

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
GABRIELLA REIS CARRER SPEDO

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DE ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DE
TEMPERATURA CRÍTICA DE PITE EM AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX POR VIA
POTENCIOSTÁTICA**

São Bernardo do Campo
2018

GABRIELLA REIS CARRER SPEDO

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DE ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DE
TEMPERATURA CRÍTICA DE PITE EM AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX POR VIA
POTENCIOSTÁTICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, com ênfase em Materiais e Processos, sob a orientação do Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

São Bernardo do Campo
2018

Reis Carrer Spedo, Gabriella.

Avaliação de parâmetros de ensaio para determinação de temperatura crítica de pite em aço inoxidável dúplex por via potencioestática / Gabriella Reis Carrer Spedo. São Bernardo do Campo, 2018.

125 p. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

1. Aço inoxidável dúplex. 2. Corrosão por pite. 3. Temperatura crítica de pite. 4. Polarização potenciodinâmica. 5. Polarização potencioestática. I. Magnabosco, Rodrigo , orient. II. Título.

*Dedico este trabalho aos meus queridos
Thiago e Joaquim Spedo.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por colocar oportunidades e desafios em meu caminho, além de prover saúde para que eu possa aproveitá-los.

Ao meu esposo Thiago, pelo incentivo, carinho, compreensão e paciência, além da dedicação dobrada ao nosso filho Joaquim quando foi preciso que eu me ausentasse para cumprir as etapas deste trabalho.

Aos meus pais e sogros: Neusa, Hilmar, Rose e Mario pelo incentivo e auxílio em nosso dia-a-dia: sem a ajuda de vocês, a concretização deste trabalho não seria possível.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco pela confiança em minha força de trabalho desde o primeiro momento deste projeto. Por todo o tempo, atenção e paciência disponibilizados na orientação deste trabalho e pelas lições que ficarão para a vida.

À minha amiga, Adriana Miguel Ramos pelas conversas e incentivo durante o desenvolvimento do trabalho.

À Prof^a Dr^a Maria Fernanda Gouveia da Silva pelo suporte psicológico durante este projeto.

Aos professores avaliadores Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo (membro da banca de qualificação), Prof^a Dr^a Daniella Caluscio dos Santos (banca de qualificação e defesa) e Prof. Dr. José Wilmar Calderon Hernandez (membro da banca de defesa), pelas orientações e apoio ao trabalho, abraçando a ideia e auxiliando com críticas e sugestões, muito bem colocadas desde a fase de qualificação.

Ao programa CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior) e ao Centro Universitário FEI pela bolsa de estudos, isenção de mensalidades, além de toda infraestrutura de laboratórios e disponibilidade de recursos para o desenvolvimento desse trabalho.

Agradecimentos especiais aos técnicos do Centro de Laboratórios Mecânicos (CLM-FEI) e do Centro de Laboratórios Químicos (CLQ-FEI), todos foram igualmente importantes e prestativos para que este trabalho se concretizasse.

Ao Prof. Dr. Humberto Yoshimura e ao Mestrando Henrique Tamoto, da Universidade Federal do ABC, por gentilmente disponibilizarem o Microscópio Confocal a Laser para caracterização da morfologia dos pites.

Ao amigo Dr. Eng. Isaac Jamil Sayeg por estar ao meu lado durante toda a minha trajetória acadêmica e profissional.

Agradecimentos ao Dr. Eng. Isaac Jamil Sayeg e equipe do Instituto de Geociências da USP - CPGeo pelas micrografias em microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDS) contidas neste trabalho.

Aos meus professores orientadores de Capacitação técnica Fapesp, Prof. Dr. Daniel Atencio, Prof. Dr. Paulo Cesar Giannini (USP - Instituto de Geociências) pelo incentivo e instruções para os primeiros passos na pesquisa.

Aqui cabe um agradecimento especial ao Professor Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein, que foi um dos idealizadores do curso de Engenharia de Materiais na FEG-UNESP, significa para mim um forte exemplo de profissional e motivador, ele mostrou que com poucos recursos e muita força de vontade é possível executar grandes feitos e motivar pessoas a serem sua melhor versão.

Agradeço também aos Professores Dr. Marcelo dos Santos Pereira (FEG-UNESP) e Dr. Antonio Jorge Abdalla (IEAv-CTA), que apaixonados pelo seu trabalho, me contagiaram e motivaram o início da minha curiosidade em pesquisar metalurgia, que trouxe oportunidades-chave para a minha trajetória acadêmica e profissional.

A todos que direta e indiretamente fizeram parte da elaboração dessa dissertação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A influência do potencial aplicado e da concentração de íons cloreto na determinação da temperatura crítica de pite (CPT) através da técnica de polarização potencioestática foi estudada num aço inoxidável dúplex (DSS) UNS S31803. Os potenciais aplicados para os ensaios de polarização potencioestática (300, 500, 600, 700 ou 800 mV_{Ag/AgCl}) foram escolhidos dentro do trecho passivo comum às curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para as concentrações de íons cloreto de 0,3 a 5 M, à temperatura ambiente. A determinação da CPT em condições de ensaio menos severas (menores concentrações de íons cloreto e baixos potenciais aplicados), conduziram a resultados com alta dispersão, e com tendência de diminuição da CPT quando a severidade do ensaio aumenta, mostrando dependência dos valores de CPT com a concentração de cloretos e potencial aplicado. As determinações de CPT para o DSS UNS S31803 que apresentam menor dispersão e podem ser considerados independentes de potencial e concentração de cloretos são obtidos nas condições de ensaio: 600 mV_{Ag/AgCl} com 5 M NaCl, 700 mV_{Ag/AgCl} com 3 ou 5 M NaCl e 800 mV_{Ag/AgCl} com 1 a 5 M NaCl. A CPT independente de concentração de cloretos e do potencial para o DSS UNS S31803 ocorre em torno de 50 °C. A caracterização dos pites por meio de microscopia mostra que existem de 1 a 3 pites estáveis por amostra após a determinação da CPT. O pite estável apresenta morfologia rendilhada, com diâmetro de Feret em torno de 100 µm. Foi observado que quanto maior a concentração de cloretos, menor o tamanho dos pites formados. Outro parâmetro que contribui com o aumento do tamanho dos pites é o potencial aplicado, sendo que o aumento do potencial aplicado conduz a pites maiores. Abaixo da cobertura rendilhada, o pite cresce corroendo fases e estruturas preferencialmente, formando galerias e resultando em uma estrutura alveolar. Estas galerias são maiores em condições mais severas de ensaio (maiores concentrações de íons cloreto e potenciais aplicados).

Palavras-chave: Aço inoxidável dúplex. Corrosão por pite. Temperatura crítica de pite. Polarização potenciodinâmica. Polarização potencioestática.

ABSTRACT

The influence of the applied potential and the concentration of chloride ions on the determination of the critical pitting temperature (CPT) by potentiostatic polarization technique was studied in a duplex stainless steel (DSS) UNS S31803. Applied potentials for the potentiostatic polarization tests (300, 500, 600, 700 or 800 mV_{Ag/AgCl}) were chosen among a passive common range observed in potentiodynamic polarization curves obtained for chloride ions concentrations from 0,3 to 5 M, at room temperature. The determination of CPT under less severe test conditions (lower concentrations of chlorides and low applied potentials), lead to high dispersion in CPT values, and a tendency to CPT decrease with more severe test conditions, showing the dependence of CPT values with chloride concentration and applied potential. CPT determination for DSS UNS S31803 presented smaller dispersion and can be considered chloride and potential independent under the testing conditions: 600 mV_{Ag/AgCl} with 5 M NaCl, 700 mV_{Ag/AgCl} with 3 or 5 M NaCl and 800 mV_{Ag/AgCl} with 1 to 5 M NaCl. CPT independent of chloride concentration and potential for DSS UNS S31803 occurs around 50 °C. Stable pits characterization by microscopy techniques shows that there are 1 to 3 pits per sample after CPT determination. Stable pits have a lacy-cover morphology, with Feret diameter of approximately 100 µm. It was observed that the higher chloride concentration, the smaller are the formed pits. Another parameter that contributes to the increase in pitting size is the applied potential, an increase in potential leads to larger pits. Under the lacy-cover, pit grows eroding phases and structures preferentially, forming galleries and resulting in a honeycomb structure. These galleries are larger under more severe test conditions (higher chloride concentration and applied potential).

