UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós Graduação em Química

TIAGO SAWCZEN

**CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E PROPOSTA
DE METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DA
TEMPERATURA CRÍTICA DE PITE DE AÇOS
INOXIDÁVEIS SUPER DUPLEX UNS S32760**

SÃO PAULO
Data do Depósito na CPG
27/02/2014

TIAGO SAWCZEN

**CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E PROPOSTA
DE METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DA
TEMPERATURA CRÍTICA DE PITE DE AÇOS
INOXIDÁVEIS SUPER DUPLEX UNS S32760**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para a obtenção do Título de Mestre em
Química.*

Orientadora: Prof.^a Dra. Silvia Maria Leite Agostinho

SÃO PAULO
2014

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**“Caracterização eletroquímica e proposta de metodologia
para a determinação da temperatura crítica de pite de aços
inoxidáveis super duplex UNS S32760”**

TIAGO SAWCZEN

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Programa: Química.

Aprovado (a) por:

Profa. Dra. Silvia Maria Leite Agostinho
(Orientadora e Presidente)

Profa. Dra. Silvia Helena Pires Serrano
IQ - USP

Profa. Dra. Idalina Vieira Aoki
EP - USP

SÃO PAULO
23 de abril de 2014

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Sawczen, Tiago

S271c Caracterização eletroquímica e proposta de metodologia para a determinação da temperatura crítica de pite de aços inoxidáveis super duplex UNS S32760 / Tiago Sawczen. -- São Paulo, 2014. 126p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Agostinho, Silvia Maria Leite

1. Eletroquímica 2. Corrosão dos materiais 3. Aço de alta liga
I. T. II. Agostinho, Silvia Maria Leite, orientador.

541.37 CDD

“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino”. (Leonardo da Vinci)

Dedico este trabalho aos meus pais (Felipe e Maria Helena), Irmãos (Luiz Felipe e Haline), Cunhado Guilherme e a minha Esposa Hellen Christine, por todo o incentivo e força dados durante esta jornada.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que de alguma maneira contribuíram para que a realização e conclusão deste trabalho fossem possíveis. E também agradecer a algumas pessoas em especial, sem as quais não teria chegado até onde cheguei.

À professora Silvia por ter acreditado em mim, ter me mostrado que posso ser capaz de superar as dificuldades, por toda sua dedicação, amizade, ensinamentos e por ter sido exemplo de como ser um excelente orientador.

Ao professor Paulo Rogério, por ter nos mostrado que éramos capazes de vir a São Paulo e entrar na USP, por toda a amizade, conselhos e apoio durante todos esses anos de amizade.

A minha esposa Hellen, sem a qual não teria chegado a lugar nenhum. Muito obrigado meu amor por todas as coisas que passamos juntos, toda a diversão, dificuldades, alegrias e até pelos momentos de marasmos, todos teriam sido bem piores se você não estivesse ao meu lado. Te amo.

Aos meus pais Felipe e Maria Helena, que não pouparam e não poupam esforços para que possamos seguir em frente, por toda ajuda, carinho, apoio e ensinamentos. Saibam que vocês são os maiores contribuintes para que tudo isso fosse possível. Amo vocês.

À minha irmã Haline, cunhado Guilherme e sobrinha Daniela, por terem nos acolhido e ajudado nos momentos de necessidade. Pela amizade e bons momentos que passamos juntos.

À Bath e toda sua família por terem nos acolhido como sendo um dos seus, pela amizade, apoio e carinho demonstrados por nós.

Ao meu irmão Luiz Felipe, pelas conversas, apoio, ajudas e amizade. E também a minha cunhada Gislaine e sobrinhos Gustavo, Júlia e Pedro.

À professora Idalina, que foi responsável por uma nova fase em minha vida profissional, me ensinando muita coisa nova e me mostrando que realmente gosto de eletroquímica e corrosão.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Caracterização de Interfaces Eletroquímicas, Pedro, Luis Gustavo, Juliana, Inada, Adriana, Ligia, Bruno e Nivalda, por todos os momentos que pudemos passar juntos.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, Fernando, Antônio, Jesus, Victor, Ernesto, Rocio, Beatriz, Camila, Antônio Carlos e Joel, por serem minha nova família dentro da USP e também a minha nova

mãe Tereza. E ao amigo Elber que não faz parte do LEC, mas foi onde tive o prazer de conhecer.

Ao amigo Alfredo pelas conversas e ajuda com o MEV.

Aos “amigos de Pernambuco”, Dayvson e Filipe, pela grande amizade, e Klester, que além da amizade, companheirismo e ótimos conselhos e conversas, que me ajudou, sem hesitar nenhuma vez, em várias situações, até mesmo a estudar eletroquímica.

Aos professores que tive a oportunidade de cursar suas disciplinas e evoluir com seus ensinamentos.

Aos engenheiros Celso Barbosa e Alexandre da Villares Metals pela contribuição técnico-científica para este trabalho

A todos os profissionais da USP, principalmente do Instituto de Química, pelo suporte.

Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida.

A Villares Metals, pelo fornecimento de material e ajuda financeira para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado!!!

RESUMO

O Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32760 é um aço de alta liga com estrutura composta por uma matriz ferrítica com ilhas austeníticas, em proporções aproximadamente iguais. Esta estrutura lhe confere boas propriedades como: resistência à corrosão, em particular à corrosão por pite e por fresta, excelentes propriedades mecânicas, boa soldabilidade, alta condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica e excelente tenacidade. Suas principais aplicações geralmente ocorrem em ambientes com alta concentração de cloreto, como por exemplo, em tubos para transporte de óleo e gás, equipamentos para transporte ou em contato com materiais ricos em cloretos, em tanques e vasos para a indústria química e petroquímica. Estas aplicações tornam importante a determinação da temperatura crítica de pite (TCP). A ASTM normatiza essa determinação com as normas G-150 e G-48, que abrangem aços inoxidáveis austeníticos comuns e ligas à base de níquel, não existindo uma condição específica para o teste em aços super duplex. O objetivo deste trabalho é a caracterização eletroquímica e o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação da temperatura crítica de pite de aços super duplex UNS S32760. Devido à falta de normatização para estes materiais uma combinação das normas ASTM G-48 e G-150 foi empregada neste trabalho. Utilizou-se como meio uma solução contendo FeCl_3 6% e HCl 1%, em massa. Foram empregadas como técnicas medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão, curvas de polarização potencioestática anódica, cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Foram realizados tratamentos dos dados experimentais, abordando-os de maneiras diferentes para que a melhor resposta fosse obtida na determinação da TCP das ligas. Duas amostras diferentes deste material foram estudadas, uma amostra comercial e uma amostra desenvolvida pelo laboratório de pesquisa e desenvolvimento da Villares Metals, com diferentes teores de cromo e molibdênio. Apesar da variação na composição química das amostras, nas análises por MEV e EDS, as mesmas se mostraram semelhantes, quando apenas polidas, apresentando os mesmos tipos de precipitado. A microscopia ótica possibilitou visualizar a diferença na proporção de fases entre as duas ligas e as características morfológicas das mesmas. Analisando mais detalhada e

minuciosamente os dados eletroquímicos, foi determinado que o melhor valor de densidade de corrente a ser utilizada como parâmetro na determinação da TCP, é $25 \pm 5 \mu\text{Acm}^{-2}$. Utilizando este parâmetro foi mostrado que a TCP determinada é menor, quando comparada com a obtida pelas normas convencionais. A combinação das diferentes técnicas permite afirmar que a metodologia empregada determina de maneira bem mais precisa a TCP.

Palavras chave: Corrosão, Aço Inoxidável Super duplex, UNS S32760, Temperatura Crítica de Pite.

ABSTRACT

UNS S32760 super duplex stainless steel is a high alloy steel, containing a ferrítica matrix and austenitic islands as structure at equal proportions approximately. This structure results in good properties as high resistance to corrosion, particularly to pitting and crevice corrosion, excellent mechanical properties, good weldability, high thermic conductivity, low thermic expansion coefficient, and excellent tenacity. Their principal applications are in high chloride concentration media, for example in tubes for oil and gas, in transport equipment when in contact with high chloride concentration materials, tanks and vases for chemical and petrochemical industries. Due to these applications the evaluation of the pitting critical temperature is mandatory for these materials. G-150 and G-48 ASTM Standards are recommended for conventional stainless steels and nickel alloys, but there is not any specific standard for super duplex stainless steels. The main of this work is the characterization and the development of a methodology to evaluate the critical pitting temperature for USS S32760 super duplex stainless steels. Due to the absence of standard analyses for this materials, a combination of G-48 and G-150 standards were employed. The medium was 6% FeCl₃ by mass and 1% HCl by mass solution. Open circuit potential measurements, anodic potentiostatic polarization curves, chronoamperometry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersion spectroscopy (EDS) were used as techniques. Different treatments for the experimental results were used in order to obtain the best value for TCP of these alloys. Two different samples of this material were studied: a commercial sample and a new composition developed at P&D Villares Metals industry, with different contents in chromium and molybdenum. The materials studied presented the same kinds of inclusions, according to SEM and EDS analyses. OM analysis showed the proportionality between the ferritic and austenitic phases and their morphological characteristics. The electrochemical studies suggest the $25 \pm 5 \mu\text{Acm}^{-2}$ value for current density to be used in the CPT evaluation. The CPT obtained is lower when compared to those one using conventional standards. The combination of different techniques permits to conclude that the proposed methodology evaluates the CPT with higher precision.

Keywords: Corrosion, Super Duplex Stainless Steel, UNS S32760, Critical Pitting Temperature.

Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama de fases binário para os aços duplex, onde α – ferrita e γ - austenita [28] [29].	26
Figura 2: Microestrutura típica dos aços inoxidáveis duplex [30].	27
Figura 3: Representação esquemática das células unitárias: (a) CCC e (b) CFC, apenas com átomos de ferro.	27
Figura 4: Efeito do teor crescente de cromo na resistência à corrosão atmosférica de ligas Fe-Cr.	28
Figura 5: Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Cr [33].	29
Figura 6: Diagrama de equilíbrio de fases da liga Fe-Ni	30
Figura 7: Precipitados intermetálicos que podem ser encontrados nos aços inoxidáveis duplex [52].	33
Figura 8: Principais falhas por corrosão em aços inoxidáveis detectadas em processos industriais [62].	39
Figura 9: Exemplo de corrosão uniforme em aço carbono [64].	40
Figura 10: Micrografia da corrosão intergranular de um aço inoxidável [65].	40
Figura 11: Corrosão filiforme, observada sob uma resina epóxi na superfície de aço carbono (LEC/USP).	41
Figura 12: Imagem da formação de corrosão alveolar sobre uma superfície metálica [66].	41
Figura 13: Exemplo de corrosão por frestas que ocorrem nas junções de dutos [67].	42
Figura 14: Exemplo de corrosão sob tensão em aços inoxidáveis [68].	42
Figura 15: Corrosão por pites em tubos de aço inoxidável [69].	43
Figura 16: Possível reação de quebra do filme passivo e formação de óxidos [71].	44
Figura 17: Representação esquemática do crescimento do pite.	45
Figura 18: Eletrodos de trabalho utilizados nos ensaios eletroquímicos.	48
Figura 19: Esquema da célula utilizada nos ensaios eletroquímicos.	49
Figura 20: Amostras dos aços super duplex 602 e 606, após polimento até pasta de diamante grana 1 μm .	53
Figura 21: Microscopia óptica de diferentes regiões da amostra de aço inoxidável super duplex “606”, após ataque eletroquímico com KOH 15 %, com objetivas de 5x (a, b) e 10x (c, d).	56
Figura 22: Microscopia óptica de diferentes regiões da amostra de aço inoxidável super duplex “606”, após ataque eletroquímico com KOH 15 %, com objetivas de 20x (a), 50x (b) e 100x (c).	57
Figura 23: Microscopia óptica de diferentes regiões da amostra de aço inoxidável super duplex “602”, após ataque eletroquímico com KOH 15%, com objetivas de 5x (a, b) e 10x (c, d).	58

Figura 24: Microscopia óptica de diferentes regiões da amostra de aço inoxidável super duplex “606”, após ataque eletroquímico com KOH 15 %, com objetivas de 20x (a), 50x (b) e 100x (c).	59
Figura 25: Exemplos da determinação das porcentagens das áreas ocupadas por cada fase pelas microscopias ópticas das amostras de aço inoxidável super duplex “606” ((a) e (b)) e “602” ((c) e (d)), após ataque eletroquímico com KOH 15 %, com objetivas de 20x.	60
Figura 26: Microscopia eletrônica de varredura para o aço inoxidável super duplex “606”, após polimento até pasta de diamante de 1µm, com magnificação de 1000 x.	62
Figura 27: Microscopia eletrônica de varredura dos precipitados encontrados no aço inoxidável super duplex “606”, após polimento até pasta de diamante de 1µm, com magnificação de 20.000 x.	62
Figura 28: Microscopia do precipitado da Figura 27(a) analisada por EDS, com as marcações indicando os pontos onde a análise foi realizada.	63
Figura 29: Espectro de EDS para as quatro diferentes fases apresentadas na Figura 28.	65
Figura 30: Microscopia do terceiro tipo de precipitado (Tipo 3) encontrado na amostra 606, que foi analisada por EDS, com as marcações indicando os pontos onde a análise foi realizada.	66
Figura 31: Espectro de EDS para as quatro diferentes fases observadas na Figura 30.	68
Figura 32: Mapeamentos por EDS de uma das regiões de precipitado, Figura 28, encontrada na superfície da amostra de aço inoxidável super duplex 606.	71
Figura 33: Mapeamentos por EDS do segundo tipo de precipitado, Figura 30, encontrada na superfície da amostra de aço inoxidável super duplex “606”.....	73
Figura 34: Imagem obtida por MEV do precipitado Tipo 1 encontrada sobre a amostra “606” com 15.000 vezes de magnificação.....	73
Figura 35: Análise por EDS feita do “precipitado” Tipo 1 encontrada sobre a amostra “606”. .	74
Figura 36: Microscopia eletrônica de varredura para o aço inoxidável super duplex, “602”, após polimento até pasta de diamante de 1µm, com magnificação de 1000 x.	75
Figura 37: Microscopia eletrônica de varredura dos precipitados encontrados no aço inoxidável super duplex, “602”, após polimento até pasta de diamante de 1µm.	76
Figura 38: Microscopia do precipitado analisado por EDS, com as marcações indicando os pontos onde a análise foi realizada.	77
Figura 39: Espectro de EDS para as quatro diferentes fases da Figura 38.....	79
Figura 40: Microscopias eletrônicas de varredura de precipitado encontrados na superfície da amostra de aço super duplex 602, com indicação dos pontos onde foram feitas análises por EDS.	80
Figura 41: Espectros de EDS agrupados pelas diferentes fases observadas sobre a amostra. Sendo o Ponto 1: sobre o aço, o Ponto 2: na região em torno do precipitado e o Ponto 3: no centro do precipitado.....	82
Figura 42: Mapeamentos por EDS de uma região de precipitado encontrada na superfície da amostra de aço inoxidável super duplex “602”.	84

Figura 43: Microscopia eletrônica de varredura do precipitado Tipo 4 encontrado no aço inoxidável super duplex, “602”, após polimento até pasta de diamante de 1µm, com magnificação de 30.000 X.	85
Figura 44: Espectro de EDS para as diferentes fases observadas na Figura 43.	87
Figura 45: Imagem obtida por MEV do precipitado, encontrada na amostra “602”, semelhante ao precipitado do Tipo 1 encontrada na amostra “606”, com 20.000x de magnificação.	87
Figura 46: Análise por EDS feita sobre o depósito remanescente do processo de lixamento da amostra “602”, Tipo 1.	88
Figura 47: Curva típica obtida durante a medida de OCP, em meio de FeCl ₃ 6% + HCl 1%.....	90
Figura 48: Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas do aço “606”, obtidas em diversas temperaturas, em meio de FeCl ₃ 6% e HCl 1%, com velocidade de varredura de 1mVs ⁻¹	92
Figura 49: Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas do aço “602”, obtidas em diversas temperaturas, em meio de FeCl ₃ 6% e HCl 1%, com velocidade de varredura de 1 mVs ⁻¹	93
Figura 50: Diagramas de Impedância Eletroquímica para a amostra “606”, obtidos com uma perturbação 0,01 V de amplitude no E _{corr} , em temperaturas entre 25 °C e 65 °C, em meio da FeCl ₃ 6% + HCl 1%.	94
Figura 51: Diagramas de Bode, de Z , para a amostra “606”, obtidos com uma perturbação 0,01 V de amplitude no E _{corr} , em temperaturas entre 25 °C e 65 °C, em meio da FeCl ₃ % + HCl 1%.	95
Figura 52: Diagramas de Impedância Eletroquímica para a amostra “606”, obtidos com uma perturbação 0,01 V de amplitude em diferentes potenciais, a 45 °C, em meio da FeCl ₃ 6% + HCl 1%.	96
Figura 53: Diagramas de Nyquist para a amostra “602”, obtidos com uma perturbação 0,01 V de amplitude no E _{corr} , em temperaturas entre 25 °C e 85 °C, em meio da FeCl ₃ % + HCl 1%.....	97
Figura 54: Diagramas de Bode, de Z , para a liga “602”, obtidos com uma perturbação 0,01 V de amplitude no E _{corr} , em temperaturas entre 25 °C e 85 °C, em meio da FeCl ₃ % + HCl 1%.....	98
Figura 55: Diagramas de Impedância Eletroquímica para a liga “602”, obtidos com uma perturbação 0,01 V de amplitude em diferentes potenciais, a 65 °C, em meio da FeCl ₃ 6% + HCl 1%.	99
Figura 56: Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas das amostras de aço inoxidável super duplex “606” e “602”, obtidas em diversas temperaturas, em meio de FeCl ₃ 6% e HCl 1%, com velocidade de varredura de 1mVs ⁻¹	101
Figura 57: Determinação gráfica da CPT, considerando como a densidade de corrente 100 µAcm ⁻² , para a amostra 606.	102
Figura 58: Determinação gráfica da CPT, considerando como a densidade de corrente 100 µAcm ⁻² , para a amostra 602.	103
Figura 59: Gráfico das densidades de corrente em função da temperatura, em 0,7 V, para as amostras 606 e 602.....	104
Figura 60: Determinação gráfica da CPT para valores de densidade de corrente entre 100 µAcm ⁻² e 20 µAcm ⁻²	105

Figura 61: Ensaios cronoamperométricos realizados a 40 e 45 °C para a amostra “606” aplicando potenciais de 0,7 e 0,8 V _{ECS} , durante 1 hora.....	107
Figura 62: Ensaios cronoamperométricos realizados a 65 °C e 75 °C para a amostra “602” aplicando potenciais de 0,7 e 0,8 V _{ECS} , durante 1 hora.	107
Figura 63: Microscopias eletrônicas de algumas das regiões, da amostra "606", que apresentaram corrosão por pites após polarização a 0,8 V _{ECS} a 45 °C.	109
Figura 64: Microscopias eletrônicas de algumas das regiões, da amostra "602", que apresentaram corrosão por pites após polarização a 0,8 V _{ECS} a 75 °C.....	110
Figura 65: Corrosão por pite na superfície da amostra "602", após polarização a 75 °C.....	111

