{2-} e a degradação da película passiva devido à incorporação do íon S^{2-} .

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterização do comportamento eletroquímico de ligas de níquel em soluções ácidas com conhecimento prévio do tratamento realizado. Pode ser feita a correlação entre tratamento térmico, microestrutura e resistência à corrosão.
- Estudo do efeito da concentração de ácido sulfúrico e do tempo de imersão para outras ligas de níquel especiais como as ligas UNS N07718 e UNS N19909, que contêm Mo e/ou Nb.
- Emprego de técnicas de análise de elementos e substâncias presentes na composição química das películas passivas ou produtos de corrosão formados (Microscopia Auger, X-ray Photoelectron Spectroscopy).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ARNOLD, S; GROSKREUTZ, M.; SHAHED, S.M.; SLUPSKI, K. **Advanced Variable Geometry Turbocharger for Diesel Engine Applications** SAE 2002 World Congress, Detroit, Michigan, March 4-7, SAE Technical Paper Series, 2002-01-0161.

BABOIAN, R. **NACE CORROSION ENGINEER'S REFERENCE BOOK** 3rd ed., NACE International, Houston, 2002, p. 192; 198.

BABOIAN, R. **Corrosion test and standards: application and interpretation** 2nd ed.; ASTM publication, Baltimore, 2006, p. 117;233.

BETTERIDGE, W. **The Nimonic Alloys** Edward Arnold (Publishers) Ltd., London, 1959.

DEAN, J. A. **Lange's Handbook of Chemistry**, 14th Edition, McGraw-Hill, 1992, ISSN 0748-4585, p. 6.69-6.87; 8.85-8.87.

DI CUNTO, J. C. **Estudo da resistência à corrosão de aços inoxidáveis para uso na parte fria dos sistemas de exaustão de veículos** Dissertação de mestrado, IPEN, 2005.

DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S. J. **Superalloys, a Technical Guide** 2nd Edition, Materials Park, Ohio, 2002, ISBN 0-87170-749-7, p. 25-39.

DURAND-CHARRE, M. **The microstructure of superalloys** Gordon and Breach Science Publishers, London, ISBN 90-5699-097-7, 1997, p. 3-45.

ERICKSON, G. L. Polycrystalline Cast Superalloys. In: ASM METALS HANDBOOK. **Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys**. 10th ed. Ohio, Metals Park, 1990. v. 1, p. 983-984.

EVANS, T. E. **Nickel and Nickel Alloys** in SHREIR, L. L. **Corrosion – Volume 1 – Metal / Environment Reactions** Newnes-Butterworths, Boston, 1976, p. 4:102-4:140.

FARINA, A. B.; LIBERTO, R. C. N.; BARBOSA, C. A. **Desenvolvimento de Novos Aços Válvula para Aplicação em Motores de Alto Desempenho** Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, Vol. 10, No. 4, 2013, p. 329-335.

FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. **Corrosion Engineering** 2nd ed., McGraw-Hill, 1967, p.169-174; 177-178; 365-366.

GREENE, N. D. **Predicting Behavior of Corrosion Resistant Alloys by Potentiostatic Polarization Methods**. Corrosion, Vol. 18, No. 4, 1962, p. 136t-142t.

GUPTA, K. P. **Phase Diagrams of Ternary Nickel Alloys** Indian Institute of Metals, Calcutta, 1990, p. 3.

HATCH, L. F. **What Makes Sulfur Unique, Hydrocarbon Processing** July, 1972, p. 78.

KARGARNEJAD, S.; DJAVANROODI, F. **Failure assessment of Nimonic 80A gas turbine blade** Engineering Failure Analysis, 26, 2012, p. 211-219.

KASKIALA, T. **Determination of oxygen solubility in aqueous sulphuric acid media** Minerals Engineering, 15, 2002, p. 853-857.