Keywords: Duplex stainless steel. Pitting corrosion. Critical pitting temperature. Potentiodynamic polarization. Potentiostatic polarization.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ASTM Sociedade americana de ensaios e materiais (do inglês: *American Society for Testing and Materials*);
- CPT Temperatura crítica de pite (do inglês: *critical pitting temperature*);
- DSS Aço Inoxidável dúplex (do inglês: *duplex stainless steel*);
- E_b Potencial de avanço da densidade de corrente (do inglês: *breakthrough potential*);
- E_{OCP} Potencial de circuito aberto (do inglês: *open circuit potential*);
- E_p Potencial de pite (do inglês: *pitting potential*);
- E_{rev} Potencial de reversão;
- PRE_N Número equivalente de resistência à pite (do inglês: *pitting resistance equivalent number*).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Micrografia de um DSS UNS S31803 após ataque químico com Beraha modificado.....	25
Figura 2	Micrografia de um DSS UNS S31803 após ataque eletrolítico com ácido oxálico.....	26
Figura 3	Avaliação do pite formado após ensaio conforme ASTM G 48.....	34
Figura 4	Curva de polarização potenciodinâmica para determinação de E_p	35
Figura 5	Determinação de E_b e a influência da reação anódica de evolução de O_2	36
Figura 6	Curvas de polarização potenciodinâmica em temperaturas entre 25 °C e 55 °C.....	38
Figura 7	Potenciais de avanço de densidade de corrente (E_b) em função da temperatura de ensaio.....	39
Figura 8	Determinação de E_b do DSS UNS S31803 por meio da inflexão da curva de E_b x T em soluções 0,6 M e 0,1 M NaCl.....	40
Figura 9	Determinação de CPT conforme ASTM G 150.....	41
Figura 10	Determinação da CPT independente do potencial.	42
Figura 11	Resultados de CPT em função do potencial aplicado.....	43
Figura 12	Resultados de CPT em função da concentração de cloretos e potencial aplicado.	44
Figura 13	Influência do acabamento superficial do eletrodo de trabalho na determinação da CPT.....	46
Figura 14	Resultados de CPT, obtidos por meio de polarização potencioestática a partir de diferentes parâmetros de ensaio, descritos na Tabela 1.	48
Figura 15	Relação entre potenciais de pite e concentração de cloretos em um aço 254 SMO a 90°C, em solução NaCl.....	49
Figura 16	Resultados de CPT em função da concentração de $FeCl_3$	50

Figura 17	Resultados de CPT a 700 mV _{SCE} e da razão $C=C^*/C_s$ para o aço inoxidável 316L em função da concentração de íons cloreto na solução.....	51
Figura 18	Número de eventos de pites metaestáveis em função do potencial aplicado.....	52
Figura 19	Eletromicrografias (a) de um pite metaestável; (b) de um pite estável formados em aço inoxidável 904L, com a superfície lixada a #320.	54
Figura 20	Morfologia dos pites formados em função da concentração de íons cloreto na solução e temperatura para o DSS UNS S31803.....	55
Figura 21	Chapa de DSS UNS S31803, conforme recebida.....	57
Figura 22	Corte a jato de água com abrasivo.....	58
Figura 23	Corpo de prova (a) após corte e (b) embutido em resina para ensaio eletroquímico.....	59
Figura 24	Detecção de inclusões não metálicas (ASTM E 45).....	61
Figura 25	Equipamento para ataque microestrutural eletrolítico.	61
Figura 26	Célula eletroquímica: eletrodos de trabalho (ET), de referência (ER) e contra-eletrodo (CE).....	63
Figura 27	Montagem do experimento para ensaio de CPT através de polarização potencioestática e registro de corrente em função da temperatura.....	64
Figura 28	Banho ultratermostático Quimis: (a) Painel do equipamento; (b) célula encamisada de parede dupla.	64
Figura 29	Curvas de polarização potencioestática para a condição de potencial de 600 mV _{Ag/AgCl} , em solução 1 M NaCl.....	66
Figura 30	Corrosão por pite, condição válida para determinação da CPT.	67
Figura 31	Corrosão por fresta, condição que invalida CPT.....	67
Figura 32	Classificação dos pites de acordo com a norma ASTM G 46	68
Figura 33	Detecção e segmentação dos pites através do software Image J.....	70

Figura 34	Microscópio eletrônico de varredura Quanta 250.	71
Figura 35	Microscópio Confocal a Laser Olympus LEXT OLS 4100.....	72
Figura 36	Micrografia de DSS UNS S31803, ataque Beraha modificado.	73
Figura 37	Micrografia de DSS UNS S31803, ataque eletrolítico ácido oxálico 10%, 6V, 30s.	74
Figura 38	Espectro de difração de raios X para o DSS UNS S31803, com identificação dos picos das fases presentes.....	75
Figura 39	Exemplo de campo utilizado para medição de inclusões.....	76
Figura 40	Resultados de polarização potenciodinâmica para um DSS UNS S31803 em soluções NaCl 0,3 M, 0,6 M, 1 M, 3 M e 5 M.....	77
Figura 41	Potenciais de circuito aberto (E_{OCP}) em função da concentração de íons cloreto	78
Figura 42	Potenciais de reversão (E_{rev}) em função da concentração de íons cloreto.....	79
Figura 43	Diferença entre os potenciais de circuito aberto (E_{OCP}) e potenciais de reversão (E_{rev}) em função da concentração de íons cloreto	80
Figura 44	Densidade de corrente a 1100 mV _{Ag/AgCl} , em função da concentração de íons cloreto.	81
Figura 45	E_b em função da concentração de íons cloreto.	82
Figura 46	Curvas de equilíbrio da reação de evolução do oxigênio obtidas experimentalmente.	83
Figura 47	Sobreposição das curvas potenciodinâmicas e curvas de evolução de oxigênio obtidas experimentalmente.....	84
Figura 48	Registro dos maiores pites formados após ensaio de polarização potenciodinâmico em soluções NaCl a diferentes concentrações.	85
Figura 49	Determinação dos potenciais para ensaios de polarização potenciodinâmica.....	86

Figura 50	Curvas de polarização potencioestáticas obtidas a um potencial de 300 mV _{Ag/AgCl}	87
Figura 51	Resultados de CPT determinados a um potencial de 300 mV _{Ag/AgCl}	88
Figura 52	Curvas de polarização potencioestáticas obtidas a um potencial de 500 mV _{Ag/AgCl}	89
Figura 53	Resultados de CPT determinados a um potencial de 500 mV _{Ag/AgCl}	90
Figura 54	Curvas de polarização potencioestáticas obtidas a um potencial de 600 mV _{Ag/AgCl}	91
Figura 55	Resultados de CPT determinados a um potencial de 600 mV _{Ag/AgCl}	92
Figura 56	Curvas de polarização potencioestáticas obtidas nas condições de 0,3, 0,6, 1, 3 e 5 M NaCl, 700 mV _{Ag/AgCl} , para um DSS UNS S31803	93
Figura 57	Resultados de CPT determinados a um potencial de 700 mV _{Ag/AgCl}	94
Figura 58	Curvas de polarização potencioestáticas obtidas no potencial de 800 mV _{Ag/AgCl}	96
Figura 59	Resultados de CPT determinados a um potencial de 800 mV _{Ag/AgCl}	97
Figura 60	Resultados de CPT para o DSS UNS S31803 em função do potencial aplicado a concentração de 0,6 M NaCl, comparado aos resultados obtidos por Peguet (2012) a 0,5 M NaCl.	98
Figura 61	Resultados de CPT para o DSS UNS S31803 em função do potencial aplicado a diferentes concentrações de NaCl.	100
Figura 62	Exemplos de imagens adquiridas com objetiva de 20x, para contagem de pites metaestáveis (entre 20 e 30µm), condição de ensaio a 600 mV _{Ag/AgCl} , 5 M NaCl.	102
Figura 63	Resultados de densidade de pites metaestáveis em função da concentração de íons cloreto e do potencial aplicado.	103
Figura 64	Pite estável formado após ensaio para determinação de CPT a 800 mV _{Ag/AgCl} , 0,6 M NaCl.	104
Figura 65	Pite formado sobre a superfície (a) antes e (b) após lavar a amostra em ultrassom para remoção da cobertura rendilhada.	105

Figura 66	Pites estáveis formados após ensaios para determinação de CPT a 800 mV _{Ag/AgCl} , a diferentes concentrações de íons cloreto.	106
Figura 67	Pites estáveis formados após ensaios para determinação de CPT a diferentes potenciais e 1 M NaCl.	108
Figura 68	Cavidades formadas durante o crescimento do pite.	109
Figura 69	Fundo do pite formado em solução 0,3 M NaCl.	110
Figura 70	Fundo do pite formado em solução 5 M NaCl.	110
Figura 71	Análise em EDS das estruturas ao fundo do pite.	111
Figura 72	Avaliação da influência do potencial na morfologia dos pites.	113