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição química em %-massa dos aços inoxidáveis duplex, com os correspondentes UNS (<i>Unified Numbering System</i>) e EN (<i>European Norm</i>) [17].	25
Tabela 2: Número de $PRE_{N/W}$ para diferentes aços duplex, austeníticos e super austeníticos. ...	36
Tabela 3: Nomenclaturas do Aço Inoxidável Super duplex UNS S 32760, por diferentes Normas [58]:	37
Tabela 4: Composição química das amostras (% em massa), e seus respectivos PRE_N e PRE_W .	48
Tabela 5: Valores das áreas, em %, ocupadas pelas fases ferrítica (α) e austenítica (γ) nas microscopias óticas, calculada pelo software <i>Motic Images Plus 2.0</i> .	61
Tabela 6: Valores de E_{corr} , em mV, obtidos para as amostras “606” e “602”, em meio de $FeCl_3$ 6% e HCl 1%, a diferentes temperaturas.	90
Tabela 7: Potenciais de elevação de corrente (E_j) para as amostras de aço super duplex “606” e “602” em diferentes temperaturas, considerando a densidade de corrente de $100 \mu A cm^{-2}$.	101
Tabela 8: Temperaturas críticas de pites, em °C, determinadas com diferentes densidades de corrente.	106

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	Aços Inoxidáveis	20
2.1.1	Aços Endurecidos por Precipitação.....	20
2.1.2	Aços Martensíticos	21
2.1.3	Aços Ferríticos	21
2.1.4	Aços Austeníticos.....	22
2.1.5	Aços Duplex e Super Duplex	23
2.1.6	Aço Inoxidável Super duplex UNS S32760.....	36
2.2	Corrosão Metálica	37
2.2.1	Corrosão Generalizada	39
2.2.2	Corrosão Intergranular	40
2.2.3	Corrosão Filiforme	40
2.2.4	Corrosão Alveolar	41
2.2.5	Corrosão em Frestas	41
2.2.6	Corrosão Sob Tensão	42
2.2.7	Corrosão por Pite.....	43
2.3	Temperatura Crítica De Pite	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1	Materiais Utilizados	48
3.2	Ensaio Eletroquímico	49
3.2.1	Célula eletroquímica e Condições de trabalho	49
3.2.2	Potencial de circuito aberto em função do tempo	50
3.2.3	Polarização Potenciodinâmica Anódica	50
3.2.4	Temperatura Crítica de Pite (TCP).....	51
3.2.5	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	51
3.3	Microscopias	52
3.3.1	Preparo das amostras	52
3.3.2	Microscopia óptica	53
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raio X (EDS).....	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56

4.1	Caracterização Morfológica	56
4.1.1	Microscopia Óptica	56
4.1.2	Análise dos materiais por MEV e EDS	61
4.2	Caracterização Eletroquímica.....	90
4.2.1	Potencial de Circuito Aberto (Eca)	90
4.2.2	Polarização Potenciodinâmica Anódica	91
4.2.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	94
4.3	Determinação da Temperatura Crítica de Pite.....	100
5	CONCLUSÕES	113
6	BIBLIOGRAFIA	116
7	SÚMULA CURRICULAR	123
7.1	Dados pessoais	123
7.2	Escolaridade	123
7.3	Experiência profissional	123
7.4	Participação e apresentações em congressos	124
7.5	Disciplinas Cursadas	124
7.6	Monitorias	126

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Durante as últimas duas décadas, a substituição de Aços Inoxidáveis Austeníticos por Aços Inoxidáveis Super Duplex (AISD), tornou-se uma tendência [1]. O principal motivo são as boas propriedades apresentadas por esse tipo de aço. Os aços super duplex possuem microestrutura contendo as fases austenítica e ferrítica em frações aproximadamente iguais, apresentando uma combinação favorável das propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, tendo assim uma maior resistência mecânica, boa tenacidade, uma elevada resistência à corrosão em diversos meios, à corrosão por pites e também à corrosão sob tensão e à corrosão por fadiga [2]. Essa combinação de microestruturas e propriedades é obtida, normalmente, pelo aumento do teor dos elementos de liga, como Cromo e Molibdênio em relação aos aços austeníticos e com o aumento dos níveis de Nitrogênio [3].

Os aços super duplex são geralmente utilizados em aplicações que requerem resistência mecânica e em ambientes corrosivos severos, tais como produção de papel, navios petroleiros, usinas de dessalinização, processos químicos e na indústria de petróleo [4].

No Brasil e no mundo, o petróleo está em evidência. É uma das principais fontes de energia, fornecedora de combustíveis, lubrificantes, parafinas e GLP. Os dutos para o transporte do petróleo dos poços subterrâneos marítimos são, geralmente, feitos de aço super duplex [3].

A corrosão, em ambiente marinho em águas profundas e ultraprofundas, ocorrem em condições muito específicas e é caracterizada, principalmente, pela ausência de O_2 , pela presença de gases como CO_2 e H_2S , micro-organismos, grande quantidade de cloretos dissolvidos na água e a alta temperatura de saída do petróleo das jazidas, onde as condições de trabalho estão geralmente entre 70 °C e 100 °C e entre 240 e 330 bar [5]. Dessa forma, faz-se necessário, cada vez mais, estudar alternativas para diminuir o custo de manutenção com a corrosão em ambiente tão agressivo [6].

Um dos problemas a ser enfrentado, por parte de fabricantes e pesquisadores de aços especiais, é de um lado, a produção de aços inoxidáveis de boa qualidade e, do outro, o emprego de técnicas eletroquímicas e não eletroquímicas na sua caracterização no que se refere à resistência à corrosão. São grandes os desafios, entre eles, a fabricação de ligas com baixo teor de precipitado, muitas vezes responsáveis pela corrosão por pites [7].

Sendo assim este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de realizar a caracterização eletroquímica e morfológica das amostras e o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação da temperatura crítica de pite de um Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32760, que teve sua composição otimizada pela Villares Metals.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas baseadas no sistema ferro-cromo, ferro-cromo-carbono e ferro-cromo-níquel [8] que contêm no mínimo 10,5 % de cromo em sua composição [2] e outros elementos metálicos, chamados de elementos de liga, tais como níquel, molibdênio, titânio, carbono e nitrogênio. Os elementos de liga proporcionam algumas propriedades específicas, como resistência à corrosão, maquinabilidade, formabilidade e resistência mecânica [9]. O cromo é considerado o elemento mais importante porque é o que dá aos aços inoxidáveis uma elevada resistência à corrosão [10]. É um metal menos nobre que o ferro nas séries eletroquímicas, isto é, o cromo, em princípio é menos resistente à corrosão do que o ferro. Entretanto, em contato com o ar atmosférico ou outro ambiente oxidante contendo oxigênio, existe a tendência de se formar rapidamente uma camada de óxido de cromo na superfície destas ligas, altamente estável e resistente a muitos meios corrosivos [11].

Para fins de classificação os aços inoxidáveis são divididos em cinco grupos: Endurecidos por precipitação, Martensíticos, Ferríticos, Austeníticos e Ferrítico-austeníticos (duplex) [2].

2.1.1 Aços Endurecidos por Precipitação

São ligas da classe cromo-níquel que podem ser endurecidas por um tratamento de envelhecimento a uma temperatura moderadamente elevada. Estes aços podem ter estrutura cristalina austenítica, semiaustenítica ou martensítica [12].

Grande parte do endurecimento destes aços ocorre durante o tratamento de envelhecimento, quando ocorre precipitação na matriz martensítica. Assim, na condição solubilizada esses aços são de fácil usinagem. Como o tratamento térmico é feito em temperaturas relativamente baixas, problemas como o de distorção, trincas e a decarbonetação são praticamente eliminados [2].

Estas ligas foram desenvolvidas inicialmente para a indústria aeronáutica, mas vêm sendo amplamente utilizadas também em outros campos, como em indústrias de extração de petróleo, petroquímica, química e de papel e celulose, entre outras [2].

2.1.2 Aços Martensíticos

São ligas de ferro e cromo (11-18%) com teor de carbono geralmente acima de 0,1%. Entretanto recentemente vêm sendo desenvolvidos os aços chamados de “supermartensíticos”, que apresentam o teor de carbono abaixo de 0,1% e teores de elementos residuais muito baixos. Incluem-se nesta família os aços: (AISI) 403, 410, 414, 416, 420, 431, 440 A, B e C, 501 [2].

Nos aços inoxidáveis martensíticos o carbono está em uma determinada concentração que permite a transformação de ferrita em austenita em altas temperaturas. Durante o resfriamento a austenita se transforma em martensita, que é uma fase metaestável composta por ferro que está supersaturada com carbono [13], apresenta estrutura monofásica tetragonal de corpo centrado (TCC), que é frágil, muito dura e magnética. Estes aços são fabricados e vendidos pela indústria siderúrgica no estado recozido, com estrutura ferrítica, baixa dureza e boa ductilidade. Somente depois de um tratamento térmico de têmpera terão uma estrutura martensítica sendo muito duros e pouco dúcteis [10].

Os aços martensíticos podem atingir diversos graus de dureza pela variação das condições do tratamento térmico. Após o processo de têmpera dificilmente sofrem corrosão atmosférica e apresentam trabalhabilidade e soldabilidade inferior às demais classes de inoxidáveis [14].

Este tipo de material é utilizado em pás de turbinas, compressores, ventiladores, molas, cutelaria, alguns tipos de válvulas, tesouras, bisturis, instrumentos cirúrgicos, em mancais anti-fricção, componentes de aeronaves, parafusos, componentes de reatores nucleares, etc [15] [16].

2.1.3 Aços Ferríticos

São ligas de ferro-cromo com microestrutura essencialmente ferrítica em todas as temperaturas e não endurecem por tratamento térmico de têmpera. Apresentam teores de cromo mais elevados e menores teores de carbono que os aços martensíticos. Os principais graus são: (AISI) 405, 430, 430F, 446, 506 [2].

Um dos problemas encontrados no uso de alguns tipos de aços ferríticos é quando o material precisa ser soldado, pois pode existir formação parcial da martensita (mesmo com o baixo conteúdo de carbono), a precipitação de carbonitretos de cromo e o

crescimento excessivo do tamanho do grão nas regiões soldadas. Uma das formas de contornar este problema é a utilização de elementos estabilizadores que têm uma grande afinidade química com o carbono, formando então carbonetos destes elementos, evitando a formação de martensita e a precipitação de carbonitretos de cromo. O crescimento de grão das regiões soldadas é também, em parte, limitado pela presença de elementos estabilizadores [10].

Esses aços possuem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. É esta estrutura cristalina que dá ao aço suas propriedades magnéticas, este material é o exemplo clássico de um material ferromagnético [17].

Como os aços ferríticos tem um alto teor de cromo e o de carbono baixo, as ligas mantêm-se com estrutura ferrítica mesmo em temperaturas relativamente altas, havendo apenas crescimento de grão. Nestes aços a recristalização só é possível após deformação mecânica e recozimento. Teores de cromo muito elevados podem causar a formação da fase sigma (σ), que se forma durante aquecimento prolongado entre 400 e 500 °C, porém se solubiliza em temperaturas mais altas. Esta fase provoca queda de tenacidade e de ductibilidade. Com aquecimento longo a 800-850°C, a fase σ transforma-se em ferrita, restaurando a ductibilidade/tenacidade [18].

Os aços ferríticos podem ser empregados na fabricação de tubos para trocadores de calor, resistências elétricas, frisos, enfeites, chapas de revestimento, recipientes, peças de fornos, queimadores, alças de caldeiras, etc [15].

2.1.4 Aços Austeníticos

Estes aços inoxidáveis contêm entre 18% e 25 % de cromo, entre 8% e 20 % de níquel e baixo teor de carbono. Podem também conter adições de molibdênio, nióbio ou titânio e apresentam estrutura predominantemente austenítica em todas as temperaturas, embora dependendo da composição e da história termomecânica possa existir a fase ferrita- δ presente na estrutura [12].

A austenita é uma fase sólida não magnética constituída de ferro na estrutura cúbica de face centrada (CFC) [19]. Esta fase é o ponto de partida para vários tratamentos térmicos nas ligas de ferro, pois partindo da austenita é possível a transformação da liga em vários microconstituintes, como por exemplo, a têmpera que consiste na

transformação da austenita em martensita por meio de um rápido resfriamento da peça tratada termicamente [20].

Os aços austeníticos são representados pela série 300, que são aços provenientes de modificações na composição do aço inoxidável 18/8 (18% Cr- 8% Ni), que foi um material resistente à corrosão muito popular por mais de sete décadas. As mais importantes modificações composicionais que melhoraram a resistência à corrosão foram [9]:

- a adição de molibdênio, para melhorar a resistência à corrosão por pite e por fresta;
- a redução no teor de carbono ou uso de estabilizantes, para reduzir a corrosão intergranular em materiais soldados;
- a adição de níquel e cromo, para melhorar a resistência à oxidação em altas temperaturas e;
- a adição de níquel, que aumenta a resistência à corrosão sob tensão.

Os aços austeníticos são os mais comuns entre os aços inoxidáveis e são caracterizados por sua boa resistência à corrosão, elevada tenacidade e boa soldabilidade [2].

Os inoxidáveis austeníticos são utilizados em aplicações em temperatura ambiente, em altas temperaturas (até 1.150° C) e em baixíssimas temperaturas (condições criogênicas), uma série de alternativas que dificilmente são conseguidas com outros materiais. Também são utilizados na fabricação de peças de uso geral, conjuntos soldados, eixos, parafusos, porcas, eletrodos de solda, talheres, panelas, etc. [21] [22].

2.1.5 Aços Duplex e Super Duplex

Segundo J. CHARLES, a origem dos aços inoxidáveis duplex foi na França nos anos 30, quando um erro de adição de elementos de liga durante a fusão de um aço inoxidável do tipo 18% Cr – 9% Ni – 2,5% Mo, na Companhia Jacob Holtzer, levou a uma composição química com 20% Cr – 8% Ni – 2,5% Mo, que promoveu uma alta fração volumétrica de ferrita (fase α) numa matriz de austenita (fase γ). Esta liga bifásica foi estudada no laboratório de pesquisas Unieux, na França, onde se concluiu que qualquer tipo de tratamento térmico empregado no material não o tornava sensível ao ataque

intergranular em vários meios corrosivos, pois a formação de carbonetos na sua superfície era descontínua. A descoberta foi patenteada em 1935 [23].

Em 1937, os aços duplex contendo cobre como elemento de liga começaram a ser utilizados e apresentavam melhor resistência à corrosão em relação às ligas usadas na época. Esses materiais foram denominados "Novas Ligas Inoxidáveis". Durante o mesmo período (1930 – 1940), as pesquisas e as produções industriais de aços inoxidáveis duplex foram realizadas paralelamente na Suécia e nos Estados Unidos [24]. Em 1940, a adição dos elementos de liga cobre e molibdênio possibilitou o tratamento térmico da liga na faixa de 400 a 500 °C, proporcionando o endurecimento do material, sem afetar a resistência à corrosão ou causar fragilidade [25].

Durante os anos 60 e início da década de 70 havia dois principais fatores que avançaram o desenvolvimento e a utilização dos aços duplex. Primeiro, houve uma escassez de níquel, que elevou o preço dos aços, em combinação com o aumento da atividade da indústria de petróleo em ambiente marinho, produção *off-shore*, que exige um material resistente a ambientes agressivos. Em segundo lugar, as técnicas de produção de aço melhoraram dramaticamente com a introdução dos processos de VOD (*Vacuum Oxygen Decarburisation*) e AOD (*Argon Oxygen Decarburisation*), que permitiram produzir aços duplex com baixo teor de enxofre, oxigênio e outros elementos [26].

Em sua primeira geração, o duplex apresentou limitações no seu uso. O aço só era empregado em operações onde não havia a necessidade do uso de solda, pois a região afetada termicamente apresentava uma dureza menor, devido à formação excessiva de fase ferrita e uma redução da resistência à corrosão significativa em relação ao metal quando não submetido ao processo de soldagem [24].

No início dos anos 1980, uma segunda geração de aços duplex foi produzida com propriedades melhoradas de soldagem, devido à presença de nitrogênio na liga. O nitrogênio melhora significativamente as propriedades de resistência à corrosão da liga. O aço duplex mais comum hoje é EN 1,4462 ou 2205 (UNS S31803/S32205), que tem uma composição nominal de Cr 22%, Ni 5%, 3% de Mo, e 0,16% N. Este aço é utilizado em várias aplicações, mas principalmente em mercados críticos como indústrias químicas e petroquímicas [27].

As variações nas composições dos aços duplex podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química em %-massa dos aços inoxidáveis duplex, com os correspondentes UNS (*Unified Numbering System*) e EN (*European Norm*) [17].

Grade	UNS	EN	C	Cr	Ni	Mo	Mn	N	Cu	W
First generation DSSs										
329	S32900	1.4460	0.08	23.0-28.0	2.5-5.0	1.0-2.0	1.0	not-defined	23.0-28.0	2.5-5.0
3RE60	S31500	1.4417	0.03	18.0-19.0	4.3-5.2	2.5-3.0	1.2-2.0	0.05-0.10	18.0-19.0	4.3-5.2
UR50	S32404		0.04	20.5-22.5	5.5-8.5	2.0-3.0	2.0	–	1.00-2.00	–
Modern DSSs										
2304	S32304	1.4362	0.03	21.5-24.5	3.0-5.5	0.0-0.6	2.5	0.05-0.20	–	–
2205	S31803	1.4462	0.03	21.0-23.0	4.5-6.5	2.5-3.5	2.0	0.08-0.20	–	–
2205	S32205	1.4462	0.03	22.0-23.0	4.5-6.5	3.0-3.5	2.0	0.14-0.20	–	–
DP-3	S31260		0.03	24.0-26.0	5.5-7.5	5.5-7.5	1.0	0.10-0.30	0.20-0.80	0.10-0.50
UR52N	S32520	1.4507	0.03	24.0-26.0	5.5-8.0	3.0-5.0	1.5	0.20-0.35	0.50-3.00	–
255	S32550	1.4507	0.04	24.0-27.0	4.5-6.5	2.9-3.9	1.5	0.10-0.25	1.50-2.50	–
DP-3W	S39274		0.03	24.0-26.0	6.8-8.0	2.5-3.5	1.0	0.24-0.32	0.20-0.80	1.50-2.50
2507	S32750	1.4410	0.03	24.0-26.0	6.0-8.0	3.0-5.0	1.2	0.24-0.32	0.50	–
Zeron100	S32760	1.4501	0.03	24.0-26.0	6.0-8.0	3.0-4.0	1.0	0.20-0.30	0.50-1.00	0.50-1.00

Os aços duplex começaram a ser utilizados no Brasil somente na década de 90. Apesar de esses aços apresentarem um bom desempenho em serviço, o processo de obtenção de uma peça por meio de fundição é bastante difícil, devido ao fato da metalurgia física desses sistemas, ser muito complexa [25].