KOBE, B. A.; RAMAMURTHY, S.; BIESINGER, M. C.; McINTYRE, N. S.; BRENNENSTÜHL, A. M. **XPS Imaging Investigations of Pitting Corrosion Mechanisms in Inconel 600** Surface and Interface Analysis, Vol. 37, 2005, p. 478-494.

KULAIF, Y. **Relatório Técnico 54 – Perfil do Enxofre** J Mendo Consultoria, Ministério de Minas e Energia, agosto 2009.

LYYRÄNEN, J.; JOKINIEMI, J.; KAUPPINEN, E. I.; SILVONEN, A. **Corrosion studies with a new laboratory-scale system simulating large-scale diesel engines operating with residual fuels Part I. Corrosion of Nimonic 80A samples** Fuel Processing Technology, Vol. 86, 2004, p. 353-373.

MACDOUGALL, B.; COHEN, M. **Anodic Films on Nickel in Acid Solutions** Electrochemical Science and Technology, Vol. 123, No. 2, 1976, p. 191-197.

MACDOUGALL, B.; GRAHAM, M. J. in MARCUS, P.; OUDAR, J. **Corrosion Mechanisms in Theory and Practice** Marcel Dekker, Inc., New York, 1995, p. 143-153.

MANKINS, W. Metallography and Microstructures of Nickel and Nickel-Copper Alloys. In: ASM METALS HANDBOOK. **Metallography and Microstructures**. 2004. ISBN 0-87170-706-3, v. 9, p. 816-857.

MARCUS, P. In MARCUS, P.; OUDAR, J. **Corrosion Mechanisms in Theory and Practice** Marcel Dekker, Inc., New York, 1995, p. 239-263.

MELENDRES, C.A.; PANKUCH, M. **On the composition of the passive film on nickel: a surface-enhanced Raman spectroelectrochemical study** Journal of Electroanalytical Chemistry, 333, 1992, p. 103-113.

PASQUINE, D. L. Nickel and Its Uses. In: ASM METALS HANDBOOK. **Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals**. 9th Edition, Metals Park, Ohio, 1980, ISBN 0-87170-009-3, v. 3, p. 125-174.

PEREZ, N. **Electrochemistry and corrosion science** Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004, p. 3-10.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**; Houston: NACE, 2nd ed, 1974.

PROTOPOPOFF, E. e MARCUS, P. Potential versus pH (Pourbaix) Diagrams. In: ASM METALS HANDBOOK. **Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection**. Materials Park, Ohio, 2007. ISBN 0-87170-705-5, v. 13A, p. 17-30.

REBAK, R. B. Effects of Metallurgical Variables on the Corrosion of High-Nickel Alloys. In: ASM METALS HANDBOOK. **Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection**, Materials Park, Ohio, 2007. ISBN 0-87170-705-5, v. 13A, p. 279-286.

RUEL, F.; VOLOVITCH, P.; PEGUET, L.; GAUGAIN, A.; OGLE, K. **On the Origin of the Second Anodic Peak During the Polarization of Stainless Steel in Sulfuric Acid** Corrosion, Vol. 69, No. 6, 2013, p. 536-542.

SANDVIK STEEL CORROSION HANDBOOK Stainless Steels AB Sandvik Steel, Sweden, 1994, ISBN: 91-630-2124-2, p. 59.

SATO, N.; OKAMOTO, G. **A Mechanism of the Anodic Passivation of Nickel in Acid Solution** Journal of the Electrochemical Society, Vol. 2, No. 2, 1963, p. 113-119.

SATO, N.; OKAMOTO, G. **Kinetics of the Anodic Dissolution of Nickel in Sulfuric Acid Solutions** Journal of the Electrochemical Society, Vol. 111, No. 8, 1964, p. 897-903.

SINGH, V. B. **Active, passive and transpassive dissolution of In-718 alloy in acidic solutions** Materials Chemistry and Physics 85, 2004, p. 12-19.

SOUZA, K. S. **Estudo Eletroquímico de Ligas à Base de Cobalto-Cromo e Níquel-Cromo** Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2011.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão** Editora da Universidade de São Paulo, 2003, p. 95-99.