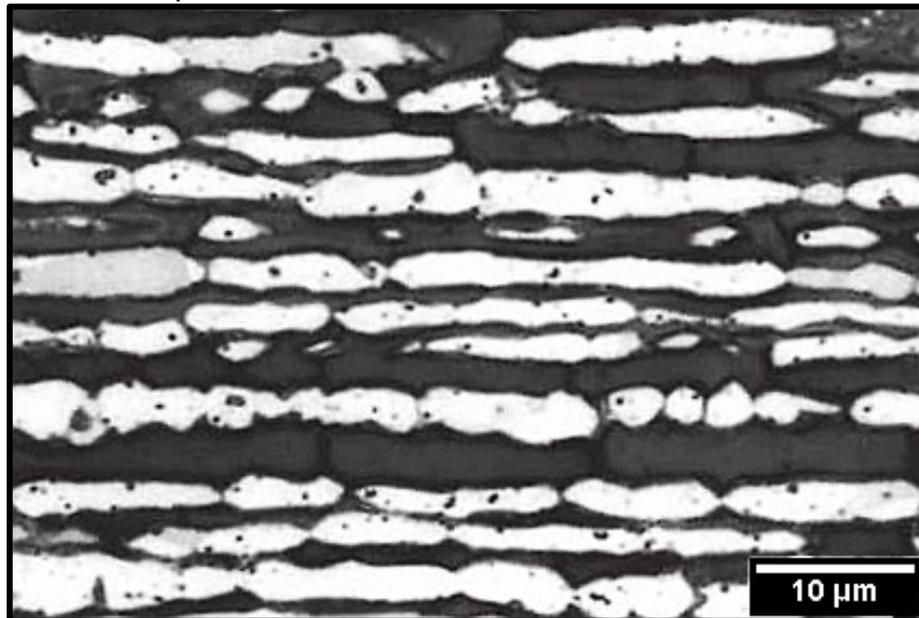
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	OBJETIVOS	31
3	REVISÃO DA LITERATURA	33
3.1	DETERMINAÇÃO DA CPT POR MEIO DE TESTES DE IMERSÃO.....	33
3.2	DETERMINAÇÃO DA CPT POR MEIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	34
3.3	DETERMINAÇÃO DA CPT POR MEIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA.....	41
3.4	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS NA CPT	48
3.5	MORFOLOGIA DO PITE FORMADO A DIFERENTES CONDIÇÕES	51
4	MATERIAIS E METODOLOGIA	57
4.1	MATERIAL.....	57
4.2	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	58
4.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	60
4.4	ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICOS E POTENCIOSTÁTICOS	62
4.5	AVALIAÇÃO DOS PITES FORMADOS.....	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	73
5.2	ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	76
5.3	ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA.....	86
5.4	AVALIAÇÃO DOS PITES METAESTÁVEIS	101
5.5	AVALIAÇÃO DOS PITES ESTÁVEIS	104
6	CONCLUSÕES	115
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	117
	REFERÊNCIAS	119

1 INTRODUÇÃO

O material de interesse neste trabalho é um aço inoxidável dúplex (DSS - sigla proveniente da língua inglesa *“Duplex Stainless Steel”*), do tipo UNS S31803, equivalente aos aços denominados na literatura como UNS S32205, EN 1.4462 ou SAF 2205. A Figura 1 mostra uma micrografia típica de utilização de um DSS UNS S31803, após ataque químico com reagente Beraha modificado, mostrando a presença das duas fases, ferrita e austenita, em frações equivalentes.

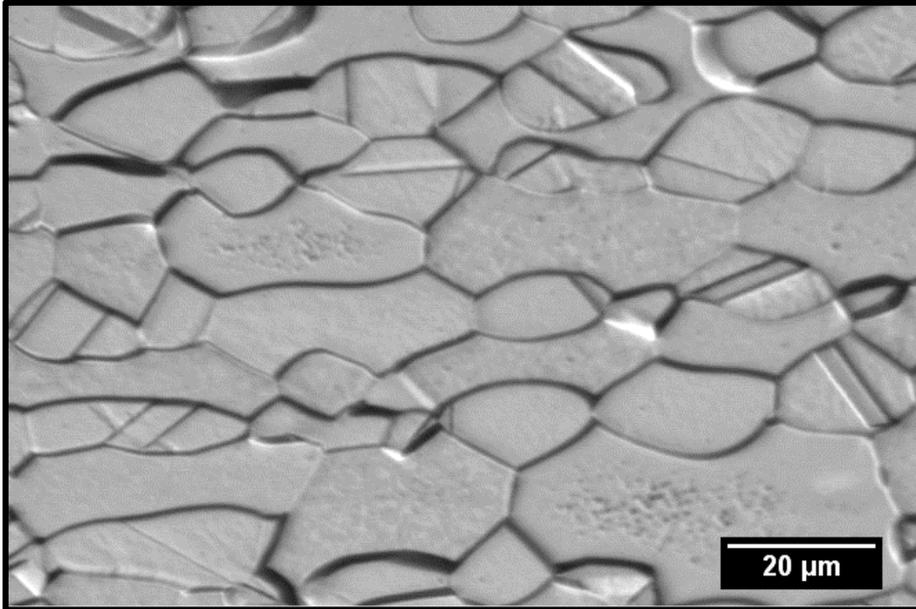
Figura 1 Micrografia de um DSS UNS S31803 após ataque químico com Beraha modificado



Fonte: Autor, adaptado de Magnabosco (2009)

A Figura 2 mostra uma micrografia ótica do DSS UNS S31803 após ataque eletrolítico com ácido oxálico, em que é possível visualizar os grãos de ferrita (α) e austenita (γ) que permanecem alongados na direção de laminação com tamanho de grão quase igual, e a característica “dúplex” da microestrutura permite a obtenção de estrutura geralmente caracterizada por grãos refinados, como os mostrados nas Figuras 1 e 2 (ZIOUCHE et al., 2018).

Figura 2 Micrografia de um DSS UNS S31803 após ataque eletrolítico com ácido oxálico.



Fonte: Autor, adaptado de Mélo (2010)

As propriedades mecânicas dos DSS tornam este material adequado à conformação de diversos produtos como tubos soldados, produtos tubulares, produtos de chapa conformada e soldada (NILSSON, 1992; ALVAREZ-ARMAS, 2008).

Devido à sua versatilidade, os DSS possuem uma vasta possibilidade de aplicações, a destacar:

- a) em indústrias petroquímicas, devido à elevada resistência à corrosão em meios com altas concentrações de ácido e temperaturas acima de 80°C, aplicações em tanques de carga em navios petroleiros, flanges, tubos e tubulações (ALVAREZ-ARMAS, 2008; OUTOKUMPU OYJ., 2016);
- b) em indústrias de papel e celulose, para construção de digestores e tanques de processo (OUTOKUMPU OYJ., 2016);
- c) em plantas de dessalinização, aplicado a peças dos evaporadores e vasos de pressão, que operam sob altas solicitações mecânicas e meio agressivo (água do mar), sujeitas a corrosão sob tensão (ALVAREZ-ARMAS, 2008; BOILLLOT; PEULTIER, 2014);
- d) em projetos de infraestrutura civil, aplicado a componentes estruturais em pontes (OUTOKUMPU OYJ., 2016);

e) em tanques para estoque ou para transporte de produtos químicos corrosivos, como o ácido fosfórico. Nesta condição o material deve suportar além do meio corrosivo, temperaturas em torno de 60 °C (BOILLOT; PEULTIER, 2014).

A microestrutura dúplex composta pelas fases ferrita e austenita, em frações iguais, confere ganhos de tenacidade. O N em solução sólida, praticamente todo na fase austenita, contribui com o aumento da resistência mecânica, e o tamanho de grão usualmente muito fino nos aços trabalhados mecanicamente e solubilizados confere tenacidade e plasticidade. Estes materiais possuem também boa tolerância à temperatura, atendendo a uma larga faixa, entre 50 e 250 °C, além de alta resistência a corrosão e boa soldabilidade (NILSSON, 1992; ALVAREZ-ARMAS, 2008)

A resistência a corrosão dos aços inoxidáveis deve-se à formação de uma película passiva, formada pelo Cr livre disperso na matriz em concentrações mínimas entre 11 e 13% em massa (SEDRIS, 1996; GUNN, 1997).

Quando comparados a aços inoxidáveis comuns, os DSS possuem maior resistência a corrosão, e este comportamento se deve ao elevado teor de Cr (21 a 25% em massa), associado a outros elementos de liga que auxiliam a formação da película passiva, que são o Mo (2 a 5% em massa) e o N (0,1 a 0,3% em massa) (OSOZAWA, 1985; SEDRIS, 1986, 1996; SRIRAM; TROMANS, 1989; GUNN, 1997; BASTOS et al., 2007).

Considerando que os teores Cr, Mo e N influenciam diretamente na passividade, foi estabelecida uma relação, nomeada “Número equivalente de resistência à pite” (PRE_N , do inglês: *Pitting Resistance Equivalent Number*), que correlaciona teores destes elementos na composição química dos aços e sua resistência à corrosão por pite, permitindo assim uma avaliação comparativa e preditiva entre diferentes aços inoxidáveis (ASM INTERNATIONAL, 2003).

Quanto maior o valor da PRE_N , maior a resistência do material à formação de pite. A formulação de PRE_N mais aceita na literatura é descrita como $PRE_N = \%Cr + 3.3(\%Mo) + 16(\%N)$ (ASM INTERNATIONAL, 1993), e sua aplicação é encontrada em profusão na literatura (GARFIAS-MESIAS et al., 1996; DENG et al., 2008; EDWARDS et al., 2016; SANTOS et al., 2016; SUN et al., 2017).

Aços inoxidáveis dúplex possuem PRE_N entre 30 e 40, e como a composição química básica para o DSS UNS S31803 é: 0,03%C; 2,00%Mn; 0,02%S; 0,03%P;

1,00%Si; 21-23%Cr; 4,5-6,5%Ni; 2,5-3,5%Mo; 0,08-0,20%N, seu PRE_N se situa numa faixa entre 30,5 e 37,8 (ASM INTERNATIONAL, 1993; ALVAREZ-ARMAS, 2008).