2.1.5.1 Características dos aços duplex

Os aços duplex e super duplex são assim chamados por apresentarem uma microestrutura formada por duas fases (ferrita e austenita) e apresentarem estas fases em frações aproximadamente iguais, apresentando elevada resistência mecânica, boa ductibilidade, boa tenacidade, boa soldabilidade e elevada resistência à corrosão por pites e por frestas [8]. A quantidade exata de cada fase depende da composição química e do tratamento térmico ao qual a liga é submetida. A Figura 1 apresenta o diagrama de fase binário, onde podem ser observados os fenômenos relacionados ao resfriamento dos aços duplex.

Figura 1: Diagrama de fases binário para os aços duplex, onde α – ferrita e γ - austenita [28] [29].

Observado o diagrama de fases, nota-se que para que seja possível se obter os aços duplex, o material é aquecido a uma pequena faixa de temperaturas superior a 1400 °C, onde se encontram as fases $L + \gamma + \alpha$, e em seguida resfriado rapidamente, para que as duas fases coexistam após a solidificação da liga [28].

A microestrutura mista dos aços duplex é bem definida, onde é possível observar a matriz de ferrita, ou fase α , e ilhas de austenita, ou fase γ (Figura 2).

Figura 2: Microestrutura típica dos aços inoxidáveis duplex [30].

A ferrita consiste de uma fase cristalina composta por uma célula unitária cúbica de corpo centrado (CCC) e a austenita apresenta uma célula unitária cúbica de face centrada (CFC), conforme Figura 3.

Figura 3: Representação esquemática das células unitárias: (a) CCC e (b) CFC, apenas com átomos de ferro.

Esses dois cristais (CCC e CFC), formando soluções sólidas, onde átomos de ferro podem ser substituídos por átomos de níquel e cromo, coexistem em equilíbrio metaestável na microestrutura dos aços inoxidáveis duplex e super duplex após tratamento térmico de solubilização e resfriamento em água.

As duas fases distintas do Aço Inoxidável Super Duplex, apresentam características magnéticas diferenciadas, devido às suas microestruturas CCC e CFC, sendo a fase α – ferrítica magnética, e a fase γ – austenítica não magnética [31], o que faz com que este tipo de liga tenha um comportamento, no geral, de um material magnético.

A diferença básica entre os aços inoxidáveis duplex e super duplex consiste principalmente nas concentrações dos elementos de liga cromo, molibdênio e nitrogênio, sendo que alguns desses elementos interferem diretamente na resistência à corrosão por pite [25].

Estas ligas também são caracterizadas por terem uma baixa quantidade de carbono ($<0,03\%$ em massa) e adições de molibdênio, tungstênio, cobre, nitrogênio e outros elementos de liga [32].

2.1.5.2 Efeitos dos Elementos de liga nos Aço Duplex

Cromo

O cromo é o elemento responsável pelo aparecimento da película passiva presente nos aços inoxidáveis, protegendo-os de agentes corrosivos. A Figura 4 ilustra a influência do cromo na resistência à corrosão do material.

Figura 4: Efeito do teor crescente de cromo na resistência à corrosão atmosférica de ligas Fe-Cr.

O diagrama de equilíbrio Fe-Cr apresentado na Figura 5, mostra que o domínio de estabilidade da fase CFC (γ -austenita) do ferro é progressivamente diminuído pelo aumento de cromo, deixando de existir em teores superiores a aproximadamente 12%. Este resultado já era esperado uma vez que o cromo é um elemento alfa-gênico, estabilizador da fase ferrita [33].

Figura 5: Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Cr [33].

Molibdênio

O molibdênio é um elemento que tem a capacidade de atuar como estabilizador da microestrutura ferrita além de possuir uma grande influência na passividade e resistência química dos aços inoxidáveis, principalmente na presença de cloretos onde a passividade do cromo é pouco estável. A associação do molibdênio junto ao cromo, aumenta a estabilidade do filme passivo na presença de cloretos. A ação do molibdênio nos aços inoxidáveis é especialmente importante para o aumento da resistência às corrosões por pite e fresta [34].

A atuação e o mecanismo de como o molibdênio atua na melhora da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, ainda não é totalmente clara, existem várias teorias de como esta atuação é feita, entre elas [35]: que a melhora da resistência à corrosão é devido a uma melhora nas ligações no filme de óxido e da extinção de sítios ativos devido à formação de molibdatos ou pela formação de MoOOH [35]. Outros estudos mostraram

que o aumento da resistência foi atribuído à taxa de dissolução do Mo. Mas outros estudos sugeriram que a resistência não é conferida por conta desta taxa, já que este processo é muito rápido, mas sim pela redeposição do Mo, na forma de molibdato, fechando os pites formados após a dissolução do molibdênio [37] [38].

Níquel

O níquel é um elemento característico dos aços inoxidáveis e que favorece a formação da austenita, aumentando o campo de existência desta fase no diagrama de equilíbrio Fe-Ni, Figura 6, se estendendo a temperatura ambiente em aços que apresentam teores maiores do que 24% deste elemento.

Figura 6: Diagrama de equilíbrio de fases da liga Fe-Ni

A adição de níquel aumenta a ductilidade, a resistência mecânica e a soldabilidade e, em associação ao cromo, melhora a resistência à corrosão do aço inoxidável [33]. A adição de níquel retarda a formação de fases intermetálicas prejudiciais aos aços austeníticos, mas é muito menos eficaz que o nitrogênio quando se trata de aços duplex [34].

Nitrogênio

O nitrogênio atua como estabilizador da austenita e é geralmente acrescentado em ligas contendo molibdênio aumentando assim a resistência à corrosão em meio de cloreto. O nitrogênio ainda aumenta a resistência à corrosão por pite e reduz o índice de precipitação de carbonetos de cromo, e assim a susceptibilidade à sensitização. A adição do nitrogênio nos aços inoxidáveis duplex leva a aumentos consideráveis de resistência à corrosão, resistência mecânica e tenacidade que é dada devido ao alto teor de austenita, além de reduzir a segregação de elementos de liga (cromo e molibdênio) na ferrita.

Outros elementos de liga

Silício - Melhora a resistência à oxidação a altas temperaturas, atua de maneira análoga ao cromo.

Alumínio - Melhora a resistência à oxidação a altas temperaturas, seu comportamento é semelhante ao silício, porém o excesso deste elemento dissolvido na ferrita fragiliza o material [33].

Titânio e nióbio - Elementos estabilizadores nos aços austeníticos, impedindo o empobrecimento de cromo da matriz via precipitação em forma de carbonetos durante aquecimento e/ou resfriamento lento em torno de 700 °C, que provocaria uma diminuição da resistência local à corrosão [33]. Não apenas o nióbio e o titânio como também o tântalo, são elementos que em associação ao carbono, formam carbonetos mais estáveis que o carboneto de cromo, de forma que aços inoxidáveis que contêm estes elementos são denominados aços estabilizados. A função destes elementos é justamente formar esses carbonetos, diminuindo a quantidade de carbono disponível para reagir com o cromo, o que dificulta a sensitização e, conseqüentemente, diminui a ocorrência de corrosão intergranular [35].

Cobre - Elemento estabilizador da austenita apresenta boa condutividade térmica e elétrica e boa usinabilidade. Sua presença aumenta a resistência à corrosão por via úmida [34].

Fósforo - Fornece aos aços inoxidáveis boa usinabilidade.

Manganês - Pequenas quantidades deste elemento, associadas à presença de níquel, melhoram substancialmente as funções atribuídas ao níquel, como, por exemplo, o aumento da resistência mecânica. Sua presença aumenta a solubilização do nitrogênio

na austenita, porém deve-se lembrar que o excesso de nitrogênio solubilizado resulta na precipitação de nitretos de cromo, podendo assim ocorrer a sensitização.

O manganês reage com o enxofre, formando sulfeto de manganês. A morfologia e composição destes sulfetos exercem grande influência na resistência à corrosão, especialmente na corrosão por pite, reduzindo a resistência a este tipo de corrosão [33] [35].

Terras Raras - Os elementos classificados como terras raras vêm sendo adicionados às ligas desde a década de 60. Os óxidos formados por estes elementos estão entre os mais estáveis termodinamicamente, promovendo uma alta resistência à corrosão das ligas. O efeito proporcionado pelas características dos óxidos de terras raras é o de atuar como barreira ao transporte de oxigênio [36].

A adição de traços destes elementos às ligas faz com que os materiais se tornem mais resistentes à corrosão em altas temperaturas e em meio aquoso e previne a escamação do filme passivo da superfície da liga. As terras raras podem atuar como sítios para a nucleação dos óxidos superficiais ou ainda serem incorporadas ou se difundirem para os contornos de grão do óxido [37] [38].

Vários mecanismos foram propostos para explicar as melhorias propiciadas pela adição de elementos como Hf, Zr, Ce e Y, porém ainda sem um consenso geral. Nestes mecanismos as terras raras podem: atuar como sítios preferenciais para a nucleação de óxidos [39] [40]; modificar a microestrutura do óxido, modificando as velocidades de difusão e as tensões na camada de óxido [40] [41] [42]; reduzir o acúmulo de vacâncias na interface metal/óxido [43] [44]; formar uma camada intermediária de óxido, contendo os elementos reativos, a qual atua como uma barreira à difusão [45]; modificar as propriedades mecânicas do óxido [40]; promover efeito de enchavetamento mecânico [44] [46] [47]; alterar o mecanismo de crescimento do óxido que passa de difusão predominantemente catiônica para predominantemente aniônica [36] [48] [49].

2.1.5.3 Precipitados Intermetálicos

Apesar de a existência de numerosos elementos de liga favorecer o material em determinados casos, pode também o prejudicar. Se expostos por tempos prolongados a temperaturas entre 400 e 900°C, podem ser fragilizados pela precipitação de

intermetálicos. Dentre estes, a mais estudada é a fase sigma (σ), dura, frágil e rica em elementos estabilizadores de ferrita. Sua presença pode causar uma deterioração nas propriedades mecânicas do material, especialmente na tenacidade e na resistência à corrosão [50].

Particularmente entre 700°C e 900°C, pode ocorrer a formação de fase sigma que pode também ser originado como produto da decomposição eutetóide da ferrita original, gerando também austenita secundária, ou através da precipitação a partir da austenita e ferrita presentes. Já a 475°C, a ferrita presente pode se decompor em fase α rica em ferro e fase alfa linha (α') enriquecida em cromo [51].

A Figura 7 mostra um diagrama tempo-temperatura-precipitação esquemático dos precipitados que podem ocorrer quando o material é submetido a determinadas condições de tempo e temperatura.

Figura 7: Precipitados intermetálicos que podem ser encontrados nos aços inoxidáveis duplex [52].

2.1.5.4 Passividade dos Aços Duplex

Nos aços inoxidáveis o cromo contribui para a formação de uma fina camada de filme passivo (alguns nanômetros de espessura), formada por óxidos hidratados de Cr e Fe, que os protege contra o ataque corrosivo. Este filme age como uma camada protetora e reduz drasticamente a transferência de íons metálicos do metal para o meio ambiente [53].

Esta camada apresenta-se de forma contínua, insolúvel e não porosa, formando uma barreira entre o metal e o meio e, consequentemente, evitando a corrosão. Se, por alguma razão, a camada protetora for interrompida, esta se restabelece rapidamente, este fenômeno é chamado de repassivação. A repassivação só ocorre em meio oxidante (aerado) e garantida a ausência de espécies agressivas como cloretos [54].

Apesar de invisível, estável e com espessura finíssima, a camada passiva é muito aderente ao aço e tem sua resistência aumentada à medida que é adicionado mais cromo à liga. Em resumo, a camada passiva [55]:

- Protege o inox contra a corrosão do meio ambiente;
- Tem formação instantânea (cerca de 0,01 s);
- Apresenta alta resistência mecânica, o que dificulta seu desprendimento;
- É termodinamicamente estável, não reagindo com outros elementos para formar novos compostos;
- Está presente em toda a superfície do material;
- Não é porosa (bloqueia a ação do meio agressivo);
- É muito fina com 30 - 50 Å de espessura, e por isso invisível ao olho humano;
- É autorregenerável;
- É inerente ao aço inoxidável já que o cromo faz parte de sua composição química.

Estas características da camada passiva explicam porque o aço inoxidável não requer qualquer revestimento ou proteção contra corrosão, para permanecer brilhante e polido mesmo após décadas de uso.

Outros elementos como níquel, molibdênio, titânio e nióbio, para citar alguns, permitem que o inox seja dobrado, soldado, estampado e trabalhado de forma a poder ser utilizado nos mais variados produtos. A seleção correta do tipo de inox e de seu acabamento superficial são fatores importantes para assegurar uma longa vida útil ao material [55].

Em meios com maior concentração de íons cloretos e mais ácidos geralmente ocorre a quebra do filme passivo e a repassivação é evitada pelo alto teor do haleto. Portanto, os halogenetos, particularmente, os íons cloretos tendem a desestabilizar o filme passivo em aços inoxidáveis [53].

As condições mais propícias para uma boa passivação são aquelas em que a superfície da liga está isenta de qualquer contaminação e o meio de exposição seja oxidante. Porém, caso a camada passiva seja destruída e as condições do meio não permitam a repassivação, as taxas de corrosão podem ser elevadas, inclusive, muito superiores do que as do aço carbono [54]. Estes altos valores de densidade de corrente anódica se apresentam porque a região anódica (defeito no filme passivo) será muito menor que a região catódica (filme passivo).

2.1.5.5 Resistência Equivalente ao Pite (PRE)

Os aços inoxidáveis duplex podem ser caracterizados devido à sua resistência à corrosão por pites [24]. Os elementos de liga Cr, Mo e N conferem elevada resistência à corrosão por pites, e por isso, foram agrupados de modo a traduzir empiricamente a resistência à corrosão por pites, PRE_N (do inglês “*Pitting Resistance Equivalent*”), pode ser calculada de acordo com a Equação 1.

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

Embora esse número não forneça um valor absoluto para a resistência à corrosão e não seja aplicável a todos os ambientes, ele fornece uma visão geral da resistência esperada à corrosão localizada em uma solução aquosa de cloreto. Algumas ligas contêm tungstênio, que é outro elemento de liga que atua para aumentar a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis [22]. Para estas ligas, a resistência ao pite é expressa como PRE_W , de acordo com a Equação 2.

$$PRE_W = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 1,65(\%W) + 16(\%N) \quad (2)$$

Levando em conta o PRE_N os aços que apresentam um valor igual ou inferior a 39 são chamados de Aços Inoxidáveis Duplex. Já ligas que tem o PRE_N entre 40 e 48, são

conhecidas como Aços Inoxidáveis Super Duplex [56]. Ligas que apresentam este valor em torno de 49 são chamadas de Aços Inoxidáveis Hiper Duplex.

Na Tabela 2 são apresentados os valores de resistência ao pite para diferentes aços inoxidáveis [26].

Tabela 2: Número de PRE_{N/W} para diferentes aços duplex, austeníticos e super austeníticos.

Grade	UNS	C	Cr	Ni	Mo	W	Cu	N	PRE _{N/W}
Lean Duplex	S32101	0.03	21.5	1.5	0.3	-	-	0.22	25
	S32304	0.02	23	4	0.3	-	0.3	0.10	25
Standard Duplex	S31803	0.02	22	5.5	3.0	-	-	0.17	35
	S32205		22.5	5.8	3.2	-	-	0.17	36
Superduplex	S32750	0.02	25	7	4.0	-	0.5	0.27	43
	S32760	0.03	25	7	3.5	0.6	0.5	0.25	42
Superaustenitic									
904L	N08904	0.02	20	24.5	4.2	-	1.5	0.05	35
254 SMO	S31254	0.02	20	18	6.1	-	0.7	0.20	43
Austenitic									
304L	S30400	0.02	18.2	8.1	0.3	-	-	0.07	20
316L	S21600	0.02	16.3	10.1	2.1	-	-	0.07	24
317L	S31703	0.02	18.4	12.4	3.2	-	-	0.07	30

2.1.6 Aço Inoxidável Super duplex UNS S32760

O UNS S32760 é um AISD de alta liga para utilização em ambientes agressivos. Suas propriedades incluem: desempenho garantido quanto à resistência à corrosão, apresentando um índice equivalente de resistência ao pite (PRE) maior que 40; alta resistência à corrosão por pite e por fresta; excelente resistência à corrosão sob tensão em ambientes contendo cloreto e ácidos; alta resistência à erosão e corrosão por fadiga; excelentes propriedades mecânicas; possibilidades de redução de peso quando empregado em substituição aos aços inoxidáveis austeníticos, duplex e ligas de níquel, em virtude de possuir maiores tensões admissíveis que estes materiais; boa soldabilidade; condutividade térmica alta; baixo coeficiente de expansão térmica e excelente tenacidade [29].

Sendo assim, suas principais aplicações são em: trocadores de calor e tubos para transporte de óleo e gás; componentes mecânicos e estruturais; equipamentos para indústria nuclear; equipamentos para transporte de substâncias ricas em cloretos; utilização na fabricação de eixos, rotores, turbinas, rolos compressores que exijam

elevada resistência à corrosão por fadiga; tanques e vasos para a indústria química; peças e equipamentos sujeitos a contato com água salgada [57].

Este tipo de material possui diferentes nomenclaturas que podem ser utilizadas para designa-lo. Cada agência regulatória possui sua denominação, como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3: Nomenclaturas do Aço Inoxidável Super duplex UNS S 32760, por diferentes Normas [58]:

<i>Norma</i>	EN/DIN	AFNOR	AISI	GOST	BRANDS®	NACE	ISO	UNS
<i>Sigla</i>	1.4501	Z3CND25.06Az	F55	12Kh13	ZERON100	MR01-75	15156	S 32760

2.2 Corrosão Metálica

A corrosão metálica corresponde a um processo de oxidação-redução onde o metal é oxidado sob a ação de um meio contendo um ou mais oxidantes. Este processo pode ser favorecido pela ação de um esforço físico ao qual esteja submetido o material metálico.

O processo de oxido-redução é por definição, uma reação onde ocorre perda de elétrons, por parte da substância que é oxidada, e ganho de elétrons por parte da substância que é reduzida. A oxidação de um metal pode ocorrer pela reação onde o metal e o oxigênio são os reagentes e, neste caso se tem a formação de um óxido como produto. O produto formado permanece sobre a superfície do metal formando uma barreira que separa fisicamente o metal do meio.

Para que a reação tenha continuidade, um ou ambos os reagentes devem se difundir na camada de óxido. Dessa forma, tanto o metal pode ser transportado para a interface óxido/oxigênio e reagir, quanto o oxigênio pode ser transportado para a interface metal/óxido e também reagir.