Para os aços inoxidáveis altamente ligados, que possuem elevada resistência a corrosão por pite (elevado PRE_N), como o DSS UNS S31803, a determinação do potencial de pite (E_p) por meio de curvas de polarização potenciodinâmicas ocorre a potenciais em torno de 1100 mV_{SCE} (MERELLO et al., 2003; EBRAHIMI; MOAYED; et al., 2011; ZAKERI; MOAYED, 2014; NAGHIZADEH; MOAYED, 2015). Todavia, em soluções aquosas potenciais de pite acima de 600 mV podem sofrer influência da reação anódica de evolução do oxigênio, e neste casos o E_p não caracteriza a resistência a corrosão por pite de modo satisfatório (SRIRAM; TROMANS, 1989; ALONSO-FALLEIROS et al., 1999; ASM INTERNATIONAL, 2003; MAGNABOSCO; ALONSO-FALLEIROS, 2005a; BASTOS et al., 2007; SANTOS, 2010; SANTOS et al., 2013, 2016).

Outro parâmetro utilizado para classificar os DSS quanto à corrosão por pite é a temperatura em que o material se torna susceptível à nucleação e crescimento estável do pite, designada temperatura crítica de pite (CPT, do inglês *Critical Pitting Temperature*) (BRIGHAM; TOZER, 1973, 1974).

A determinação da CPT em aços inoxidáveis foi padronizada pela Sociedade americana de ensaios e materiais (ASTM, do inglês: *American Society for Testing and Materials*) para permitir avaliação comparativa entre materiais avaliados por diferentes pesquisadores. Entretanto, as duas normas criadas pela ASTM para este fim exigem adaptações quando aplicadas a aços de elevada resistência a corrosão.

A norma ASTM G 48 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2015), foi desenvolvida para aços inoxidáveis austeníticos 304L, de PRE_N entre 18 e 20 (ASM INTERNATIONAL, 2003). A metodologia desta norma pede imersão das amostras em solução de FeCl₃ (6%) + HCl (1%) durante 24h para cada temperatura de estudo, e a CPT é determinada como a temperatura na qual é formado pelo menos um pite medindo 25 µm de profundidade no material. Caso não seja observado pite numa dada temperatura, novas amostras são ensaiadas a temperaturas 5 °C acima da anterior, até que seja encontrado pelo menos um pite dentro das exigências da norma.

A dificuldade em se ensaiar conforme a ASTM G 48 são a quantidade de ensaios que devem ser feitos, o tempo demandado para que seja obtido o resultado

final de CPT, além da dificuldade em manter a reprodutibilidade do ensaio, dada a descaracterização da solução (como por exemplo: evaporação da água, comprometendo a integridade e concentração da solução com o passar do tempo).

A norma ASTM G 150 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013a), foi desenvolvida para a determinação da CPT de materiais com faixa de PRE_N entre 23 e 45,5, usando como referências de aplicação o aço inoxidável austenítico UNS S31600 (PRE_N 23-28) e o aço superaustenítico UNS S31254 (PRE_N 42-45,5) (ASM INTERNATIONAL, 2003). Esta norma descreve a determinação da CPT através de curvas de polarização potencioestática, e sua metodologia consiste em aplicar um potencial fixo (sugerido pela norma como +700 mV_{SCE}) a uma célula eletroquímica contendo solução 1 M NaCl; durante a polarização, a temperatura é incrementada a partir de 3 °C, a uma taxa de 1 °C.min⁻¹, enquanto são registradas a densidade de corrente anódica em função da temperatura aplicada. A CPT é a temperatura mais baixa na superfície de teste em que ocorrem pites de propagação estáveis, indicadas por um aumento brusco da densidade de corrente anódica para além de um limite de 100 µA.cm⁻² estabelecido por no mínimo 60 s.

Há muitas vantagens em utilizar a ASTM G 150, pois é uma metodologia de execução simples, e o resultado é direto e preciso. No entanto, muitos trabalhos que se basearam no método da ASTM G 150 para a determinação da CPT por meio de polarização potencioestática utilizaram condições diferentes da proposta pela norma, pois os parâmetros sugeridos não são adequados ou suficientes à sua aplicação, como será discutido na revisão da literatura que será apresentada na sequência. Em vista disso, para a determinação da CPT baseando-se na metodologia da ASTM G 150, torna-se relevante a investigação da influência dos parâmetros de ensaio na determinação de CPT, particularmente o potencial aplicado e concentração de cloretos na solução.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo estudar a influência do potencial aplicado e da concentração de íons cloreto na determinação da temperatura crítica de pite (CPT) em aços inoxidáveis dúplex (DSS) pela técnica potencioestática.

Para tanto, as seguintes etapas serão adotadas:

- a) estabelecer um trecho passivo comum para as 5 soluções com concentrações de íons cloreto entre 0,3 M e 5 M por meio de ensaios de polarização potenciodinâmicos a temperatura ambiente;
- b) escolher cinco potenciais, no trecho passivo comum a todas as curvas potenciodinâmicas obtidas;
- c) determinar a CPT para as 5 soluções com concentrações de íons cloreto entre 0,3 M e 5 M e para cada um dos 5 potenciais de ensaio, por meio de ensaios de polarização potencioestáticos, baseados na metodologia proposta pela norma ASTM G 150.

Pretende-se, com este estudo, definir condições de ensaio em que a determinação de CPT seja independente destas variáveis, ou que a influência destas possa ser avaliada quantitativamente, solucionando o problema da impossibilidade de comparação de resultados de CPT obtidos em diferentes condições experimentais de polarização potencioestática.

3 REVISÃO DA LITERATURA

A seguir são sintetizados conceitos e trabalhos recentes a respeito de determinação de CPT por meio de ensaios de imersão, determinação de CPT por meio de ensaios de polarização potenciodinâmicos e determinação de CPT por meio de ensaios de polarização potencioestáticos para aços inoxidáveis dúplex UNS S31803.

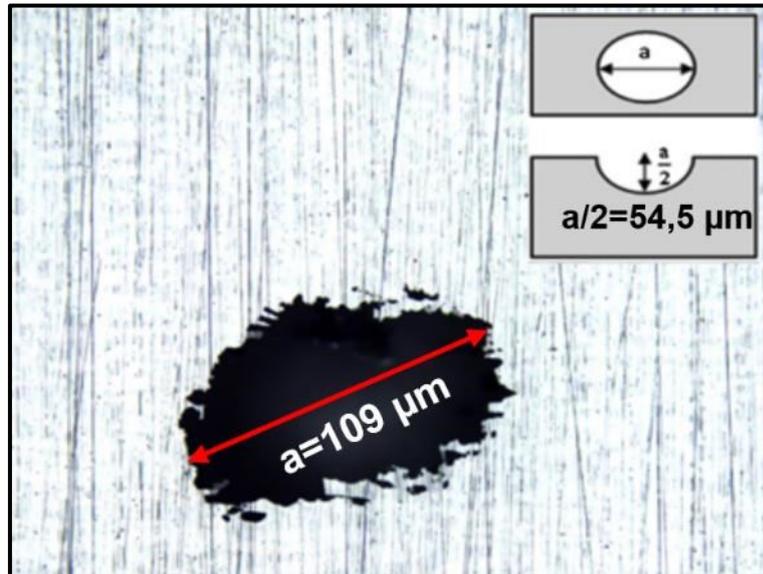
3.1 Determinação da CPT por meio de testes de imersão

A metodologia para determinação de CPT através de ensaios de imersão é descrita pelo método E da ASTM G 48-11 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2015). Neste método, a amostra é imersa em cloreto férrico acidificado. Após o período de 24h, a superfície é avaliada e são medidos os dez pites mais relevantes da amostra, e caso a média da profundidade dos pites seja inferior a 25 μm de profundidade, repete-se o ensaio em temperatura 5 $^{\circ}\text{C}$ maior do que a do teste anterior. A CPT é então definida como a temperatura abaixo da qual não se observam pites com profundidade maior ou igual a 25 μm .

Dois trabalhos publicados por Alvarez-Armas e seu grupo de trabalho divulgam resultados de CPT para diversos aços inoxidáveis através do método de imersão conforme ASTM G 48, indicando CPT para o DSS UNS S31803 entre 35 e 50 $^{\circ}\text{C}$ (ALVAREZ-ARMAS, 2008; ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009).

Hoseinpoor e colaboradores (2014) obtiveram a CPT para o mesmo aço de 40 $^{\circ}\text{C}$ através de ensaio conforme ASTM G 48. O objetivo deste grupo foi estabelecer relação entre os resultados de CPT determinados através de diversas técnicas, dentre elas o método de imersão, conforme ASTM G 48 e o método de polarização potenciodinâmica (descrito no próximo item em detalhes). A Figura 3 mostra a avaliação do pite formado após o ensaio de imersão a 40 $^{\circ}\text{C}$, conforme a ASTM G 48. Os resultados obtidos por meio de curvas de polarização potenciodinâmicas permitiram concluir que não houve formação de pites estáveis abaixo de 45 $^{\circ}\text{C}$ e a CPT para o aço estudado situa-se entre 40 e 45 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 3 Avaliação do pite formado após ensaio conforme ASTM G 48.



Fonte: Autor, adaptado de Hoseinpoor e colaboradores (2014).

O método E descrito na ASTM G 48 é de simples execução, todavia é demorado, qualitativo e trabalhoso, devido à necessidade em fazer diversos ensaios paralelos para determinação da CPT. Outra dificuldade é que durante o ensaio pode ocorrer evaporação da solução, levando a alteração na concentração dos reagentes e conseqüentemente na agressividade da solução.