Quando uma liga está exposta a um meio contendo oxigênio, óxidos de todos os elementos presentes se formarão. Durante os estágios iniciais da oxidação formam-se diversas fases havendo uma competição entre os elementos pelo oxigênio, este fenômeno ocorre por alguns óxidos serem mais estáveis que outros. As condições termodinâmicas para a formação dos óxidos são controladas pelas atividades dos componentes metálicos da liga, pela pressão de oxigênio no meio e pelas afinidades relativas dos elementos metálicos pelo oxigênio. Devido a essa competição entre os elementos da liga pelo

oxigênio, há uma tendência de a liga tornar-se recoberta com o óxido termodinamicamente mais estável.

Esta situação permite a oxidação seletiva de essencialmente um elemento da liga. Os óxidos formados sobre as ligas são normalmente dispostos em camadas, onde o óxido termodinamicamente mais estável está mais próximo da fase metálica [59]. A oxidação das ligas, normalmente, consiste de dois estágios: um estágio transiente, durante o qual uma variedade de óxidos é formada [60] e um segundo estágio, onde somente as fases termodinamicamente estáveis continuam a crescer.

Nos estágios iniciais, a maioria dos elementos de liga são oxidados antes que o óxido atinja a situação de regime estacionário. Esta oxidação transiente pode influenciar a natureza do óxido final e é particularmente importante para composições limites entre o comportamento protetor e não protetor [61]. À medida que a oxidação prossegue, começam a ocorrer difusão e deslocamento de reações. As espécies a se difundirem são o oxigênio em direção à interface metal/óxido e íons metálicos em sentido contrário.

Quando o oxigênio se difunde mais rapidamente que os íons metálicos, a fração volumétrica de óxido é aproximadamente igual à do elemento presente na liga, porque o elemento é convertido a óxido "in situ" com praticamente nenhuma difusão. Dessa forma, o novo óxido forma-se na interface metal/óxido. Por outro lado, quando a difusão do oxigênio é lenta, comparada à difusão dos íons metálicos, a fração volumétrica do óxido pode ser substancialmente maior que a desse elemento na liga [36]. Neste caso, o novo óxido forma-se na interface óxido/gás.

Após um curto período, o óxido formado como uma camada contínua sobre a superfície da liga pode degradar-se devido, principalmente, às tensões térmicas induzidas, que podem causar trincas e escamação do óxido. A oxidação subsequente resulta na formação, novamente, do óxido termodinamicamente mais estável. Dessa forma, a liga vai se empobrecendo nos elementos que são seletivamente oxidados e, a cada novo período de oxidação, o estágio transiente torna-se mais longo. Assim, a liga ficará severamente empobrecida no elemento seletivamente oxidado, o que impossibilitará a formação de uma camada contínua do óxido desse elemento sobre a superfície da liga e um óxido menos estável se formará [36].

As reações básicas da corrosão em meio aquoso são de natureza essencialmente eletroquímica, onde os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra.

De uma maneira sucinta, este processo subdivide-se em três etapas: processo anódico (passagem dos íons para a solução), deslocamento de elétrons e íons (transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico), seguida da difusão de cátions e migração de ânions na solução, e processo catódico (recepção dos elétrons pelos íons ou moléculas da solução) [15].

Os principais tipos de falhas por corrosão em aços inoxidáveis em processos industriais e químicos são apresentados na Figura 8.

Figura 8: Principais falhas por corrosão em aços inoxidáveis detectadas em processos industriais [62].

Dentre os vários tipos de corrosão existentes, podem-se citar os mais importantes: corrosão generalizada, corrosão alveolar, corrosão por frestas, corrosão sob tensão, corrosão intergranular, corrosão filiforme e corrosão por pite [63].

2.2.1 Corrosão Generalizada

Também conhecida como corrosão uniforme, é a forma menos agressiva de corrosão. O ataque, neste caso, se estende de forma homogênea sobre toda a superfície metálica, e sua penetração média é igual em todos os pontos, Figura 9.

Figura 9: Exemplo de corrosão uniforme em aço carbono [64].

2.2.2 Corrosão Intergranular

Este tipo de corrosão localiza-se entre os grãos da estrutura cristalina do material metálico (contorno de grãos), como é exemplificado na Figura 10. O material perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando submetido a esforços mecânicos menores que o esperado.

Figura 10: Micrografia da corrosão intergranular de um aço inoxidável [65].

2.2.3 Corrosão Filiforme

A corrosão filiforme se processa sob a forma de finos filamentos que se propagam em diferentes direções e que não se cruzam. Ocorrem geralmente em superfícies metálicas revestidas com filmes poliméricos, Figura 11, tintas ou metais ocasionando o deslocamento do revestimento.

Figura 11: Corrosão filiforme, observada sob uma resina epóxi na superfície de aço carbono (LEC/USP).

2.2.4 Corrosão Alveolar

A corrosão alveolar se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, Figura 12, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro.

Figura 12: Imagem da formação de corrosão alveolar sobre uma superfície metálica [66].

2.2.5 Corrosão em Frestas

Este tipo de corrosão é uma variação da corrosão por pite e se apresenta em junções ou zonas em que a renovação do meio corrosivo só pode ser obtida por difusão (movimento de íons causado por um gradiente de concentração). Esta condição de falta de renovação do meio corrosivo (estagnação) pode ser obtida também quando se tem sedimentação ou quando se utilizam juntas de material absorvente ou poroso. De uma maneira geral este tipo de corrosão ocorre em frestas com espessura de poucos centésimos de milímetro ou menor.

Figura 13: Exemplo de corrosão por frestas que ocorrem nas junções de dutos [67].

2.2.6 Corrosão Sob Tensão

Sob os efeitos combinados do estresse e certos ambientes corrosivos, os aços inoxidáveis podem estar sujeitos a uma forma muito rápida e grave de corrosão: a corrosão sob tensão. A corrosão sob tensão é conhecida como um processo de desgaste de materiais metálicos em decorrência da ação de tensões mecânicas, que podem ser aplicadas ou residuais, causadas por usinagem, em conjunto com um ambiente corrosivo. Este tipo de corrosão é caracterizada pela formação de trincas, o que favorece a ruptura do material [68].

A corrosão sob tensão em metais pode ser o resultado de cargas aplicadas em serviço, de ou tensões criadas pelo tipo de montagem, por exemplo, ou ainda de tensões residuais resultantes do método de fabricação, tais como a laminação a frio. O ambiente mais prejudicial para os metais, que é capaz de gerar a corrosão, é uma solução de cloreto e água, como a água do mar, especialmente em temperaturas elevadas.

Figura 14: Exemplo de corrosão sob tensão em aços inoxidáveis [68].

2.2.7 Corrosão por Pite

A corrosão por pites é um tipo de ataque muito localizado, onde o filme passivo é rompido em pequenas áreas, tornando esta área suscetível ao ataque, resultando em pequenos furos que penetram no metal, Figura 15, enquanto que as outras regiões da superfície permanecem passivas [9].

Figura 15: Corrosão por pites em tubos de aço inoxidável [69].

O pite ocorre devido ao rompimento da película passiva, causado por agentes químicos ou esforços mecânicos. Geralmente causados pela presença de halogenetos no meio de emprego do aço inoxidável. O motivo deste tipo de corrosão ser de tamanha seriedade está no fato de que uma vez iniciado o pite, ele tem uma forte tendência a continuar seu crescimento, pois a acidez no interior do pite se eleva substancialmente (pH diminui) em virtude da hidrólise do haleto formado, dificultando a restituição da camada de passivação inicial [33].

Os principais fatores que promovem a corrosão por pites são [2]:

- Soluções de cloretos e sais oxidantes.
- Soluções neutras, aeradas, de halogenetos.
- O aumento da temperatura, associado aos demais fatores, acelera o processo de corrosão.

A célula formada na corrosão por pite é constituída por pequenos ânodos e cátodos com grande área. Por esta razão, as velocidades de corrosão elevadas ocasionam a danificação de componentes metálicos mais rapidamente, quando comparada à corrosão generalizada. Em ligas passiváveis o pite é nucleado e o potencial de oxidação do ambiente é que definirá se haverá o crescimento do pite ou a repassivação [70]. Sendo

assim a corrosão por pites é descrita como sendo uma sequência de três etapas: nucleação, propagação metaestável e propagação estável (crescimento).

A etapa de nucleação é um local de quebra da camada passiva por íons agressivos no meio. O processo pode então continuar a corrosão no metal desprotegido revelado pela etapa de iniciação. A velocidade de corrosão é aumentada pelo fato de que um ambiente mais agressivo é produzido pela própria reação de corrosão. No entanto, nas fases anteriores da propagação do pite, quando os pites ainda são muito pequenos, os pites podem ter repassivação espontaneamente. Esta etapa é frequentemente referida como o crescimento de pites metaestáveis. A fase de propagação estável é atingida quando repassivação espontânea não é mais possível [71].

O mecanismo de nucleação dos pites pode ocorrer de diferentes formas dependendo do meio ao qual o material está exposto. Um exemplo de como a nucleação pode ocorrer é demonstrado na Figura 16, onde o cloreto presente no meio complexa os íons metálicos da camada passiva formando um complexo solúvel causando assim defeitos na camada protetora [72].

Figura 16: Possível reação de quebra do filme passivo e formação de óxidos [71].

Após a quebra da camada passiva, e quando o filme passivo não consegue mais se autorregenerar, ocorre o processo responsável pelo crescimento do pite. O mecanismo deste processo pode ser descrito em quatro etapas principais, que se repetem inúmeras vezes [72]:

- Reação Anódica:

- Reação Catódica:

- Migração de íons Cl^- .

- Acidificação:

- Mais dissolução $\rightarrow$ nova migração de $\text{Cl}^- \rightarrow$ mais acidificação...

Na Figura 17 é apresentada uma representação esquemática do crescimento dos pites após a quebra da camada passiva.

Figura 17: Representação esquemática do crescimento do pite.

2.3 Temperatura Crítica De Pite

A ocorrência da corrosão por pite depende de algumas variáveis como por exemplo, da composição do meio, da concentração do íon agressivo, da temperatura, da composição da liga, do tratamento superficial, condição metalúrgica, etc. A temperatura é um fator importante, pois exerce forte influência na mobilidade dos íons cloreto [7].

Quando o meio ao qual o metal está exposto é favorável à complexação dos íons metálicos da camada passiva, facilitando a sua quebra, em temperaturas não muito elevadas o metal do substrato é capaz de reagir com o oxigênio da solução e reconstituir as imperfeições da camada danificada fazendo com que a mesma se regenere. Existe uma temperatura, a partir da qual, o cloreto forma estes complexos metálicos mais rápido do que o filme de óxido consegue se reconstituir, levando o metal a sofrer corrosão localizada

através do aparecimento de pites. Essa temperatura é definida como a Temperatura Crítica de Pites.

A ASTM (*American Society for Testing and Materials*) normatiza a determinação da CPT e resistência ao pite para aços inoxidáveis comuns, como por exemplo, nas normas ASTM - G150 [73] e ASTM - G48 [74]. Entende-se por temperatura crítica de pite a temperatura mínima necessária para ocorrer a nucleação de pites estáveis

A norma G150 apresenta um método, inicialmente para a determinação da CPT pela aplicação de um potencial fixo ao eletrodo de trabalho (0,7 V), em meio de NaCl 1,0 mol L⁻¹, acompanhado de uma variação controlada da temperatura, monitorando-se a densidade de corrente. A temperatura em que a densidade de corrente atingir 100 μAcm^{-2} e permanecer acima deste valor por mais de 60 segundos, é a temperatura crítica de pite.

Outra forma de se fazer esta medida seguindo a norma ASTM G150, consiste no levantamento de curvas de polarização em diferentes temperaturas, e posterior análise gráfica dos potenciais quando a densidade de corrente atinge o valor de 100 μAcm^{-2} . A correspondente CPT corresponde à temperatura em que ocorre a inflexão com queda brusca do potencial.

Pela norma G48 a CPT é determinada pela imersão de um corpo de prova do material em estudo em meio contendo 6% de FeCl₃ e 1% de HCl, durante 72 horas a uma temperatura fixa. Se após o ensaio a formação de pites não for visualmente constatada a temperatura deve ser aumentada gradualmente, 5 °C de cada vez, até que seja observada a formação de pites.

Estas normas são originalmente indicadas para aços inoxidáveis convencionais e quando aplicadas para o aço super duplex algumas inconveniências podem ser encontradas, como por exemplo, o baixo poder corrosivo da solução indicada pela G150 perante a elevada resistência à corrosão da liga e o longo período de ensaio necessário para os ensaios da G48. Além disso em alguns casos, para esse tipo de liga, sem a aplicação de um potencial anódico, a corrosão por pite pode ocorrer em um tempo maior que o tempo de ensaio indicado.

MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais Utilizados

Foram utilizadas duas ligas de aço inoxidável super duplex UNS S32760, as quais serão chamadas de “606” e “602”. A diferença entre as duas ligas está na composição química (Tabela 4). Na liga “602” foram aumentados os teores de cromo e molibdênio, os elementos que mais contribuem para o valor PRE (Resistência Equivalente ao Pite). Com o aumento destes elementos o valor do PRE_N foi elevado de 40, na amostra “606”, para 41 na amostra “602”.

Tabela 4: Composição química das amostras (% em massa), e seus respectivos PRE_N e PRE_W .

Amostra	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	Cu	N	P	S	PRE_N	PRE_W
606	0,017	0,47	0,69	24,90	6,29	3,37	0,62	0,59	0,25	0,029	0,001	40,0	41,0
602	0,024	0,35	0,60	25,30	6,84	3,55	0,63	0,54	0,25	0,017	0,001	41,0	42,0

As amostras foram usinadas em formato cilíndrico com área transversal em torno de $0,32 \text{ cm}^2$ e acopladas a hastes de latão para fazer o contato elétrico. Os conjuntos amostras/latão foram embutidos em Teflon para delimitar a área a ser exposta (Figura 7).

Figura 18: Eletrodos de trabalho utilizados nos ensaios eletroquímicos.

3.2 Ensaios Eletroquímicos

3.2.1 Célula eletroquímica e Condições de trabalho

A célula eletroquímica utilizada foi a com configuração de três eletrodos (Figura 19), sendo composta pelos seguintes eletrodos:

- Eletrodos de trabalho: confeccionados com as ligas “606” e “602”, conforme descrito no item 3.1.
- Contra eletrodo: placa de platina com área de aproximadamente 10 cm².
- Eletrodo de referência: eletrodo de calomelano saturado.

Em todos os ensaios realizados a solução de trabalho era composta de FeCl₃ 6% e HCl 1% em massa. A escolha desta solução foi feita por ser a solução que, geralmente, é usada na norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) ASTM-G48 para as análises de corrosão por pite (29).

Figura 19: Esquema da célula utilizada nos ensaios eletroquímicos.

Os ensaios foram realizados em diversas temperaturas. Para a amostra “606” foram entre 25 °C e 55 °C, e para a amostra “602” a faixa de temperatura foi de 25 °C a 85 °C. Estas faixas de temperaturas foram escolhidas com base no comportamento das ligas e nas temperaturas críticas de pite das mesmas.

3.2.2 Potencial de circuito aberto em função do tempo

O potencial de circuito aberto (E_{ca}) é o potencial de um eletrodo medido em relação a um eletrodo de referência. Quando a condição estacionária (ou quase estacionária) é atingida na interfase metal/solução, o potencial de circuito aberto pode ser chamado de potencial de corrosão (E_{corr}), neste caso específico.

O monitoramento do E_{ca} em função de tempo também pode mostrar várias características da superfície estudada, entre elas a tendência à oxidação ou passividade do material, homogeneidade de uma amostra, etc. [75].

As medidas foram realizadas de maneira que os potenciais atingissem uma variação inferior ou igual a 1 mV em um intervalo de tempo de 10 minutos. Esta condição foi alcançada após 7200 segundos (duas horas).

Com esta técnica foi possível observar a variação do potencial quase estacionário (potencial de corrosão) conforme o metal era submetido às diferentes temperaturas. Os ensaios foram realizados a várias temperaturas. A amostra “606” foi analisada em temperaturas entre 25 °C e 65 °C, e a amostra “602” em temperaturas entre 25 °C e 85 °C.

3.2.3 Polarização Potenciodinâmica Anódica

Técnica empregada, em diversas temperaturas, para determinar os valores de densidade de corrente de passivação, a faixa passiva de potencial, o potencial de elevação da corrente e o potencial de pite, se for o caso. Estes valores foram obtidos através das curvas de polarização que foram levantadas por meio da aplicação de potenciais ao eletrodo de trabalho, submerso na solução de estudo (FeCl_3 6% + HCl 1%), a partir do potencial de corrosão, no sentido anódico, com uma velocidade de varredura constante e padronizada, de $1,0 \text{ mVs}^{-1}$. A resposta do sistema foi dada em densidade de corrente.

Através das curvas de polarização, em diversas temperaturas, foram obtidos, além dos parâmetros citados anteriormente, os valores da temperatura crítica de pite para as ligas estudadas.

3.2.4 Temperatura Crítica de Pite (TCP)

A determinação de TCP foi feita por meio de curvas de polarização realizadas em diversas temperaturas. A temperatura crítica de pite é tida como sendo a temperatura mínima em que pode existir a nucleação do pite. Este parâmetro é obtido através da determinação do potencial de elevação de corrente, que segundo normas da ASTM, é o potencial em que a densidade de corrente atinge o valor de $100 \mu\text{Acm}^{-2}$ [73].

3.2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Esta técnica é não estacionária, e consiste na perturbação do sistema com uma pequena amplitude do potencial ou da corrente para o estudo da interfase metal-solução. Esta perturbação gera uma resposta que se bem analisada e tratada permite verificar processos físicos, químicos e eletroquímicos que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho.

Os dados obtidos por EIE são representados por dois tipos de diagramas, o chamado de Nyquist, onde se tem a componente imaginária (Z'') em função da componente real da impedância (Z'), e o diagrama de Bode (que inclui o módulo da impedância ou o ângulo de fase em função do logaritmo da frequência) [76].

Os Diagramas de Nyquist permitem obter a resistência ôhmica da solução a altas frequências, e também a resistência de polarização (R_p) em frequências tendendo a zero, quando o semicírculo formado, intercepta a curva com o eixo real. Em alguns casos, quando o processo de eletrodo ocorre em uma única etapa, com formação de um semicírculo perfeito, R_p é igual à Resistência de Transferência de Carga (R_{tc}) na interface metal/eletrólito.

Estes diagramas também mostram a presença de arcos capacitivos e indutivos. A análise quantitativa apresenta informações sobre o possível mecanismo das reações que estão ocorrendo na superfície do eletrodo. Os diagramas de Nyquist não apresentam dados explícitos quanto à frequência, além do que não é possível a visualização clara das constantes de tempo, quando são muito próximas [77].