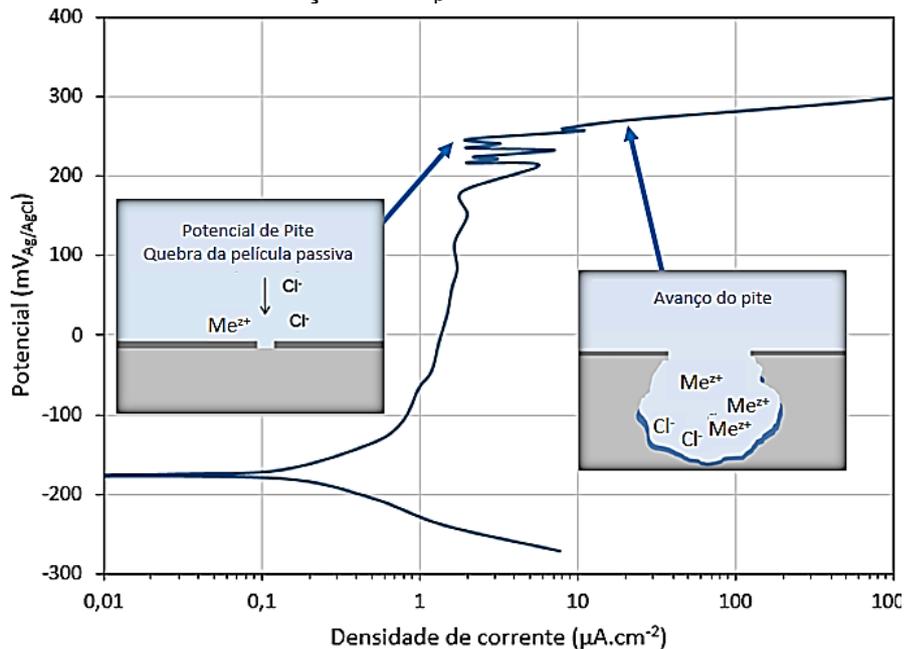
3.2 Determinação da CPT por meio de polarização potenciodinâmica

A determinação do potencial de pite é usualmente feita por meio de uma curva de polarização potenciodinâmica, em que o potencial aplicado em relação ao eletrodo de referência [E_{REF}] é plotado na ordenada e a densidade de corrente que passa pelo eletrodo de trabalho é lida pelo potenciostato [$A \cdot cm^{-2}$], sendo plotada em números absolutos na abcissa (WOLYNEC, 2003).

Quando ocorre um aumento brusco na densidade de corrente, pode se supor que houve a quebra da película passiva do DSS, e que íons de metal estão sendo dissolvidos na solução devido a reação anódica do metal, formando um ou mais pites. Assim, o potencial de pite é definido como o potencial a partir do qual a corrente aumentou rapidamente (OVARFORT, 1989; MAGNABOSCO, 2001; WOLYNEC, 2003).

O E_p pode ser utilizado para comparar diferentes aços ou condições quanto a sua resistência a corrosão por pite. A Figura 4 demonstra a determinação de E_p a partir de uma curva de polarização potenciodinâmica obtida à temperatura 65 °C num DSS UNS S31803, recozido a 1150 °C (GHOLAMI et al., 2015).

Figura 4 Curva de polarização potenciodinâmica para determinação de E_p .



Fonte: Autor, adaptado de Gholami e colaboradores (2015)

A determinação do E_p através de polarização potenciodinâmica em um DSS UNS S31803 à temperatura ambiente sofre influência de outras reações anódicas que ocorrem a potenciais elevados, como a reação de evolução do oxigênio, inviabilizando o uso desta técnica nestas condições para avaliar comparativamente materiais de elevada resistência a pites (PALLOTTA et al., 1986; SRIRAM; TROMANS, 1989; ALONSO-FALLEIROS et al., 1999; ASM INTERNATIONAL, 2003; MAGNABOSCO; ALONSO-FALLEIROS, 2005b; BASTOS et al., 2007; SANTOS et al., 2013, 2016).

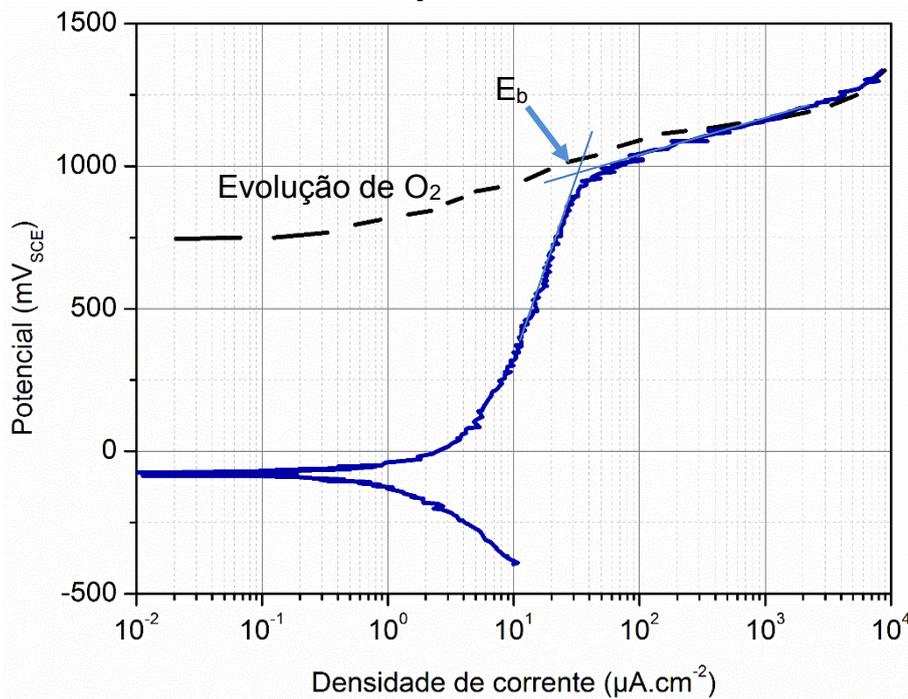
A reação de evolução de oxigênio interfere na determinação de E_p porque a partir de potenciais em torno de 800 $mV_{Ag/AgCl}$ podem ocorrer a geração de bolhas de oxigênio na superfície do eletrodo de trabalho, e desta maneira a criação de uma interface tripla formada pela superfície metálica, solução e bolhas de oxigênio, que podem danificar a película passiva, favorecendo a nucleação de pites (ALONSO-FALLEIROS et al., 1999). Então, quando o potencial E_p está situado a potenciais altos,

dentro da faixa onde ocorre a reação de evolução do oxigênio, é mais correto chamá-lo de potencial de avanço da densidade de corrente E_b (do inglês: *breakthrough potential*), como indicado na Figura 5. Nesta Figura, a linha tracejada mostra a polarização de um eletrodo de trabalho inerte, de platina, onde uma reação anódica possível em soluções neutras ou levemente ácidas é a descrita na equação (1) (WEST, 1970):



Assim, o aumento da densidade de corrente na curva de polarização do DSS da Figura 5 pode ser associada tanto às reações anódicas de dissolução do metal (eletrodo de trabalho - DSS UNS S31803) quanto à reação anódica de evolução de oxigênio da equação (1).

Figura 5 Determinação de E_b e a influência da reação anódica de evolução de O_2 .



Fonte: Autor, adaptado de Sriram e Tromans (1989)

Para o cálculo do potencial de equilíbrio da reação de evolução do oxigênio a 25 °C em soluções aquosas neutras ou levemente ácidas, Pourbaix (1974), propõe o uso da equação (2):

$$E_{O/OH^-} = 1,227 - 0,059 \cdot pH [V_H]$$

(2)

Corrigindo esta equação para o eletrodo de Prata/ Cloreto de Prata (Ag/AgCl), tem-se a equação (3), conforme segue:

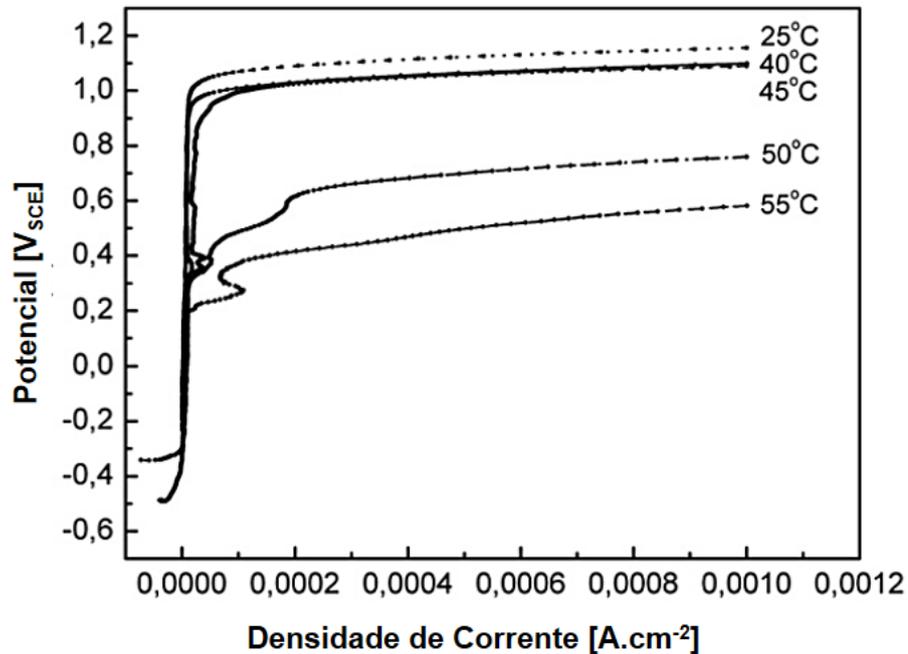
$$E_{O/OH^-} = 1,017 - 0,059 \cdot pH [V_{Ag/AgCl}]$$

(3)

Quando ocorre o aumento brusco da corrente a um potencial onde a reação de evolução de oxigênio é possível, este potencial deve então ser denominado potencial de avanço da corrente E_b (do inglês *Breakthrough Potential*) (ARNVIG; BISGÅRD, 1996; KELLY et al., 2003). Assim, o potencial de pite E_p é um E_b , mas se junto do fenômeno de formação de pites outras reações anódicas ocorrem, como as de evolução de oxigênio, não se pode considerar o E_b um E_p , visto que, mesmo que pites tenham se formado, esta formação pode ter sido auxiliada pela evolução de oxigênio anteriormente discutida.

A temperatura do ensaio influencia na determinação de E_p , sendo que um aumento na temperatura de ensaio, leva a um decréscimo do valor de E_p (Figura 6) (LAYCOCK, 1999; NASCIMENTO, DO et al., 2008; GHOLAMI et al., 2015). Assim, uma forma de comparar a resistência a corrosão por pites de aços com alto PRE_N através de polarização potenciodinâmica é utilizar temperaturas mais altas que a ambiente no ensaio, garantindo assim E_p em potenciais onde a densidade de corrente da reação anódica de evolução de oxigênio não tem influência na densidade de corrente total medida pelo potenciostato. A Figura 6 mostra curvas de polarização potenciodinâmicas para um DSS (25%Cr; 0,84%Mn; 5,38%Ni; 2,3%Mo; 0,19%N), nas temperaturas de 25 °C até 55 °C. Observa-se que os E_b a 50 °C e 55 °C não teriam influência da evolução de oxigênio, e poderiam ser caracterizados como E_p .

Figura 6 Curvas de polarização potenciodinâmica em temperaturas entre 25 °C e 55 °C.

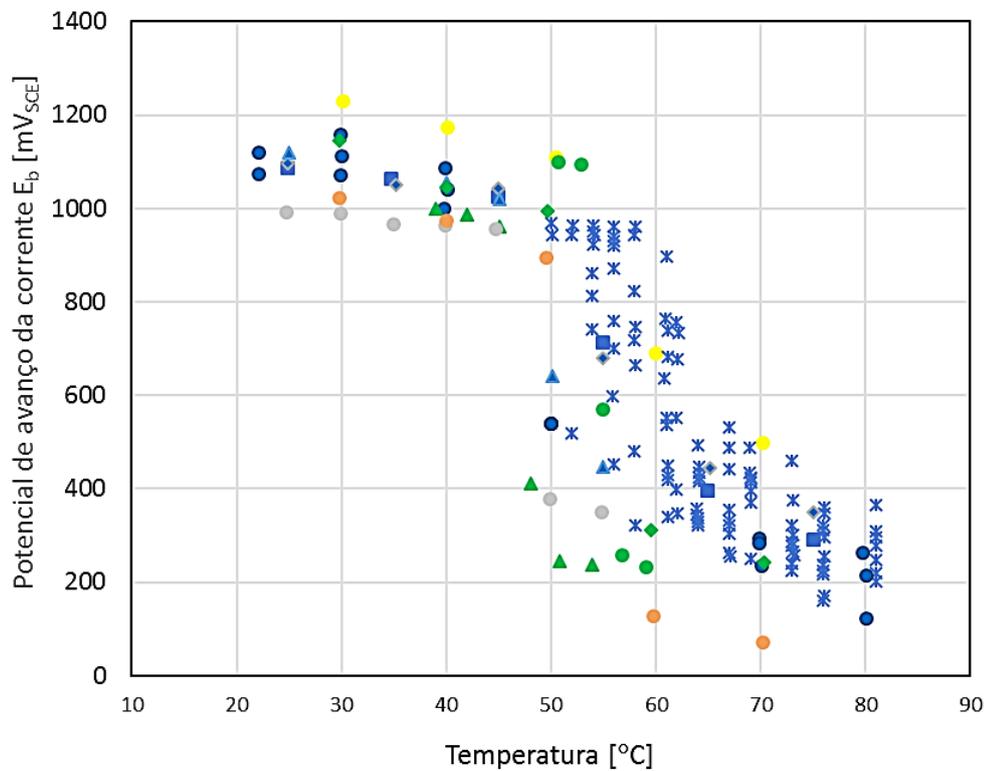


Fonte: Autor, adaptado de Nascimento e colaboradores (2008).

Baseados no conceito de que E_b diminui à potenciais que podem ser considerados E_p a partir de uma dada temperatura, Arnvig e Bisgård (1996) propuseram que fosse determinada a temperatura crítica de pite (CPT, do inglês *critical pitting temperature*) a partir da inflexão da curva do potencial em função da temperatura de ensaio. A temperaturas iguais ou superiores à CPT ocorre a nucleação e crescimento estável do pite, e a determinação da CPT para diferentes aços de elevada resistência à corrosão permite compará-los quanto à resistência à corrosão por pite sem que ocorra a interferência de outras reações anódicas (BRIGHAM; TOZER, 1973, 1974).

O potencial de avanço da densidade de corrente E_b em função do aumento da temperatura para o DSS UNS S31803 foi estudado em diversos trabalhos e seus resultados são sintetizados na Figura 7. É comum a todos os resultados uma queda de E_b em função da temperatura, para potenciais inferiores ao potencial de equilíbrio do início da evolução do oxigênio e assim, para concentrações de íons cloreto acima de 0,5 M, E_b pode ser considerado E_p após 50 °C e para baixas concentrações, em torno de 0,1 M, E_b pode ser considerado E_p a partir de 70 °C.

Figura 7 Potenciais de avanço de densidade de corrente (E_b) em função da temperatura de ensaio.



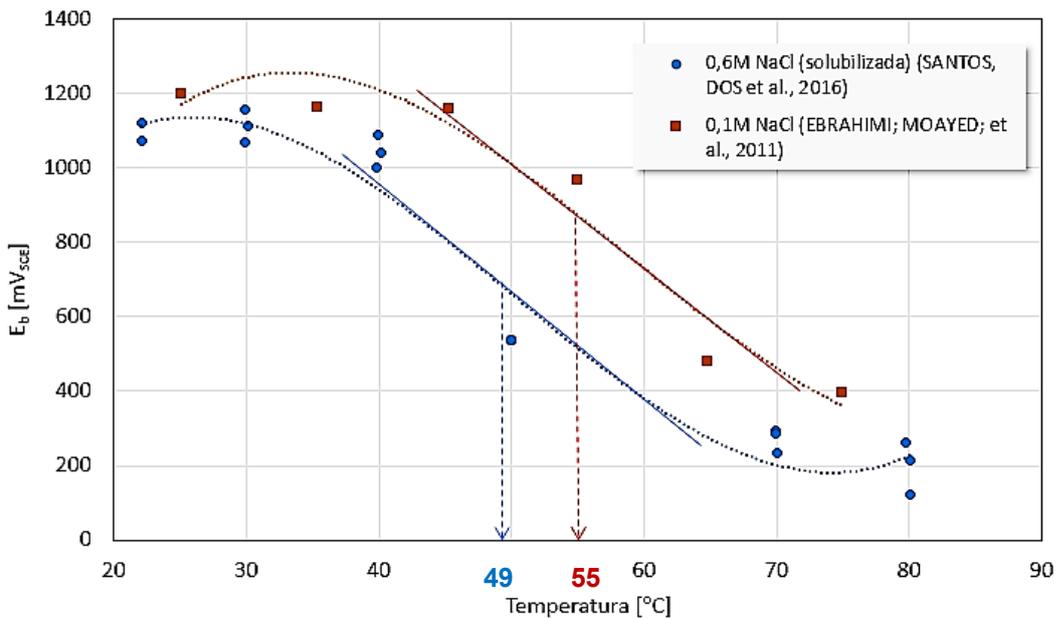
- 0,1M NaCl (DONG et al., 2011)
- ✕ 0,5M NaCl (PEGUET et al. 2012)
- 0,6M NaCl (recozida a 1050°C) (NAGHIZADEH; MOAYED, 2015)
- ◆ 0,6M NaCl (recozida 1150°C) (NAGHIZADEH; MOAYED, 2015)
- ▲ 0,6M NaCl (solubilizada) (NASCIMENTO, DO et al., 2008)
- 0,6M NaCl (solubilizada) (SANTOS, DOS et al., 2016)
- ◆ 1M NaCl (DONG et al., 2011)
- ▲ 1M NaCl (lixa#300) (MOAYED et al., 2003)
- 1M NaCl (polido a 3 μ m) (MOAYED et al., 2003)
- 1,6M NaCl (pH -0,2) (HOSEINPOOR et al., 2014)
- 4M NaCl (DONG et al., 2011)

Fonte: Autor

Foram extraídos da Figura 7 resultados de Santos e colaboradores (2016) e Ebrahimi e Moayed (2011) para comparação da determinação da CPT através da inflexão das curvas de E_b em função da temperatura de ensaio potenciodinâmico.