Os diagramas de Bode, quando apresentados o Módulo da Impedância ($|Z|$) em função do logaritmo da frequência, mostram em altas frequências a resistência da solução, com melhor precisão que nos diagramas de Nyquist. E em baixas frequências há domínio

da R_p que pode ser obtida a partir do prolongamento da curva de $|Z|$ para frequências muito próximas de zero, quando $Z'' = 0$. E ainda em frequências intermediárias, quando apresenta uma reta com inclinação de -1 a extrapolação desta para o eixo $\log|Z|$ permite calcular a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}).

Quando os diagramas de Bode apresentam o Ângulo de fase em função do logaritmo da frequência, em baixas e altas frequências o ângulo de fase é aproximadamente zero, ou seja, somente mostra a componente real, isto é, um resistor puro. Em frequências intermediárias, o valor do ângulo de fase aumenta com o aumento da componente imaginária da impedância, podendo dar informações sobre a presença de uma ou mais constantes de tempo e, em consequência, um ou mais processos na interface [78].

Os diagramas de Impedância Eletroquímica foram todos obtidos em um potenciostato da *Metrohm μ AUTOLAB Type III*, com a interface *Nova 1.5*. A amplitude de potencial aplicada foi de ± 10 mV, em uma faixa de frequência entre 100 kHz e 100 mHz.

3.3 Microscopias

3.3.1 Preparo das amostras

Peças das ligas em estudo foram usinadas em formato cilíndrico, com dimensões de aproximadamente 1,2 cm de diâmetro e 1,0 cm de altura.

Cada amostra recebeu tratamento superficial, na secção transversal na qual foram realizados os ensaios de microscopia. Este tratamento foi feito com lixas de carbetto de silício de granas 120, 400, 800, 1200 e 2500 e na sequência as peças passaram por polimento em pasta de diamante de 3 e 1 μ m, Figura 20.

Figura 20: Amostras dos aços super duplex 602 e 606, após polimento até pasta de diamante grana 1 μ m.

3.3.2 Microscopia óptica

Para os ensaios de microscopia óptica as amostras passaram pelo processo de revelação da superfície, feita por ataque eletroquímico. As amostras previamente polidas foram submetidas à aplicação de um potencial de 3 V durante um período de 12 segundos em meio de uma solução a 15 %, em massa, de hidróxido de potássio [25].

As imagens foram obtidas em um microscópio Olympus BX60M, com as lentes objetivas de 5x, 10x, 20x, 50x e 100x. E tratadas com software *Motic Images Plus 2.0*.

A técnica foi empregada para a identificação e quantificação das fases presentes nos aços e também para uma avaliação da uniformidade e distribuição destas fases.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raio X (EDS).

Na microscopia eletrônica de varredura, a área a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, entre outros. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

Nesta técnica utilizam-se principalmente dois tipos de imagens: por elétrons secundários e por elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários são de baixa energia, e por isto proveniente da superfície da amostra. Por serem emitidos de uma espessura muito pequena, eles fornecem imagem da topografia da superfície sendo os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Os elétrons retroespalhados, são de alta energia, e provém de uma região muito mais ampla que a correspondente ao diâmetro do

feixe incidente. Devido a esta propriedade a imagem gerada é característica da variação de composição do volume analisado, pois a intensidade de retroespalhamento cresce com a massa atômica do elemento. Assim, regiões que contenham elementos pesados geram sinal mais intenso (mais claras) que as regiões que contenham elementos leves (mais escuras) [79].

É muito comum, hoje em dia, o acoplamento aos microscópios eletrônicos de detectores de raios-X. Através da captação e da análise dos raios-X emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região de incidência do feixe de elétrons. Os espectrômetros mais comuns, para captação e análise dos raios-X emitidos são: EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) que mede a energia da radiação emitida.

Alguns microscópios eletrônicos ao invés de apresentarem uma fonte termiônica como o filamento de tungstênio, apresentam uma fonte de emissão eletrostática (FEG - *Field Emission Electron Guns*) que é constituída de um monocristal de tungstênio com uma ponta extremamente fina. Esta ponta tem cerca de 100 nm ou menos, o que confere um campo elétrico extremamente alto. Como consequência tem-se uma grande emissão de elétrons resultando em uma elevada densidade de corrente, com isso pode-se obter uma resolução de 1 a 2 nm. Devido à maior corrente e menor tamanho do feixe eletrônico, das fontes de emissão eletrostática, elas produzem excelentes imagens. Um aspecto negativo é a menor estabilidade do feixe eletrônico quando comparado com as fontes termiônicas [80].

As microscopias eletrônicas de varredura e EDS foram todas obtidas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP) no equipamento FEG Jeol modelo JSM – 7401 F – *Field Emission Scanning Electron Microscope*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Morfológica

4.1.1 Microscopia Óptica

As imagens por microscopia óptica foram obtidas para que as fases do aço fossem observadas. E também de modo que fosse possível, além de quantificar, visualizar a distribuição, formato e uniformidade dos grãos austeníticos sobre a matriz ferrítica.

Após o ataque eletroquímico, com KOH, das superfícies das amostras, estas foram levadas ao microscópio óptico, onde foram feitas imagens com diferentes lentes objetivas. Na Figura 21 são apresentadas as microscopias para a amostra 606 nos aumentos de 5x e 10x.

Figura 21: Microscopia óptica de diferentes regiões da amostra de aço inoxidável super duplex “606”, após ataque eletroquímico com KOH 15 %, com objetivas de 5x (a, b) e 10x (c, d).

Pelas imagens obtidas é possível observar que os grãos de austenita, as ilhas mais claras, são bem distribuídos pela matriz da fase ferrítica, e que apesar de apresentar alguns grãos maiores, no geral a distribuição da fase austenítica se apresenta sem regiões preferenciais para a formação dos grãos maiores.

Pelas Figura 21 (c) e (d) nota-se uma relativa uniformidade nos grãos de austenita: a maioria dos grãos apresenta um formato alongado e com bordas irregulares. E por essas imagens é possível notar também que existem pontos de cor diferente nos grãos maiores de austenita. As formações destes pontos de cor diferentes também podem ser observadas na fase ferrítica, na qual são menos visíveis devido ao ataque eletroquímico que ocorre nesta fase.

Na Figura 22 são apresentadas as imagens da superfície do aço “606” com lentes objetivas de 20x, 50x e 100x.

Figura 22: Microscopia óptica de diferentes regiões da amostra de aço inoxidável super duplex “606”, após ataque eletroquímico com KOH 15 %, com objetivas de 20x (a), 50x (b) e 100x (c).

As microscopias apresentadas na Figura 22 possibilitam uma visão mais detalhada das duas fases, onde é possível notar que existem pontos diferentes nas duas fases, que podem ser precipitados ou então defeitos causados pelo tratamento superficial.

Nota-se também, nas Figura 22 (b) e (c), que aparentemente existem divisões na fase da matriz ferrítica, que podem ter ocorrido devido ao fato de que a fase é sensível ao ataque eletroquímico realizado.

Na Figura 23 são apresentadas as microscopias ópticas para o aço “602”, após o ataque eletroquímico.

Figura 23: Microscopia óptica de diferentes regiões da amostra de aço inoxidável super duplex “602”, após ataque eletroquímico com KOH 15%, com objetivas de 5x (a, b) e 10x (c, d).

Nas imagens obtidas com a objetiva de 5x, (Figura 23 (a) e (b)), é possível observar que existe a formação de duas diferentes regiões da fase austenítica. Uma em que os grãos se apresentam maiores e mais alongados e outra que contém grãos mais arredondados e de tamanhos significativamente menores.

As imagens realizadas com a objetiva de 10x mostram claramente a irregularidade dos grãos da fase austenítica. E ainda, possibilita observar que a liga “602” também apresenta pontos diferentes nas duas fases.

Pelas imagens apresentadas na Figura 24, que foram obtidas com lentes objetivas de 20x, 50x e 100x, nota-se a existência do mesmo tipo de precipitado e/ou defeitos nas duas fases da liga.

Figura 24: Microscopia óptica de diferentes regiões da amostra de aço inoxidável super duplex “606”, após ataque eletroquímico com KOH 15 %, com objetivas de 20x (a), 50x (b) e 100x (c).

Estudos mais detalhados das fases, para ambas as ligas, foram realizados por microscopia eletrônica de varredura.

Pelas imagens de microscopia óptica foi também realizada a quantificação das fases, com o auxílio do programa *Motic Images Plus 2.0*, a qual é feita pela diferença de coloração entre as fases. A fase mais escura, neste caso a fase ferrítica, é preenchida por uma cor previamente definida e obtêm-se a porcentagem da área da imagem que está preenchida com esta cor, sendo a área restante relativa à outra fase (austenítica).

Na Figura 25 são apresentados dois exemplos de como são feitas as obtenções das áreas para a determinação da porcentagem da área. Para esta análise o *software* considera apenas duas diferentes tonalidades da imagem, admitindo que cada uma destas tonalidade se refere a uma fase observada, transformando toda a tonalidade mais escura em uma terceira cor (verde) que corresponde a fase ferrítica.

Figura 25: Exemplos da determinação das porcentagens das áreas ocupadas por cada fase pelas microscopias ópticas das amostras de aço inoxidável super duplex “606” ((a) e (b)) e “602” ((c) e (d)), após ataque eletroquímico com KOH 15 %, com objetivas de 20x.

A determinação das porcentagens das fases foi feita com base em uma média de várias medidas, que foram realizadas em diferentes regiões da superfície das amostras. Os resultados obtidos e o valor médio são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Valores das áreas, em %, ocupadas pelas fases ferrítica (α) e austenítica (γ) nas microscopias óticas, calculada pelo software *Motic Images Plus 2.0*.

	Medida 1		Medida 2		Medida 3		Medida 4		Medida 5		Média	
Amostra	α	γ	α	γ	α	γ	α	γ	α	γ	α	γ
606	56,8	43,2	55,8	44,2	56,2	43,8	56,4	43,6	56,1	43,9	56,3±0,4	43,7±0,4
602	58,5	41,5	57,3	42,7	58,5	41,5	58,1	41,9	58,4	41,6	58,2±0,5	41,8±0,5

Os resultados obtidos mostram que a proporção austenita/ferrita é maior na amostra “606”. Entretanto estes resultados não levam em conta as regiões de defeitos e/ou precipitados existentes nas fases, pois o programa utilizado considera que apenas uma variação de tonalidade, ou seja, todas as regiões mais escuras das imagens foram consideradas como sendo da fase ferrítica.

Esses resultados confirmam que as fases estão presentes em frações comparáveis, como é esperado para este tipo de aço.

4.1.2 Análise dos materiais por MEV e EDS

Os ensaios por microscopia eletrônica de varredura e por dispersão de energia foram realizados sobre as amostras com o objetivo de observar a morfologia e o tamanho dos precipitados existentes nas amostras de aço super duplex “606” e “602” respectivamente; e pelas análises por espectroscopia por dispersão de energia, determinar a composição das precipitado e também a distribuição dos elementos pelas ligas.

4.1.2.1 Amostra “606”

Na Figura 26 é apresentada a imagem por MEV para a amostra de aço super duplex “606” polido até pasta de diamante, com magnificação de 1.000 x.

Pela imagem obtida, observa-se a existência de precipitado na superfície da amostra, a princípio em duas formas distintas. Uma menor de coloração escura (Tipo 1) e outra maior que apresenta uma mescla de tonalidades (Tipo 2).

Figura 26: Microscopia eletrônica de varredura para o aço inoxidável super duplex “606”, após polimento até pasta de diamante de 1µm, com magnificação de 1000 x.

Observadas a microscopia da Figura 26, é perceptível que o precipitado do Tipo 1, situado na região central esquerda da imagem, apresenta dimensões significativamente menores que o precipitado do Tipo 2, observado no centro da imagem.

Varrendo a superfície da amostra vários outros precipitados do Tipo 2 foram encontrados, dois deles são apresentados na Figura 27.

Figura 27: Microscopia eletrônica de varredura dos precipitados encontrados no aço inoxidável super duplex “606”, após polimento até pasta de diamante de 1µm, com magnificação de 20.000 x.

Quando o precipitado do Tipo 2 é ampliado, observa-se claramente a existência de três regiões distintas, com contornos bem definidos. Nas quais a Região 1 apresenta uma tonalidade de intermediária, em comparação as demais, indicando que em sua composição deve conter elementos de massa atômica menor que a composição do Substrato e da Região 3, e massa maior que dos elementos da Região 2.

A Região 2 aparentemente é uma fase mais “macia” que não está tão bem aglutinada ao substrato tanto quanto as demais regiões.

E a Região 3 parece ser uma fase rica em elementos mais pesados que as demais regiões e que envolve a Região 2, e é envolvida pela Região 1.

Para determinar a composição de cada uma das fases observadas nas precipitadas a Região (a) da Figura 27, foi submetida à análise por EDS em quatro diferentes pontos, como é demonstrado na Figura 28.

Figura 28: Microscopia do precipitado da Figura 27(a) analisada por EDS, com as marcações indicando os pontos onde a análise foi realizada.

Os espectros de EDS obtidos nos pontos marcados na Figura 28, são apresentados na Figura 29. Pelos espectros é possível observar a composição das diferentes regiões apresentadas nas imagens¹.

¹ Em ensaios preliminares foi observado que todos os precipitados do Tipo 2 apresentam a mesma composição nas diferentes regiões, sendo assim apenas os espectros de EDS de um dos precipitados será apresentado.

Figura 29: Espectro de EDS para as quatro diferentes fases apresentadas na Figura 28.

Pela análise de EDS pode-se observar que os quatro pontos apresentam diferentes composições, sendo:

- Ponto 1 (Substrato): Fase rica em elementos que são a base da composição da liga, Fe, Cr, Ni e Mo. Os picos de Si e C, podem ser atribuídos a resquícios remanescentes dos processos de lixamento e polimento da amostra que foram feitos com lixas de SiC e pasta de diamante.

- Ponto 2 (Região 1): Fase rica em N, Ti e Nb, indicando a formação de nitretos de titânio e nióbio, o que é esperado neste tipo de material: os elementos de liga titânio e nióbio são adicionados a formulação do aço para que o nitrogênio não forme nitreto com o cromo, o que acarretaria o empobrecimento de cromo no substrato, tornando-o mais suscetível aos processos de corrosão, principalmente a corrosão intergranular.

- Ponto3 (Região 3): Mostra uma fase rica em Ce, terra rara geralmente utilizada em ligas para reduzir as velocidades de oxidação e prevenir a escamação do óxido [37], neste caso parece estar formando um invólucro em torno de óxidos de magnésio e alumínio, junto a uma pequena quantidade de óxido de cálcio.

- Ponto 4 (Região 2): Esta fase que aparentemente é menos compactada que as demais, é formada basicamente de óxidos de magnésio e alumínio, que podem ter origem no processo de desoxigenação da liga que é feita utilizando metais mais reativos com o oxigênio do que os metais da própria liga.

Durante a varredura da superfície um terceiro tipo de precipitado (Tipo 3) foi encontrado e está sendo mostrado na Figura 30. Neste tipo de precipitado não são observadas as mesmas fases que são encontradas nos demais precipitados.

Figura 30: Microscopia do terceiro tipo de precipitado (Tipo 3) encontrado na amostra 606, que foi analisada por EDS, com as marcações indicando os pontos onde a análise foi realizada.

No precipitado observado na Figura 30 apenas duas fases são visíveis, sendo a mais escura delas envolvida pela mais clara. As marcações de 1 a 4 são os pontos onde o material foi analisado por EDS. Os respectivos espectros são apresentados na Figura 31.

Figura 31: Espectro de EDS para as quatro diferentes fases observadas na Figura 30.

Nos espectros de EDS apresentados acima nota-se que no Ponto 1 são encontrados os elementos da liga base, assim como no Ponto 1 da Figura 29. No Ponto 2 estão concentrados o óxido de alumínio, cério e cálcio. No Ponto 3 além dos elementos que aparecem no Ponto 2 existe um pico pequeno de magnésio. E no Ponto 4 aparecem todos os elementos da liga base e também do precipitado, mostrando que o feixe penetra o precipitado e atinge o substrato também.

Fazendo uma análise geral dos espectros feitos para ambos os precipitados observa-se que os elementos encontrados são os mesmos, mas dispostos de forma diferente, indicando que os elementos que formam os precipitados devem ser oriundos das mesmas fontes.

Para que se possa ter uma ideia melhor da distribuição dos elementos encontrados nos precipitados, foram realizados mapeamentos por EDS dos precipitados dos tipos 2 e 3, que são apresentadas nas Figura 32 e Figura 33.

Figura 32: Mapeamentos por EDS de uma das regiões de precipitado, Figura 28, encontrada na superfície da amostra de aço inoxidável super duplex 606.

Pelo mapeamento realizado sobre o precipitado do Tipo 2, fica clara a distribuição dos elementos da liga base, Fe, Cr e Ni, em torno do precipitado, enquanto os demais elementos de liga estão distribuídos nas duas fases entorno dos óxidos de alumínio e magnésio.

No mapeamento do precipitado do Tipo 3, observa-se apenas que o Fe e o Cr, estão em torno do precipitado, já o Ni está por toda a superfície.

Figura 33: Mapeamentos por EDS do segundo tipo de precipitado, Figura 30, encontrada na superfície da amostra de aço inoxidável super duplex “606”.

Neste tipo de precipitado não existe uma distribuição bem definida entre as fases do precipitado. Os mapeamentos mostram que por toda o precipitado estão presentes os elementos de liga (C, N, Ce e Ti), os quais foram observados na região limiar precipitado/substrato no de Tipo 2. A principal diferença para os precipitados do Tipo 2 é que os óxidos de alumínio e magnésio também estão por todo o precipitado, sem uma concentração e uma região preferencial.

O aparente precipitado do Tipo 1 é apresentado na Figura 34, com magnificação de 15.000 x.

Figura 34: Imagem obtida por MEV do precipitado Tipo 1 encontrada sobre a amostra “606” com 15.000 vezes de magnificação.

Este tipo de “precipitado” é bem distinto dos outros, não são é percebida a existência de fases e seu contorno é irregular. Isso indica que não é um precipitado derivado dos elementos de liga e óxidos de alumínio e magnésio, mas que deve se tratar de resquício da lixa utilizada no processo de lixamento da amostra.

Para determinar a composição do depósito observado, a espécie foi analisada por EDS em dois pontos distintos, como foi demarcado na Figura 34. Os respectivos espectros são apresentados na Figura 35.

Figura 35: Análise por EDS feita do “precipitado” Tipo 1 encontrada sobre a amostra “606”.

A análise de EDS mostra claramente que o depósito observado é formado por resquícios remanescente das lixas de carbeto de silício utilizadas no lixamento da amostra.

4.1.2.2 Amostra “602”

Da mesma maneira que a amostra “606”, a amostra “602” foi levada ao microscópio eletrônico de varredura, e a microscopia obtida para a liga “602” polida com 1.000x de magnificação é apresentada na Figura 36.

Pela imagem obtida é possível observar sobre a superfície da amostra a presença de precipitados, que se apresentam de tamanhos variados e com formas geométricas, assim como os precipitados do Tipo 2 observadas na amostra “606”.

Quando comparados com a amostra “606”, os precipitados são de tamanhos semelhantes, mas a presença dos “precipitados” do Tipo 1 (resquícios da lixa) são observados em menor quantidade.

Figura 36: Microscopia eletrônica de varredura para o aço inoxidável super duplex, “602”, após polimento até pasta de diamante de 1µm, com magnificação de 1000 x.

Na Figura 36 são observados dois precipitados, um maior no centro da imagem e outro menor na parte superior da imagem. Para uma melhor avaliação destes precipitados,

foram feitas ampliações sobre eles com 20.000 X e 30.000 X de magnificação respectivamente. As imagens são apresentadas na Figura 37.

Figura 37: Microscopia eletrônica de varredura dos precipitados encontrados no aço inoxidável super duplex, “602”, após polimento até pasta de diamante de 1µm.

É possível observar pelas imagens da Figura 37 que os precipitados observados na amostra “602” apresentam três regiões: 1 – região com tonalidade intermediária; 2 – região com tom mais escuro; e 3 – região com tonalidade mais clara. Apesar das três regiões estarem mais bem definidas na Figura 37(a), é possível observar que os dois precipitados apresentam as três regiões. Assim como foi observado na amostra “606”.

Para determinar a composição das diferentes fases observadas, foram feitos ensaios por EDS sobre as quatro fases visíveis na Figura 37(a), como é mostrado na Figura 38.

Figura 38: Microscopia do precipitado analisado por EDS, com as marcações indicando os pontos onde a análise foi realizada.

Na Figura 39 são apresentados os espectros de EDS para os quatro pontos marcados na Figura 38.

Figura 39: Espectro de EDS para as quatro diferentes fases da Figura 38.

Pelas análises de EDS realizadas sobre os quatro diferentes pontos, fica clara a diferença na composição das fases:

- No Ponto 1 os principais elementos detectados são os elementos relativos ao aço super duplex, Fe, Ni, Cr, Si e Mo.

- Na região do Ponto 2, é notável a presença de N, Ti, Cr e Nb. O titânio e o nióbio em geral são acrescentados para evitar que o Cr precipite na forma de carboneto, pois estes elementos formam carbonetos mais estáveis que o de cromo. Mas como se pode ver na Figura 39 (Ponto 2) o que está ocorrendo é a precipitação de nitretos, causada por um possível excesso dos elementos na liga.

- No Ponto 3, a região mais escura das quatro fases, é composta basicamente de magnésio, alumínio e oxigênio. Indicando que assim como na amostra “606”, esta fase pode ser derivada do cadinho de fundição, os quais geralmente são feitos de materiais refratários compostos por óxidos de alumínio, magnésio, entre outros.

- Já no Ponto 4, detectaram-se os mesmos elementos que aparecem no Ponto 3, com uma inversão nas intensidades dos picos de Mg e Al, além de cério.

Estes espectros de EDS mostram que os precipitados da amostra “606” e da amostra “602” são semelhantes, mostrando que as mudanças feitas na composição do aço não impedem a formação de precipitados no material.

Para fazer uma melhor caracterização dos precipitados presentes na amostra foram feitos ensaios por EDS em alguns precipitados do mesmo tipo, para que a reprodutibilidade da composição básica fosse confirmada, as quais são apresentadas na Figura 40.

Figura 40: Microscopias eletrônicas de varredura de precipitado encontrados na superfície da amostra de aço super duplex 602, com indicação dos pontos onde foram feitas análises por EDS.

Na Figura 41 são apresentados os espectros de EDS realizados sobre os pontos indicados na Figura 40.

Figura 41: Espectros de EDS agrupados pelas diferentes fases observadas sobre a amostra. Sendo o Ponto 1: sobre o aço, o Ponto 2: na região em torno do precipitado e o Ponto 3: no centro do precipitado.

É possível observar pelos espectros sobrepostos, que as composições das regiões são bem parecidas, apesar de haver uma variação na intensidade dos picos. Os espectros apresentados na Figura 41 são ainda comparáveis com os apresentados na Figura 39 e na Figura 29, mostrando que os precipitados dos aços têm a mesma composição e, aparentemente, são derivados da mesma fonte.

Para complementar as análises por EDS, foi feito mapeamento dos principais elementos sobre a região de precipitado, apresentada na Figura 38. Os mapas são apresentados na Figura 42.

Figura 42: Mapeamentos por EDS de uma região de precipitado encontrada na superfície da amostra de aço inoxidável super duplex “602”.

Pelos mapas apresentados é possível observar que na região em torno do precipitado os elementos encontrados são principalmente o ferro, o cromo e o oxigênio, sendo os dois primeiros os principais elementos da liga. A presença do oxigênio é devida à formação da camada passiva composta principalmente por óxido de cromo.

Na borda do precipitado nota-se uma alta concentração de titânio, nitrogênio, carbono e um pouco de cromo, indicando que esta região é rica em carbeto e nitreto, que devem ter sido formados pelos elementos de liga em torno do precipitado durante o recozimento do aço.

Pelo mapeamento do molibdênio nota-se que ele está distribuído por toda a área da amostra analisada, enquanto o mapa de níquel mostra muito poucos pontos. Isso acontece porque o elemento Ni não participa da composição do filme passivo formado sobre a liga e sim da estrutura reticular da amostra.

O centro do precipitado é composto principalmente por alumínio, magnésio e oxigênio, que devem ser resíduos liberados do cadinho de fundição durante a produção da liga.

Em uma região distinta da superfície da amostra, outro tipo de precipitado (Tipo 4) foi encontrado. Este tipo de precipitado apresenta formato alveolar, Figura 43, diferente dos primeiros precipitados analisados, que tendem para formas geométricas.

Figura 43: Microscopia eletrônica de varredura do precipitado Tipo 4 encontrado no aço inoxidável super duplex, “602”, após polimento até pasta de diamante de 1 μ m, com magnificação de 30.000 X.

O precipitado com formato alveolar tem dimensões semelhantes aos precipitados geométricos, mas com os limites entre fases menos definidos.

Análises por EDS foram realizadas nas diferentes regiões visíveis na imagem da Figura 43, e são apresentadas na Figura 44.

Figura 44: Espectro de EDS para as diferentes fases observadas na Figura 43.

Os espectros mostram que apesar do precipitado ter aparência e formato diferente dos precipitados geométricos, que ocorrem em maior número, todos apresentam composição semelhante.

Assim como na amostra “606” também foram encontrados precipitados escuros sem divisões de fases, como é mostrado na Figura 45.

Figura 45: Imagem obtida por MEV do precipitado, encontrada na amostra “602”, semelhante ao precipitado do Tipo 1 encontrada na amostra “606”, com 20.000x de magnificação.

Também foi feita a análise por EDS, para confirmar que se trata de resquícios da lixa utilizada no pré-tratamento da amostra. Os respectivos espectros são apresentados na Figura 46.

Figura 46: Análise por EDS feita sobre o depósito remanescente do processo de lixamento da amostra “602”, Tipo 1.

Como foi observado na amostra 606, o aparente precipitado é composto de carbeto de silício derivado do pré-tratamento da amostra.

4.2 Caracterização Eletroquímica

4.2.1 Potencial de Circuito Aberto (E_{ca})

O monitoramento do E_{ca} em função do tempo foi realizado antes de todos os ensaios eletroquímicos, garantindo que as superfícies das amostras apresentassem reprodutibilidade depois dos tratamentos superficiais e para que as amostras atingissem uma condição quase estacionária com a solução de estudo, obtendo-se desta forma, todos os resultados a partir dos potenciais de corrosão.

As curvas obtidas nos ensaios de potencial de circuito aberto foram todas semelhantes à curva apresentada na Figura 47. Indicando que o E_{corr} é bem mais positivo no meio estudado do que quando o material está exposto ao ar.

Figura 47: Curva típica obtida durante a medida de OCP, em meio de FeCl_3 6% + HCl 1%.

Os valores dos potenciais de corrosão obtidos para as amostras após 7200 minutos de imersão, nas diversas temperaturas, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Valores de E_{corr} , em mV, obtidos para as amostras “606” e “602”, em meio de FeCl_3 6% e HCl 1%, a diferentes temperaturas.

Amostra	25 °C	40 °C	45 °C	55 °C	65 °C	75 °C	85 °C
606	490±15	470±15	440±10	251±20	261±10	-	-
602	498±16	518±13	535 ± 12	541 ± 9	574 ± 10	534 ± 6	286 ± 26

Analisando os valores de OCP determinados para as amostras, podemos notar que ambas sofrem uma queda brusca no valor de E_{corr} em uma determinada temperatura, 55 °C para amostra “606” e 85 °C para a amostra “602”. Esta queda de potencial é um indicativo de que esteja ocorrendo uma mudança no filme passivo formado sobre a superfície das amostras ou de que as reações que estão ocorrendo sobre as amostras não são as mesmas que ocorrem em temperaturas mais baixas.

Pelos valores de E_{corr} apresentados na Tabela 6, é possível notar que a liga “602” além de apresentar valores mais positivos de potencial em todas as temperaturas, mantém os potenciais elevados até a temperatura de 75 °C, enquanto a amostra “606” apresenta uma queda brusca no potencial quando submetida à temperatura de 55 °C.

Os comportamentos das amostras, indicam que a amostra “602” tem a capacidade de formar um filme superficial de óxido mais estável e que mantém suas características mesmo quando submetido a temperaturas mais elevadas, sugerindo que a amostra “602” seja mais resistente à corrosão no meio de estudo do que a amostra “606”.

4.2.2 Polarização Potenciodinâmica Anódica

Os ensaios de polarização foram realizados para verificar a faixa de potencial em que as amostras são passivas no meio de estudo, a densidade de corrente referente à faixa passiva e o potencial em que ocorre a elevação da densidade de corrente.

As curvas de polarização para, a amostra “606”, obtidas em temperaturas entre 25 °C e 65 °C, são apresentados na Figura 48.

Figura 48: Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas do aço “606”, obtidas em diversas temperaturas, em meio de FeCl₃ 6% e HCl 1%, com velocidade de varredura de 1mVs⁻¹.

Observando as curvas de polarização é possível notar que para todas as temperaturas a liga apresenta uma ampla região de potencial onde a densidade de corrente é muito baixa, aproximadamente entre 0,4 V_{ECS} e 0,9 V_{ECS}. Para as temperaturas de 25 °C e 40 °C a densidade de corrente é da ordem de unidades de μAcm⁻², a 45 °C esta ordem de grandeza é dezenas de μAcm⁻², chegando a centenas de μAcm⁻² a 55 °C e 65 °C.

As densidades de corrente apresentadas nos ensaios até 45 °C podem ser atribuídas como sendo resposta de uma superfície passivada. Para as temperaturas acima de 45 °C apesar de também existir uma região onde as densidades de corrente se mantêm baixas, os valores para estas condições são considerados um tanto quanto elevadas, o que indica que o filme que estava presente na superfície da amostra em temperaturas mais baixas esteja sendo fragilizado, permitindo que uma quantidade maior de corrente flua pela superfície da liga.

Se observarmos ainda a região do gráfico onde existe o aumento brusco de densidade de corrente, podemos notar que quando aumentamos a temperatura, mais esta região se desloca para valores menores de potencial, mostrando que a temperatura influencia diretamente na resistividade do filme passivo.

Observando os valores de E_{corr} apresentados na Tabela 6 e as curvas de polarização, nota-se que os dados corroboram entre si, demonstrando que a resistência do

filme passivo formado na superfície da amostra é totalmente comprometida em temperaturas superiores a 45 °C.

Os ensaios de polarização também foram feitos para a amostra “602”, mas até temperaturas mais elevadas, devido à maior resistência da liga. As curvas de polarização para a amostra “602” são apresentadas na Figura 49.

Figura 49: Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas do aço “602”, obtidas em diversas temperaturas, em meio de FeCl₃ 6% e HCl 1%, com velocidade de varredura de 1 mVs⁻¹.

Quando se observam as curvas de polarização apresentadas na Figura 49 pode-se notar que também existem regiões onde a taxa de variação da densidade de corrente é muito baixa, aproximadamente entre 0,5 V_{ECS} e 0,9 V_{ECS}. Para a amostra “602” as densidades de corrente destas regiões apresentam valores de unidades de μAcm^{-2} para as temperaturas até 65 °C.

A 75 °C a densidade de corrente está na ordem de dezenas de μAcm^{-2} , ou seja, o filme passivo formado na superfície do aço “602” apresenta-se semelhante ao formado no aço “606”, porem nesta liga o filme se mantém em temperaturas até 30 °C mais altas.

A curva de polarização obtida a 85 °C apresenta as mesmas características que as curvas a 55 °C e 65 °C para a liga “606”, onde a densidade de corrente é da ordem de centenas de μAcm^{-2} , mostrando que nesta temperatura o filme já não apresenta as mesmas propriedades. Estes resultados estão de acordo com as medidas de potencial de circuito

aberto que mostraram que a amostra “602” é mais suscetível à corrosão em temperaturas superiores a 75 °C.

4.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de Impedância Eletroquímica foram realizados com o intuito de mostrar a variação nas resistências e nos comportamentos dos filmes passivos, formados nas superfícies das ligas, com as variações de temperatura e também com variações nos potenciais aplicados aos eletrodos.

Na Figura 50 são apresentados os diagramas Nyquist obtidos para a amostra “606” a várias temperaturas.

Figura 50: Diagramas de Impedância Eletroquímica para a amostra “606”, obtidos com uma perturbação 0,01 V de amplitude no E_{corr} , em temperaturas entre 25 °C e 65 °C, em meio da $FeCl_3$ 6% + HCl 1%.

Pelos diagramas apresentados na Figura 50 pode-se observar que para todas as temperaturas os diagramas apresentam uma forma achatada indicando que está ocorrendo mais de um processo na superfície da liga. Os diagramas para 25 °C e 45 °C mostram uma tendência diferente em baixas frequências, mas os dois apresentam valores de $-Z''$ e Z' da mesma ordem de grandeza, indicando que a resistência do filme passivo do aço,

apesar de sofrer uma pequena diminuição, quando a temperatura aumenta de 25 °C para 45 °C, se mantém elevada com este aumento de temperatura.

Para as temperaturas maiores do que 45 °C nota-se que os valores de $-Z''$ e Z' estão na ordem de centenas de Ωcm^2 indicando que o filme passivo que estava na superfície da liga não existe mais nessas temperaturas dando lugar a algum tipo de oxidação da liga.

Estas variações na resistência do filme passivo podem ser mais facilmente visualizadas nos diagramas de Bode, de $|Z|$ em função da frequência, apresentados na Figura 51.

Figura 51: Diagramas de Bode, de $|Z|$, para a amostra “606”, obtidos com uma perturbação 0,01 V de amplitude no E_{corr} , em temperaturas entre 25 °C e 65 °C, em meio da FeCl_3 % + HCl 1%.

Quando os valores de resistência obtidos pelos diagramas de Bode (Figura 50) e Nyquist (Figura 51) para baixas frequências são comparados aos valores de E_{corr} apresentados na Tabela 6, nota-se que a temperatura em que os valores de E_{corr} sofrem a queda brusca, é a mesma em que os valores da resistência à polarização, $-Z''$ e Z' diminuem em uma ordem de grandeza.

Os diagramas de impedância também estão de acordo com as curvas de polarização, indicando que em temperaturas superiores a 45 °C a liga está sofrendo processos de oxidação em sua superfície.

Para analisar o comportamento do filme passivo com a variação de potencial, da amostra “606”, foram realizados ensaios de impedância em uma temperatura fixa de 45 °C, variando o potencial em quatro diferentes valores, 0,6 V_{ECS}, 0,7 V_{ECS}, 0,8 V_{ECS} e 0,9 V_{ECS}, correspondentes a valores observados nas curvas de polarização, entre a região passiva e onde acontece o início da elevação de corrente, Figura 48.

Os diagramas de Nyquist para a amostra, nas condições descritas, são apresentados na Figura 52.

Figura 52: Diagramas de Impedância Eletroquímica para a amostra “606”, obtidos com uma perturbação 0,01 V de amplitude em diferentes potenciais, a 45 °C, em meio de FeCl₃ 6% + HCl 1%.

Pelo diagrama obtido nos diferentes potenciais, nota-se claramente que a passivação do material não é afetada pela elevação do potencial até 0,7 V_{ECS} mostrando que até este valor de potencial o material apresenta uma camada passiva com alta resistência. E ainda que potenciais mais positivos fazem com que o filme comece a apresentar defeitos que o fragilizam, diminuindo assim sua impedância eletroquímica.

Para os diagramas da liga “602”, Figura 53, os valores de $-Z''$ e Z' estão na ordem de dezenas de kΩcm², ou seja, uma ordem de grandeza maior que os valores obtidos para a amostra “606”. Esta diferença indica que a amostra “602” tem a capacidade de formar um filme passivo em sua superfície com resistência superior ao filme formado sobre o aço “606”.

Figura 53: Diagramas de Nyquist para a amostra “602”, obtidos com uma perturbação 0,01 V de amplitude no E_{corr} , em temperaturas entre 25 °C e 85 °C, em meio da FeCl_3 % + HCl 1%.

Os diagramas de Nyquist para o aço “602” apresentam características semelhantes em temperaturas entre 25 °C e 65 °C, onde se nota que a principal diferença entre os diagramas é a diminuição do valor de $-Z''$ com o aumento da temperatura, sendo que a variação nestes valores está entre 7 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ e 22 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$. É importante ressaltar que apenas na temperatura de 65 °C o valor de resistência é da ordem de unidades de $\text{k}\Omega\text{cm}^2$. Estes resultados corroboram com os valores de E_{corr} e curvas de polarização, mostrando que a resistência do filme é prejudicada pelo aumento da temperatura.

Para as temperaturas de 75 °C e 85 °C houve uma queda significativa nos valores de $-Z''$ e Z' , em relação aos valores obtidos às temperaturas mais baixas. Nestas condições os valores de $-Z''$ e Z' estão na ordem unidades de Ωcm^2 , indício de que não exista mais o filme passivo na superfície da amostra.

Na Figura 54 é apresentado o diagrama de Bode para a amostra “602”, onde é possível observar a variação da resistência à polarização da liga em função da variação da temperatura.

Figura 54: Diagramas de Bode, de $|Z|$, para a liga “602”, obtidos com uma perturbação 0,01 V de amplitude no E_{corr} , em temperaturas entre 25 °C e 85 °C, em meio da FeCl_3 % + HCl 1%.

No diagrama de Bode obtido para a amostra “602” observa-se que, em baixas frequências, para as temperaturas de até 65 °C a resistência da liga decresce pouco com o aumento da temperatura, permanecendo na ordem de dezenas de $\text{k}\Omega \text{cm}^2$.