Santos e colaboradores (2016) executaram ensaios potenciodinâmicos para um DSS UNS S31803, em solução 0,6 M e determinaram a CPT em 49 °C, enquanto Ebrahimi e Moayed (2011) utilizaram a solução de 0,1 M NaCl e determinaram a CPT como 55 °C para um aço semelhante (Figura 8).

Figura 8 Determinação de E_b do DSS UNS S31803 por meio da inflexão da curva de $E_b \times T$ em soluções 0,6 M e 0,1 M NaCl.



Fonte: Autor

Considerando que os dois trabalhos tenham utilizado condições de ensaio semelhantes, e materiais de microestruturas e PRE_N semelhantes, pode-se supor que a concentração de cloretos na solução pode influenciar a determinação da CPT, sendo que maiores concentrações de íons cloreto podem conduzir a menores valores de CPT.

O método de determinação de CPT através de curvas de polarização potenciodinâmica mostra-se bastante preciso, porém são necessários muitos ensaios potenciodinâmicos a diferentes temperaturas para traçar uma curva que permita a determinação da CPT (HOSEINPOOR et al., 2014). Como será mostrado nos itens a seguir, existem metodologias mais pragmáticas para a obtenção da CPT.

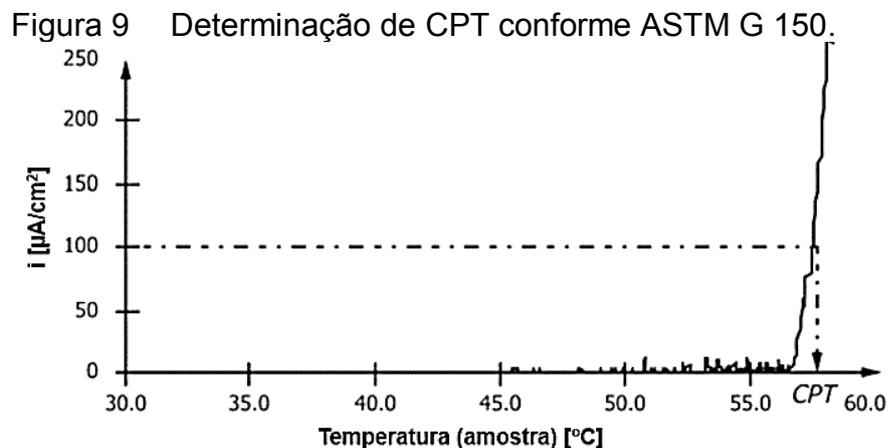
3.3 Determinação da CPT por meio de polarização potencioestática

A norma ASTM G 150 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013a) estabelece os procedimentos para determinação de CPT através de ensaios de polarização potencioestática. Esta norma foi desenvolvida para uma larga faixa de PRE_N , entre 23 e 45,5, baseada em ensaios de aços austeníticos do tipo UNS S31600 (PRE_N 23-28) e superausteníticos do tipo UNS S31254 (PRE_N 42-45,5) (ASM INTERNATIONAL, 2003).

A metodologia do ensaio consiste em manter uma amostra de aço inoxidável a um potencial fixo, em solução NaCl 1 M, inicialmente a 3 °C. Durante o ensaio de polarização, o sistema é aquecido a uma taxa de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, enquanto a corrente é monitorada. A CPT é definida como a temperatura na qual a corrente excede $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ por no mínimo 60 s (Figura 9). A formação dos pites deve ser confirmada ao microscópio após a realização do ensaio (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013a).

A norma ASTM G 150 recomenda que durante o ensaio seja utilizado o potencial eletroquímico de $+700 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, já que neste potencial é possível assumir que a CPT é independente do potencial aplicado para muitos aços inoxidáveis (OVARFORT, 1989; ARNVIG; BISGÅRD, 1996; JAKOBSEN; MAAHN, 2001).

A técnica descrita na ASTM G 150 se mostra mais precisa, produtiva e adequada à determinação de CPT de aços inoxidáveis do que a norma ASTM G 48, pois a temperatura é continuamente variada e não se limita aos passos de temperaturas utilizados nos ensaios de imersão ou de polarização potenciodinâmica.

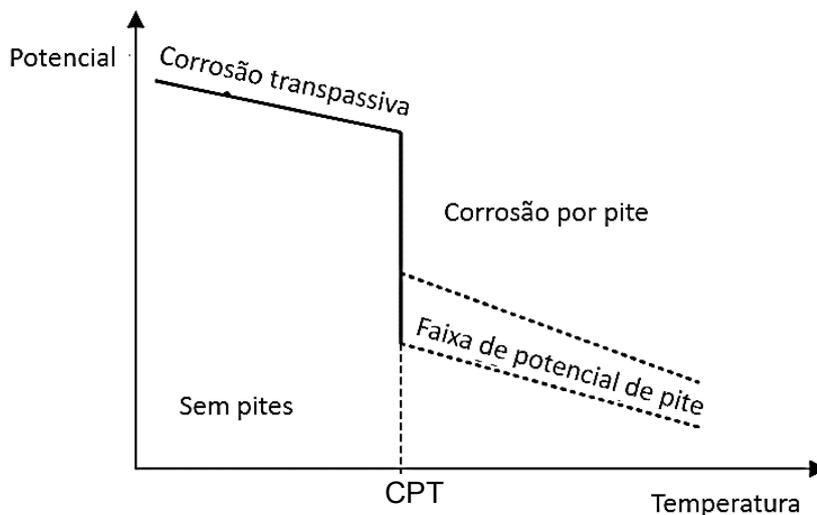


A norma ASTM G 150 sugere que seja utilizado o potencial de +700 mV_{SCE} para o ensaio de CPT através de polarização potencioestática, o que é corroborado pelo trabalho de Arnvig e Birgård (1996), no qual os resultados obtidos a 700 mV_{SCE} apresentam menor dispersão para os aços estudados, UNS S31600, UNS N08904 e UNS S31254; segundo os autores, o potencial de 700 mV_{SCE} encontra-se dentro da faixa onde a CPT se torna independente do potencial aplicado e também é suficiente para que ocorra o aumento de densidade de corrente acima de 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Jakobsen e Maahn (2001) sintetizam em um gráfico de E_b em função da temperatura, mostrado na Figura 10, os conceitos de influência do potencial na CPT. Abaixo da CPT não ocorre corrosão por pites, somente corrosão transpassiva e acima desta temperatura a ocorrência de corrosão por pites depende do potencial. A CPT independente do potencial é determinada como a temperatura na qual os potenciais E_b diminuem bruscamente saindo da região transpassiva para a faixa de potencial de pite E_p .

A semelhança entre a Figura 10 e a Figura 7 previamente apresentada torna inequívoca a conclusão de que é possível determinar condições de ensaio que indiquem a possibilidade de ocorrência de pites a partir de uma dada temperatura e concentração da solução em que a CPT se torne independente das condições empregadas. Todavia, ainda não há consenso na literatura sobre quais seriam estas condições, justificando a investigação desta dissertação.

Figura 10 Determinação da CPT independente do potencial.



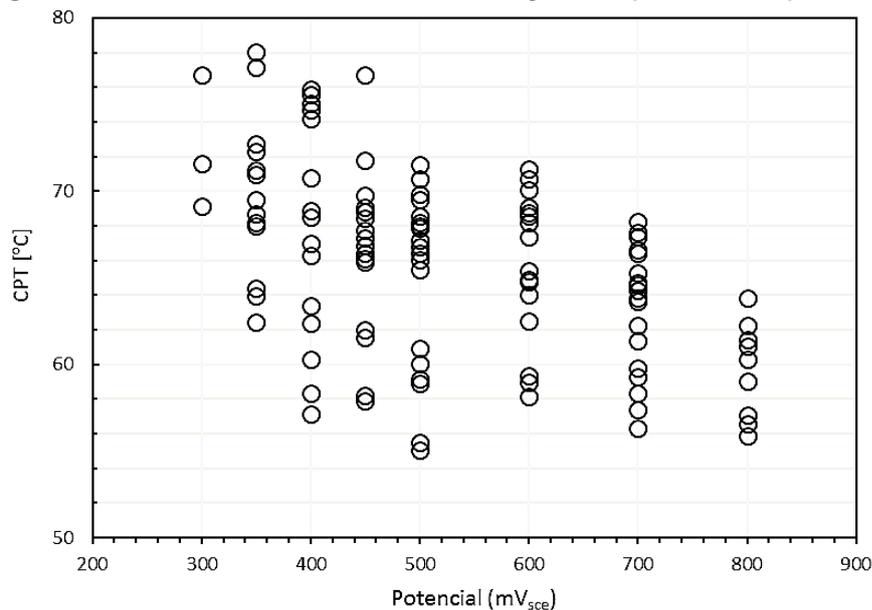
Fonte: Autor, adaptado de Jakobsen e Maahn (2001)

Determinar a CPT independente de potencial, a potenciais situados logo abaixo da região transpassiva, traz segundo alguns autores (ARNVIG; BISGÅRD, 1996; JAKOBSEN; MAAHN, 2001; SUN et al., 2017) resultados com melhor repetibilidade.