Para a temperatura de 75 °C, a resistência da liga sofre uma queda significativa, passando de dezenas de $\text{k}\Omega \text{cm}^2$, em 65 °C, para unidade de $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ a 75 °C, e décimos de $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ quando a 85 °C.

Para a amostra “606” também foram feitos ensaios variando o potencial, mas em uma temperatura fixa de 65 °C. Os diagramas obtidos são apresentados na Figura 55.

Figura 55: Diagramas de Impedância Eletroquímica para a liga “602”, obtidos com uma perturbação 0,01 V de amplitude em diferentes potenciais, a 65 °C, em meio da FeCl₃ 6% + HCl 1%.

Nos diagramas obtidos para a amostra “602”, diferentemente da amostra “606”, existe um aumento na resistência da camada passiva com o aumento do potencial, que atinge um valor máximo de $-Z''$ para o potencial de 0,7 V_{ECS}. Nos potenciais superiores observa-se a queda na resistência da camada, indicando que o filme começa a ser dissolvido acima dos 0,7 V_{ECS} e que o mesmo praticamente não existe mais em 0,9 V_{ECS}.

4.3 Determinação da Temperatura Crítica de Pite

A determinação da Temperatura Crítica de Pite (TCP) foi feita para que a temperatura máxima em que as amostras são resistentes à corrosão por pites fosse determinada.

A determinação das TCP para os aços estudados foi feita por curvas de polarização, obtidas em diversas temperaturas. As curvas obtidas para as amostras “606” e “602”, mostrando onde o valor da densidade de corrente é igual a $100 \mu\text{Acm}^{-2}$, são apresentadas na Figura 56.²

² O valor de densidade de corrente de $100 \mu\text{Acm}^{-2}$ está sendo evidenciado, por se tratar do valor indicado pela Norma ASTM G150.

Figura 56: Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas das amostras de aço inoxidável super duplex “606” e “602”, obtidas em diversas temperaturas, em meio de FeCl₃ 6% e HCl 1%, com velocidade de varredura de 1mVs⁻¹.

Para a determinação da TCP, primeiramente foram determinados os Potenciais de Elevação da Corrente (E_j). O E_j é o valor de potencial na curva de polarização em que a densidade de corrente atinge um valor pré-determinado, neste primeiro caso o valor considerado, foi o valor indicado pela norma ASTM G-150 ($100 \mu\text{Acm}^{-2}$).

Os valores dos potenciais de elevação de corrente determinados para as amostras, em $100 \mu\text{Acm}^{-2}$, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Potenciais de elevação de corrente (E_j) para as amostras de aço super duplex “606” e “602” em diferentes temperaturas, considerando a densidade de corrente de $100 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Temperatura	25 °C	40 °C	45 °C	55 °C	65 °C	75 °C	80 °C	85 °C
Amostra 606	0,94 V	0,93 V	0,91 V	0,70 V	0,56 V	-	-	-
Amostra 602	0,94 V	-	0,93 V	0,92 V	0,91 V	0,86 V	0,83 V	0,31 V

Pelos valores de E_j determinados, nota-se para a amostra “606”, que em temperaturas até 45 °C existe uma leve diminuição no E_j , variando 30 mV com o

acréscimo de 20 °C no sistema em estudo. Quando a temperatura é elevada em 10 °C (55 °C) existe uma diminuição de mais de 200 mV no valor de E_j , enquanto um aumento de mais 10 °C na temperatura do sistema (65 °C) faz com que este potencial diminua cerca de 400 mV em relação ao valor obtido à 25 °C. Isto indica que a resistência do filme passivo começa a ser comprometida em temperaturas superiores a 45 °C e totalmente danificado em temperaturas acima de 55°C.

O mesmo comportamento é observado para a amostra “602”, mas neste caso o filme passivo permanece integro até a temperatura de 65 °C, temperatura em que sua resistência diminui e o filme aparentemente é totalmente danificado em temperaturas superiores a 80 °C.

Para uma melhor visualização desta variação e a determinação gráfica da TCP, os dados de Tabela 7 (E_j vs T) são apresentados nas formas de gráficos nas Figura 57 e 58.

Figura 57: Determinação gráfica da CPT, considerando como a densidade de corrente $100 \mu A cm^{-2}$, para a amostra 606.

Figura 58: Determinação gráfica da CPT, considerando como a densidade de corrente $100 \mu\text{Acm}^{-2}$, para a amostra 602.

Os gráficos apresentados na Figura 57 e Figura 58 são qualitativamente semelhantes: observa-se uma dependência linear entre o potencial de elevação da corrente e a temperatura, seguida de uma inflexão, indicando um comportamento diferente da superfície a temperaturas mais elevadas.

Como já pode ser observado na Tabela 7, a Figura 57 mostra claramente a queda significativa nos valores dos E_j encontrados acima de 45°C , indicando que acima desta temperatura exista a ocorrência de reações diferentes na superfície da amostra “606”. Para a amostra “602” esta inflexão é observada em temperaturas superiores a 80°C (Figura 58).

Nos potenciais mais elevados e a temperatura mais baixas o processo que deve estar ocorrendo sobre a superfície da amostra é a oxidação da água a O_2 , e a queda brusca do E_j , pode estar indicando o começo do processo de nucleação de pites.

Como foi descrito nos ensaios de polarização, existe uma elevação no valor de densidade de corrente, quando na região da faixa passiva, com a temperatura. Na Figura 59 são apresentados os valores de densidade de corrente para todas as temperaturas, quando o potencial aplicado é $0,7 \text{ V}_{\text{ECS}}$.³

³ Este potencial foi escolhido por ser o potencial indicado pela Norma G-150 para o ensaio com rampa de temperatura, e também por se encontrar na região passiva das curvas de polarização.

Figura 59: Gráfico das densidades de corrente em função da temperatura, em 0,7 V, para as amostras 606 e 602.

A Figura 59 mostra que para as temperaturas acima de 40 °C e 70 °C existe um aumento considerável no valor da densidade de corrente, para a amostra “606” e “602”, respectivamente, sugerindo um comportamento diferente da densidade de corrente passiva observada a temperaturas mais baixas. Estes valores corresponderiam a uma inflexão na curva de polarização. Este aumento indica que a nucleação do pite pode estar acontecendo abaixo das temperaturas determinadas empregando o critério de uma densidade de corrente fixa, porem alta, igual a 100 μAcm^{-2} .

Sendo assim, uma avaliação mais criteriosa da influência da temperatura na resistência à corrosão da liga foi feita, determinando os valores de E_j considerando

densidades de correntes menores. A faixa de densidade de corrente escolhida foi entre $20 \mu\text{Acm}^{-2}$ e $100 \mu\text{Acm}^{-2}$, pois o aumento observado no valor de densidade de corrente entre 40°C e 45°C , para a amostra “606”, e entre 65°C e 75°C para a amostra “602” é de unidades para dezenas de μAcm^{-2} .

Na Figura 60 são apresentados os gráficos da determinação da TCP para as duas ligas, onde é possível visualizar a variação dos valores de E_j com a temperatura e com a densidade de corrente escolhida.

Figura 60: Determinação gráfica da CPT para valores de densidade de corrente entre $100 \mu\text{Acm}^{-2}$ e $20 \mu\text{Acm}^{-2}$.

Observou-se, para menores densidades de correntes, queda no valor de E_j com o aumento da temperatura. Além disso, as intersecções das retas, que determinam a TCP,

se deslocaram para temperaturas mais baixas à medida que a densidade de corrente escolhida foi menor, Tabela 8.

Tabela 8: Temperaturas críticas de pites, em °C, determinadas com diferentes densidades de corrente.

$j / \mu\text{Acm}^{-2}$	100	80	60	40	30	25	20
Amostra 606	46±2	47±2	46±2	43±2	42±2	42±2	41±2
Amostra 602	79±2	76±2	74±2	72±2	69±2	68±2	68±2

Nota-se que quanto menor o valor de j escolhido menor é a TCP, que atinge um valor constante no intervalo de 40 - 20 μAcm^{-2} , para a amostra “606”, e 30 - 20 μAcm^{-2} , para a amostra “602”, dentro do limite experimental.

Quando se comparam os resultados da Figura 59 com as TCPs apresentadas na Tabela 8, nota-se que as duas diferentes formas de abordagem, indicam que a nucleação dos pites está ocorrendo em temperaturas mais baixas do que a primeira TCP determinada para as amostras, Figura 57. Analisando os dados mais detalhadamente chega-se aos valores de TCP de 42 °C e 68 °C para as amostra “606” e “602”, respectivamente.

Para uma melhor avaliação e confirmação das novas TCP determinadas para as ligas, ensaios de cronoamperometria foram realizados nas temperaturas em torno das novas TCPs.

Nas Figura 61 e Figura 62 estão apresentadas as curvas cronoamperométricas obtidas a 40°C e 45 °C e a 65 °C e 75 °C para os aços “606 e 602, respectivamente, em dois valores de potencial 0,7 e 0,8 V_{ECS} .

Figura 61: Ensaios cronoamperométricos realizados a 40 e 45 °C para a amostra “606” aplicando potenciais de 0,7 e 0,8 V_{ECS}, durante 1 hora.

Figura 62: Ensaios cronoamperométricos realizados a 65 °C e 75 °C para a amostra “602” aplicando potenciais de 0,7 e 0,8 V_{ECS}, durante 1 hora.

Os ensaios de cronoamperometria para amostra “606”, Figura 61, mostram que para a temperatura de 40 °C, não existe a formação de pites na superfície do metal. Como pode ser observado, a densidade de corrente se mantém constante, para os dois potenciais aplicados, durante todo o tempo de ensaio e em um valor na ordem entre unidades e dezenas de μAcm^{-2} .

Em 45 °C e potencial de 0,7 V_{ECS} existe uma elevação no valor de j , mas que permanece constante durante o tempo de monitoramento. Quando o potencial aplicado, em 45 °C, é de 0,8 V_{ECS}, o valor de j aumenta constantemente com o tempo, indicando a nucleação de pites.

Para a amostra “602”, Figura 62, as curvas a 65 °C em 0,7 e 0,8 V_{ECS}, o valor das densidades de corrente se mantem constante durante todo o período de tempo de ensaio, mostrando que a superfície do metal está passivada e não existe a nucleação de pites.

A 75 °C e potencial de 0,7 V_{ECS} existe uma pequena queda no valor de j quando comparados os valores obtidos para a curva em 65 °C e 0,8 V_{ECS}, confirmando o que foi mostrado pelos ensaios de impedância, Figura 55, que a amostra apresenta uma camada passiva mais resistente quando condicionada a potenciais em torno de 0,7 V_{ECS}. Para o potencial de 0,8 V_{ECS}, a 75 °C, os valores de j são crescentes com o tempo, indicando a nucleação de pites.

Os ensaios de cronoamperometria mostram que as novas TCPs determinadas são mais confiáveis, provando que pode existir a corrosão por pite a 45 °C, para a amostra “606”, e a 75 °C para “602”. Para a confirmação e documentação da existência dos pites as amostras foram levadas ao MEV depois de serem polarizadas a 0,8 V_{ECS}, nas temperaturas citadas durante o período de uma hora. As imagens obtidas para a amostra “606” são apresentadas na Figura 63.

Figura 63: Microscopias eletrônicas de algumas das regiões, da amostra "606", que apresentaram corrosão por pites após polarização a 0,8 V_{ECS} a 45 °C.

Pelas Figura 63 e (a) e (b) observa-se a existência de pites de tamanho superior a 10 µm na superfície da amostra, podendo ser chamados de pite estáveis, segundo as Normas ASTM G-150 e G-48. Nas imagens é possível notar também, que além da formação de pites existe um início de corrosão intergranular, principalmente entre os grãos da fase ferrítica, a qual foi mais severamente atacada durante o ensaio, chegando a deixar as fases visivelmente em alturas diferentes.

Na Figura 63 (c) é mostrado outro pite encontrado na superfície da amostra, mas neste caso sendo o pite de dimensões menores e ainda com parte de um precipitado em seu interior, demonstrando que a nucleação dos pites ocorre no entono dos precipitados da liga, não pode-se afirmar que a nucleação só aconteça nestas regiões, pois nos pites de maiores dimensões não é possível observar precipitado ou parte deles.

Na Figura 64 são apresentadas imagens de MEV da superfície da amostra "602" após o ensaio de polarização a 75 °C. Como pode ser visto nas imagens obtidas na superfície da amostra "602", a corrosão por pites foi muito mais severa nesta amostra que na amostra "606". O fato pode ser explicado pela temperatura de ensaio ter sido mais elevada para a amostra "602", com relação à TCP. E também poder-se-ia esperar este comportamento, pelos valores de densidades de correntes obtidos na cronoamperometria.

Figura 64: Microscopias eletrônicas de algumas das regiões, da amostra "602", que apresentaram corrosão por pites após polarização a 0,8 VECS a 75 °C.

Nas Figura 64 (a) e (b) são mostradas regiões da superfície da amostra “602” que sofreram corrosão por pites e foram extremamente danificadas. Pode-se ver que a corrosão se propagou por baixo da superfície do aço deixando apenas uma fina camada do metal na superfície. Uma imagem mais detalhada é apresentada na

Figura 65, na qual fica mais evidente a fina camada do metal que permanece sobre o pite.

Figura 65: Corrosão por pite na superfície da amostra "602", após polarização a 75 °C.

Os pites formados sobre a liga são de tamanhos significativamente maiores que os encontrados na amostra “606”. Na Figura 64 (c) mostra-se que ainda existem precipitados na amostra, e que a mesma apresenta pontos de nucleação de pites na interface do precipitado/liga. Na imagem podem ser vistos dois pontos de nucleação, um na parte superior do precipitado e outro na parte inferior.

As imagens de MEV das amostras mostram que a nucleação dos pites ocorre no entorno dos precipitados, mas não provam que não estejam ocorrendo em outras regiões da amostra onde não existam precipitados. Não há como afirmar se os pites estáveis, maiores que 10 μm , nuclearam-se na vizinhança dos precipitados que por causa da corrosão saíram ou foram dissolvidos no substrato ou ainda se a nucleação ocorreu em um ponto qualquer da superfície das amostras.

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

a) Caracterização Morfológica

Utilizando a microscopia óptica mostrou-se que o aumento nas concentrações de cromo e molibdênio na liga, além de aumentar o valor do PRE_N , resultou em uma leve variação nas proporções entre as fases ferrítica e austenítica, tornando a liga cerca de 2 % mais rica na fase ferrítica. Mostrou-se também que as ilhas de austenita distribuem-se mais homogeneamente pela ferrita e com tamanhos de grãos menores.

As análises por MEV e EDS mostram que os precipitados da amostra “606” e da amostra “602” são semelhantes, mostrando que as mudanças feitas na composição do aço não impedem a formação de precipitados no material. Foram identificados por EDS elementos de liga, Ti e Ce, que são descritos na formulação das ligas, mas que se comportam de maneira a formar uma barreira em torno de resíduos do processo de fundição segregando-os do restante da amostra.

b) Caracterização Eletroquímica

As amostras apresentaram comportamentos eletroquímicos semelhantes, faixas passivas com cerca de 0,4 V de extensão com densidades de correntes próximas. São altamente resistentes à corrosão por pites em temperaturas próximas a temperatura ambiente (25 °C), suportando polarizações até o potencial de oxidação da água, em um meio muito agressivo, sem ficarem suscetíveis a corrosão.

Os dados obtidos com variação na temperatura de estudo, indicaram que a amostra “606” mantém seu filme passivo com boas propriedades resistivas até temperaturas próximas a 45 °C. Para a amostra “602” essas boas propriedades resistivas são observadas até 65 °C.

c) Determinação da Temperatura Crítica de Pite

Utilizando-se valores de densidade de corrente, para a determinação de E_j , menores do que $100 \mu A cm^{-2}$ (ASTM G-150) determinaram-se Temperaturas Críticas de Pites menores, mas realistas para as amostras, de 42 °C para o aço “606” e 68 °C para o “602”.

Com este estudo foi possível determinar que a densidade de corrente a ser usada como parâmetro na determinação da TCP, para este tipo de material, é de $25 \mu\text{Acm}^{-2}$, quando empregado a metodologia descrita e o mio especificado.

BIBLIOGRAFIA

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Gironès, L. Llanes, M. Anglada e A. Mateo, “Dynamic strain ageing effects on superduplex stainless steels at intermediate temperatures,” *Materials Science and Engineering*, p. 322–328, 2004.
- [2] A. L. V. C. Silva e P. R. Mei, *Aços e Ligas Especiais*, 3ª ed., São Paulo: EDGARD BLUCHER LTDA, 2010.
- [3] E. F. Gusmão, V. M. Azambuja e D. S. Santos, “Estudo do Efeito Corrosivo do Petróleo em Aços Super Duplex,” *Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2010.
- [4] T. Otárola, S. Hollner, B. Bonnefois, M. Anglada, L. Coudreuse e A. Mateo, “Embrittlement of a superduplex stainless steel in the range of 550–700 °C,” *Engineering Failure Analysis*, vol. 12, p. 930–941, 2005.
- [5] I. N. Bastos e R. P. Nogueira, “Electrochemical noise characterization of heat-treated superduplex stainless steel,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 112, pp. 645–650, 2008.
- [6] N. A. Mariano, A. C. Pires, J. P. Murolo e S. E. Kuri, “Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas,” *Escola de Minas*, nº 59, pp. 135–139, 2006.
- [7] R. F. V. V. Jaimes, L. G. N. Barabosa, M. L. C. A. Afonso, K. S. Sousa, S. M. L. Agostinho, A. Sokolowski e C. A. Barbosa, *Comportamento Eletroquímico do Aço Inoxidável Superduplex UNS S 32760 (4501)*, 2010.
- [8] J. P. Loureiro, “Caracterização do Aço Inoxidável Duplex UNS S 31803 pela técnica não destrutiva de correntes parasitas pulsada,” Rio de Janeiro, 2010.
- [9] A. J. Sedriks, *Corrosion of stainless steel*, 2nd ed., New York: Jhon Wiley & Sons, 1986.
- [10] H. M. Carbó, “Núcleo Inox,” 2001. [Online]. Available: http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/Acesita_Aplica_Especific.pdf. [Acesso em 15 02 2012].
- [11] A. C. Lopes, “AVALIAÇÃO DA SOLDABILIDADE DOS AÇOS INOXIDÁVEIS FERRITICOS EXTRA BAIXO INTERSTICIAIS EBI/P444,” Curitiba, 2005.
- [12] H. S. Khatak e B. Raj, *Corrosion of Austenitic Stainless Steels*, New Delhi: Narosa Publishing House, 2002.
- [13] J. WILLIAM D. CALLISTER, *Ciência e Engenharia de Materiais*, 5ª ed., Rio de Janeiro., 2002.
- [14] C. T. P. Tebecherani, “Instituto de Química - USP - São Carlo,” 2012. [Online]. Available: <http://graduacao.iqsc.usp.br/files/inox1p.pdf>. [Acesso em 03 03 2012].
- [15] V. Gentil, *Corrosão*, 4ª ed., Rio de Janeiro, 2005.
- [16] A. Villares, *Aços Inoxidáveis*, São Paulo: Villares.

- [17] P. Maranian, Reducing Brittle and Fatigue Failures in Steel Structures, New York: American Society of Civil Engineers, 2009.
- [18] Infomet, “Infomet - Informações britadas, fundidas e laminadas,” [Online]. Available: <http://www.infomet.com.br/acos-e-ligas-conteudo-ler.php>. [Acesso em 11 2013].
- [19] MSPC, “Ferros & aços I-20,” 09 2009. [Online]. Available: <http://www.mspc.eng.br/ciemat/aco120.shtml>. [Acesso em 06 11 2013].
- [20] G. Tecnofix, “Tecnofix - Qualidade,” 2011. [Online]. [Acesso em 2013 07 06].
- [21] H. Carbó, “Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações,” *ArcelorMittal*, pp. 1-29, 2008.
- [22] V. Metals, “Villares Metals,” Villares Metals, [Online]. Available: http://www.villaresmetals.com.br/portuguese/1014_PTB_HTML.htm. [Acesso em 02 2014].
- [23] M. Martins, L. C. Casteletti e P. L. T. Hara, *CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E COMPORTAMENTO À CORROSÃO DO AÇO INOX SUPER DUPLEX ASTM A890 GR 6A.*, São Paulo, 2004.
- [24] S. A. Alves Neto, “Caracterização metalúrgica de juntas de aço inoxidável superduplex soldadas por processo TIG autógeno,” Rio de Janeiro, 2011.
- [25] M. Martins e L. C. Casteletti, “AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E SUPER DUPLEX – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO,” *Fundição e Serviços*, vol. 169, nº 17, 2007.
- [26] I. Alvarez-Armas, “Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys,” *Recent Patents on Mechanical Engineering*, vol. 1, pp. 51-57, 2008.
- [27] R. FARIA, “ABINOX,” [Online]. [Acesso em 17 03 2012].
- [28] A. d. P. Dias, “Avaliação de Transformações Microestruturais em um Aço Inoxidável Superdúplex UNS S32760 so diferentes condições de resfriamento e Uso da Técnica do Ruído Barkhausen como Ferramenta de Inspeção,” Porto Alegre, 2011.
- [29] A. M. Reddo, “ESTUDO DA SOLDABILIDADE DO AÇO INOXIDÁVEL UNS S 32760,” Rio de Janeiro, 2011.
- [30] C. R. Wil, “COMPORTAMENTO À CORROSÃO DE JUNTAS DE SUPERDUPLEX UNS S32760 SOLDADOS POR GNAW PULSADO COM DIFERENTES MISTURAS DE GASES,” Porto Alegre, 2009.
- [31] M. ElMassalam, “On the magnetic anisotropy of super duplex stainless steel,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, nº 323, pp. 2403-2407, 2011.
- [32] R. A. Leite, “Avaliação da tenacidade à fratura de uma junta soldada de um aço inoxidável super duplex com a utilização de proteção catódica,” Porto Alegre, 2009.
- [33] I. F. Girão, “CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO POR PITE DO AÇO UNS S31803 APÓS SOLDAGEM,” São Bernardo do Campo, 2008.

- [34] I. International Molybdenum Association, *Practical Guidelines for the Frabrication of Duplex Stainless Steel*, 2^a ed., London, 2009.
- [35] J. Charles e S. Bernhardsson, *Super duplex stainless steels: structure and properties*, Beaune, Bourgogne, 1991.
- [36] P. Hou e J. Stringer, "The effect of surface-applied reactive metal oxides on the high temperatura oxidation of alloys," *Materials Science and Engineering*, vol. 87, pp. 295-302, 1987.
- [37] N. Ryan, "Rare earths in high and low temperature corrosion protection.," *The Minerals, Metals and Material Society*, pp. 389-405, 1991.
- [38] M. Pillis, "INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE TERRAS RARAS SOBRE A RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE LIGAS FORMADORAS DE CROMIA," São Paulo, 1995.
- [39] T. Rhys-Jones, H. Grabke e H. Kudielka, "The Effects of various amounts of alloyed cerium and cerium oxide on the high temperatura oxidation of Fe-10Cr and Fe-20Cr alloys," *Corrosion Science*, vol. 27, n° 1, pp. 49-73, 1987.
- [40] D. Moon, "Role of reactive elements in alloy protection," *Materials Science and Technology*, vol. 5, pp. 754-764, 1989.
- [41] A. Huntz, "Influence of active elements on the oxidation mechanism of M-Cr-Al alloys," *Materials Science and Engineering*, vol. 87, pp. 251-260, 1987.
- [42] C. Cotell, G. Yurek, R. Hussey, D. Mitchell e M. Graham, "The influence of grain-boundary segregation of Y in Cr₂O₃ on the oxidation of Cr-metal," *Oxidation of Metals*, vol. 34, n° 3/4, pp. 173-200, 1990.
- [43] J. Tien e F. Pettit, "Mechanism of oxide adherence on Fe-25Cr-4Al (Y or Sc) alloys," *Metallurgical Transactions* , vol. 3, n° 6, pp. 1587-1599, 1972.
- [44] C. Giggins, B. Kear, F. Pettit e J. K. Tien, "Factors affecting adhesion of oxide scales on alloys," *Metallurgical Transactions*, vol. 5, n° 7, pp. 1685-1688, 1974.
- [45] T. Rhys-Jones e H. Grabke, "Use of cerium and cerium oxide additions to improve high temperature oxidation behaviour of Fe-Cr alloys," *Materials Science and Technology*, vol. 4, pp. 446-454, 1988.
- [46] D. Whittle e J. Stringer, "Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions.," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* , vol. 295, pp. 309-329, 1980.
- [47] I. Allam, D. Whittle e J. Stringer, "The oxidation behavior of CoCrAl systems containing active element additions.," *Oxidation of Metals*, vol. 12, n° 1, pp. 35-66, 1978.
- [48] B. Pieraggi e R. Rapp, "Chromia scale growth in alloy oxidation and the reactive element effect.," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, n° 10, pp. 2844-2850, 1993.
- [49] R. Hussey, P. Papaiacovou, J. Shen, D. Mitchell e M. Graham, "The effect of ceria coatings on the high-temperature oxidation of iron-chromium alloys.," *Materials Science and Engineering*, n° A120, pp. 147-151, 1989.

- [50] R. Badji, M. Bouabdallah, B. Bacroix, C. Kahloun, B. Belkessa e H. Maza, "Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds.," *Materials*, vol. 59, pp. 447-453, 2008.
- [51] R. Magnabosco e N. Alonso-Falleiros, "Pit morphology and its relation to microstructure of 850° C aged UNS S31803 duplex stainless steel," *Corrosion*, vol. 61, nº 2, pp. 130-136, 2005.
- [52] b. S. M. R. c. M. R. a. L. C. C. Marcelo Martins a, "Super duplex stainless steels: structure and properties.," em *Duplex stainless steels'91*, Beaune, Bourgogne, France, October 28th–30th of 1991.
- [53] F. M. S. Dias e L. C. Cândido, "EFEITO DA ACIDEZ NA ESTABILIDADE DA CAMADA PASSIVA DE AÇOS INOXIDÁVEIS EM SOLUÇÕES CONTENDO ÍONS CLORETOS," *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, vol. 4, nº 4, pp. 43-46, 2008.
- [54] C. Dalmolim, "Dalmolim," [Online]. Available: <http://www.dalmolim.com.br/EDUCACAO/MATERIAIS/Biblimat/inoxidaveis.pdf>. [Acesso em 01 2012].
- [55] ABINOX, "CAMADA PASSIVA – A RESPONSÁVEL PELA NOTÁVEL RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL," [Online]. Available: <http://www.nucleoinox.com.br/upfiles/arquivos/biblioteca/a-camada-passiva.pdf>. [Acesso em 02 04 2014].
- [56] M. Dabala, I. Calliari e A. Variola, "Corrosion Behavior of a Superduplex Stainless Steel in Chloride Aqueous Solution," *ASM International*, vol. 13(2), p. 237–240, 2004.
- [57] E. d. Metais, "INOX," Estrela dos Metais, [Online]. Available: http://www.estreladosmetais.com.br/arquivo/liga_especial/dados/superduplex/zeron.php. [Acesso em 26 02 2013].
- [58] Intoco, "Special Steels and Alloys," Intoco, Bamfurlong Industrial Park, [Online]. Available: <http://www.f55superduplex.co.uk/>. [Acesso em 26 02 2013].
- [59] F. Pettit e G. Goward, "High temperature corrosion and use of coatings for protection.," *The Metallurgical Society of AIME*, pp. 170-186, 1981.
- [60] C. Giggins e F. Pettit, "Oxidation of Ni-Cr-Al alloys between 1000° and 1200°C.," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 118, nº 11, pp. 1782-1790, 1971.
- [61] F. Stott, "Influence of alloy additions on oxidation.," *Materials Science and Technology*, vol. 5, pp. 734-740, 1989.
- [62] P. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, McGrill-Hill Handbooks, 2000.
- [63] E. R. Oliveria, "Estudo da formação de óxidos em aço inoxidável ferrítico para uso em interconectores de células a combustível," Novo Hamburgo, 2011.
- [64] E. Rieder, V. Brusamarello, A. Bianchi e A. Balbinot, "Investigação dos principais processos de corrosão em estações de energia elétrica de Estado do RS," *Revista Matéria*, vol. 14, nº 3, pp. 1000-1014, 2009.

- [65] EPÓXIPIISO, “EPÓXIPIISO - Pisos Pinturas e Revestimentos,” EPÓXIPIISO, [Online]. Available: <http://www.epoxipiso.com.br/>. [Acesso em 18 03 2014].
- [66] D. Q. Ltda., “Tipos de Corrosão em Sistemas de Resfriamento,” DUTOS QUÍMICA LTDA, [Online]. Available: <http://dutosquimica.blogspot.com.br/>. [Acesso em 17 11 2013].
- [67] W3, “Corrosão,” [Online]. Available: knowledgeispowerquiumento.wordpress.com. [Acesso em 13 05 2013].
- [68] M. &. Suprimentos, “Corrosão sob tensão no aço inoxidável,” 25 04 2011. [Online]. Available: <http://www.manutencaoesuprimentos.com.br/>. [Acesso em 01 03 2014].
- [69] R. Metalurgica, “Corrosão,” [Online]. Available: <http://rijeza.com.br/>. [Acesso em 04 02 2014].
- [70] Z. Panossian, Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas, São Paulo: IPT, 1993.
- [71] A. Ferreira, V. H. G. Garcia, A. Silva Neto e I. N. Bastos, “MODELAGEM COMPUTACIONAL DA CORROSÃO POR PITES EM AÇO INOXIDÁVEL COM INCLUSÕES DE MnS,” *Corrosão e Proteção de Materiais*, vol. 27, nº 2, pp. 54-62, 2008.
- [72] N. Alonso-Falleiros, *PMT 2507 - Corrosão e Proteção dos Materiais*, São Paulo: POLI/USP.
- [73] A. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels - Designation G-150 99 (2010), Philadelphia: Annual Book of ASTM Standards, 2010.
- [74] A. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution - Designation: G48 – 11*, West Conshohocken: Annual Book of ASTM Standards, 2011.
- [75] S. Agostinho, R. Jaimes e L. Barbosa, “O que se aprende a partir de medidas de potencial de circuito aberto?,” *Corrosão & Proteção*, vol. 35, nº Ano 7, pp. 30-33, 2011.
- [76] E. Barsoukov e M. J.R., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications.*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [77] M. Orazem e B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.
- [78] P. Bonora, F. Deflorian e L. Fedrizzi, “Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion,” *Electrochimica Acta*, nº 41, pp. 1073-1082, 1996.
- [79] A. Maliska, *Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise.*, Universidade Federal de Santa Catarina: Laboratório de caracterização microestrutural e análise de imagens – LCMAI..
- [80] H. Khan, *Microscopia Eletronica de Varredura e Microanálise Química*, Universidade de São Paulo: Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo.

- [81] A. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *Standard practice for castings, iron-chromium-nickel-molybdenum corrosion resistant, duplex (austenitic/ferritic) for general application.*, Pennsylvania: Annual Book of ASTM Standards, 2010.
- [82] M. G. Fontana e N. D. Greene, Corrosion Engineering, 2^a ed., McGraw-Hill, 1978.
- [83] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting and crevice corrosion, Houston: NACE International, 2005.
- [84] M. Martins, S. Rossitti, M. Ritoni e L. Casteletti, “Super duplex stainless steels: structure and properties.,” em *Duplex stainless steels'91*, Beaune, Bourgogne, France, October 28th–30th of 1991.

SÚMULA CURRICULAR

7 SÚMULA CURRICULAR

7.1 Dados pessoais

Nome: Tiago Sawczen

Filiação: Felipe Sawczen e Maria Helena Sawczen

Local e data de nascimento: Joaçaba – SC, 04 de fevereiro de 1983.

Nacionalidade: Brasileiro

7.2 Escolaridade

Bacharel em Química.

Universidade Estadual do Centro-Oeste – Guarapuava, PR.

Período: Mar/2004 - Mar/2010

7.3 Experiência profissional

Universidade de São Paulo

Laboratório de Eletroquímica e Corrosão – POLI/USP

Função: Pesquisador - Projeto FINEP " Desenvolvimento de aditivos multifuncionais para o bom desempenho de fluído de perfuração nas camadas do pré-sal".

Coordenadora: Prof.^a Dra. Idalina Vieira Aoki

Período: Ago/2013 – Atual

Universidade de São Paulo

Laboratório de Eletroquímica e Corrosão – POLI/USP

Função: Pesquisador - Projeto Petrobrás "Desenvolvimento de Revestimentos Inteligentes Aditivados com Microcápsulas Contendo Agentes de Autorreparação"

Coordenadora: Prof.^a Dra. Idalina Vieira Aoki

Período: Ago/2012 – Jul/2013

Universidade de São Paulo

Instituto de Química – Laboratório de Caracterização de Interfaces Eletroquímicas

Função: Bolsista de Mestrando

Orientadora: Silvia Maria Leite Agostinho

Período: Fev/2011 – Jul/2012

Bolsista CNPq

Universidade Estadual do Centro-Oeste

Central de Análise da UNICENTRO – Laboratório de Águas.

Função: Estagiário Bolsista – Realização de análises físico-químicas de águas, confecção e preparo de laudos e atendimento a clientes.

Coordenador: Prof.º Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues.

Período: Jul/2005 – Set/2009

7.4 Participação e apresentações em congressos

- *10ª Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research (EMCR-2012)*. Congresso internacional realizado em Maragogi – AL, entre os dias 18 e 23 de Novembro de 2012. Neste congresso foi apresentado o trabalho intitulado **“Evaluation of Critical Pitting Temperature for Super duplex Stainless Steel”** (ANEXO 2), apresentação oral.
- *34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Congresso realizado em Florianópolis - SC entre os dias 23 e 26 de maio de 2011. Neste congresso foi apresentado o trabalho intitulado **“Efeito Da Temperatura No Comportamento Eletroquímico Do Aço Inoxidável Super duplex Uns S32760”**, apresentação de pôster.
- *18º Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*. Simpósio realizado em Bento Gonçalves - RS entre os dias 28 de agosto e 1º de setembro de 2011. Neste congresso foi apresentado o trabalho intitulado **“Otimização Da Determinação Da Temperatura Crítica De Pite Para O Aço Inoxidável Super duplex Uns S32760”**, apresentação de pôster.

7.5 Disciplinas Cursadas

- *QFL 5714 - Introdução à Análise Térmica*. Cursada no 2º Semestre de 2010 de 17/08 a 27/09. Curso ministrado pelo Professor Dr. Jivaldo do Rosario Matos com carga horária de 90 horas. Conceito obtido **“A”**.

- *QFL 5939 – Tópico Avançados de Química I*. Cursada no 2º Semestre de 2010 de 18/08 a 01/12. Disciplina mediada pelos Professores Dra. Liane Marcia Rossi e Dr. Renato Sanches Freire com carga horária de 30 horas. Conceito obtido “A”.
- *PQI 5760 – Corrosão e Processos de Proteção em Materiais Metálicos*. Cursada no 2º Semestre de 2010 de 13/09 a 05/12. Curso ministrado pela Professora Dra. Idalina Vieira Aoki, no Departamento de Engenharia Química da POLI – USP, com carga horária de 120 horas. Conceito obtido “A”.
- *PMT 5000 – Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. Cursada no 1º Semestre de 2011 de 28/02 a 22/05. Curso ministrado pelo Professor Dr. Stephan Wolyneć, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da POLI – USP, com carga horária de 120 horas. Conceito obtido “B”.
- *QFL 5930 – Noções Básicas de Segurança em Laboratórios de Pesquisa em Química e Bioquímica*. Cursada no 1º Semestre de 2011 de 15/03 a 21/03. Disciplina ministrada por Professores e Técnicos do Instituto de Química, com carga horária de 15 horas. Conceito obtido “A”.
- *QFL 5940 – Tópico Avançados de Química II*. Cursada no 1º Semestre de 2011 de 16/03 a 29/06. Disciplina mediada pelos Professores Dra. Liane Marcia Rossi e Dr. Renato Sanches Freire com carga horária de 30 horas. Conceito obtido “A”.
- *QFL 5925 – Práticas de Ensino de Química e Bioquímica*. Cursada no 1º Semestre de 2011 de 21/03 a 03/07. Disciplina ministrada pelos Professores Dr. Paulo Alves Porto e Dr. Mauro Bertotti com carga horária de 45 horas. No desenvolvimento desta disciplina foi desenvolvido um roteiro experimental para que utilizando-se de Análises de DTA e modelos macroscópicos os conceitos sobre ponto de fusão e força da ligação iônica fossem mais facilmente sedimentados pelos alunos. Conceito obtido “A”.
- *PQI 5847 – Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo da Corrosão e de Processos de Proteção*. Cursada no 2º Semestre de 2011 de 06/06 a 02/09. Curso ministrado pelo Professor Dr. Hercílio Gomes de Melo no Departamento de Engenharia Química da POLI – USP, com carga horária de 120 horas. Conceito obtido “A”.
- *QFL 5615 - Termodinâmica Aplicada a Processos Químicos e Biológicos*. Cursada no 2º Semestre de 2011 de 11/08 a 03/11. Curso ministrado pela

Professora Dra. Silvia Maria Leita Agostinho, com carga horária de 180 horas.
Conceito obtido “B”.

7.6 Monitorias

- **Primeiro Semestre de 2011.** *QFL 0607 – Química Básica.* Disciplina obrigatória do curso de Geociências e Educação Ambiental.
- **Segundo Semestre de 2011.** *QFL 2426 – Físico-química Experimental.* Disciplina obrigatória aos Cursos da grande área Química da Escola Politécnica.
- **Primeiro Semestre de 2012** *QFL 0607 – Química Básica.* Disciplina obrigatória do curso de Geociências e Educação Ambiental.