Arnvig e Birgård (1996) determinaram que a CPT obtida acima do potencial de 550 mV_{SCE} é independente do potencial para o aço tipo 316, já que foi observado que a CPT determinada a potenciais maiores do que 550 mV_{SCE} possui menor dispersão do que CPT determinada a potenciais menores. Entretanto, neste trabalho Arnvig e Birgård (1996) não determinaram um potencial máximo para a determinação. Este comportamento da CPT foi relacionado à ocorrência de pites estáveis a potenciais maiores (independentes do potencial), enquanto a potenciais menores haveriam somente eventos relacionados a nucleação dos pites, sem crescimento estável dos mesmos.

Da mesma maneira, Peguet e colaboradores (2012) estudaram o comportamento da CPT em função do potencial aplicado para o DSS UNS S31803, em solução 0,5 M NaCl, a uma taxa de 0,5 °C.min⁻¹ e seus resultados, mostrados na Figura 11, permitem observar que a CPT determinada na faixa de potenciais entre 500 e 800mV_{SCE} apresentaram menor dispersão do que quando obtida a potenciais entre 300 e 400 mV_{SCE}.

Figura 11 Resultados de CPT em função do potencial aplicado

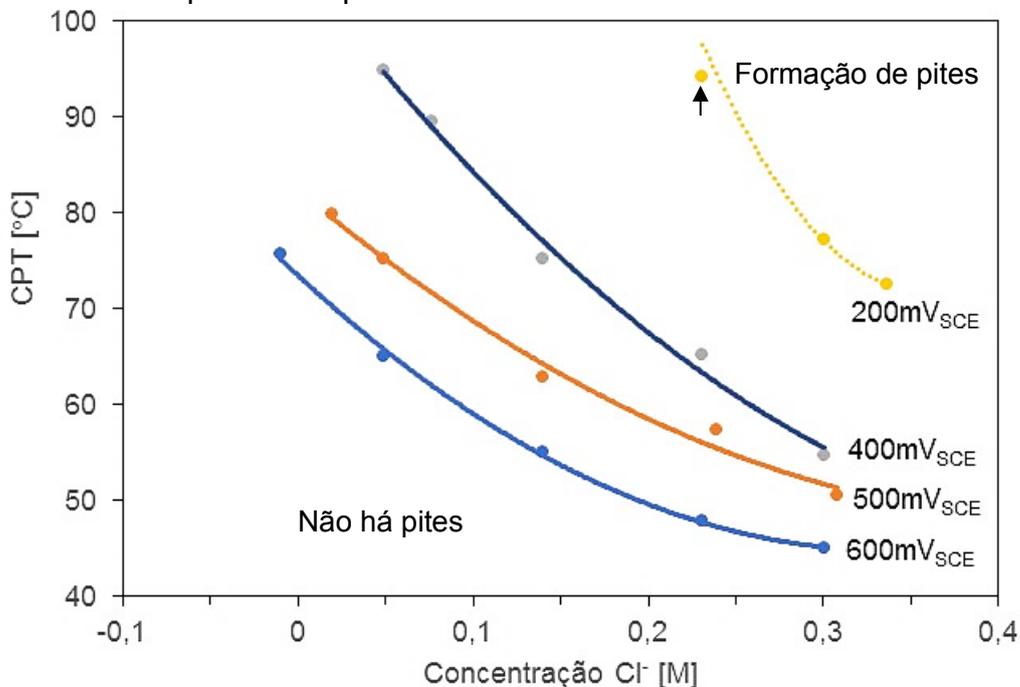


Fonte: Autor, adaptado de Peguet e colaboradores (2012).

Notas: Polarização potencioestática em solução 0,5 M NaCl.

Ao plotar resultados de CPT obtidos através de polarização potencioestática para o aço UNS S31803 no gráfico da Figura 12, a diferentes potenciais (de 200 a 600 mV_{SCE}) em função de baixos teores de cloretos na solução eletrolítica (de 0,01 a 0,3 M), foi observado que o potencial utilizado influencia também na agressividade do ensaio. A potenciais baixos, são obtidos maiores valores de CPT, e somente maiores concentrações geram pites nas amostras. Potenciais mais altos geram resultados de CPT mais baixos e possibilitam a obtenção de pites nas amostras, mesmo a concentrações baixas de cloretos (BERNHARDSSON et al., 1980).

Figura 12 Resultados de CPT em função da concentração de cloretos e potencial aplicado.



Fonte: Autor, adaptado de Bernhardson e colaboradores (1980)

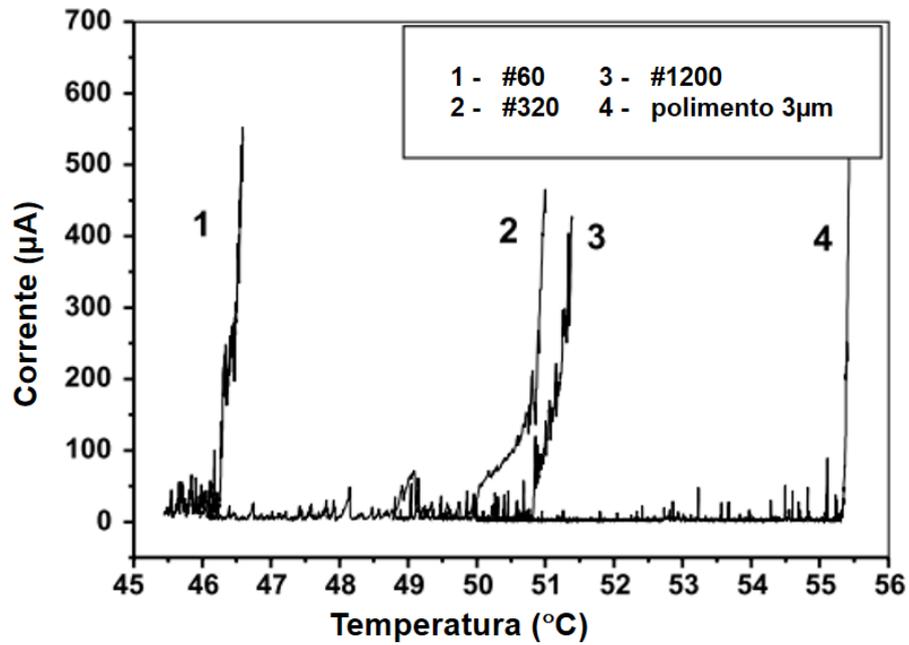
A norma ASTM G 150 sugere que pites estáveis continuam em formação após a densidade de corrente ultrapassar 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ por pelo menos 60s. Porém, o aumento da corrente devido a formação de um pite estável costuma ser tão rápido que em geral a CPT determinada em 10 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ é muito próxima da CPT em 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Assim, sugere-se que se a CPT determinada a 10 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e a 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, para uma mesma curva, forem muito diferentes, pode estar ocorrendo corrosão por fresta nas amostras, e então este resultado de CPT deve ser descartado (ARNVIG; BISGÅRD, 1996). Estes autores ainda citam que a determinação da CPT a densidades de corrente de 10 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ possuem maior dispersão do que se

determinada a $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, desta forma convencionou-se que a CPT deve ser determinada a $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, garantindo que houve a formação de pite estável (ARNVIG; BISGÅRD, 1996). Uma consideração importante a respeito da corrosão por fresta é que esta se inicia a temperaturas mais baixas do que a corrosão por pites e normalmente inicia-se a partir de um pite metaestável (JAKOBSEN; MAAHN, 2001). Assim, preocupações quanto a evitar a ocorrência de frestas na determinação de CPT são fundamentadas, e cruciais para garantir a validade dos resultados de CPT obtidos.

A rugosidade superficial dos aços inoxidáveis exerce significativa influência nos resultados de ensaios de polarização potenciodinâmicos e potencioestáticos. Quanto maior a rugosidade, maior a superfície exposta ao eletrólito e, portanto, maior a probabilidade de nucleação de pites. Uma superfície lisa será então mais resistente à corrosão por pite (SALINAS-BRAVO; NEWMAN, 1994; SASAKI; BURSTEIN, 1996; LAYCOCK et al., 1998; MOAYED et al., 2003; LEE et al., 2012)

A Figura 13 mostra curvas de polarização potencioestáticas para a determinação de CPT em aço inoxidável 904L (com diferentes acabamentos superficiais) a 750 mV em solução 1 M NaCl. A CPT determinada em aços com superfícies lixadas, com acabamento mais grosseiro (#60, #320 e #1200) conduz a resultados que apresentam diferenças de até 1°C entre a CPT determinada a $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e a $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, estes resultados são devidos à formação de mais pites instáveis antes da formação de um pite estável na superfície rugosa. Esta condição não retrata a formação de frestas, mas a característica da superfície do material (MOAYED et al., 2003).

Figura 13 Influência do acabamento superficial do eletrodo de trabalho na determinação da CPT.



Fonte: Autor, adaptado de Moayed e colaboradores (2003)

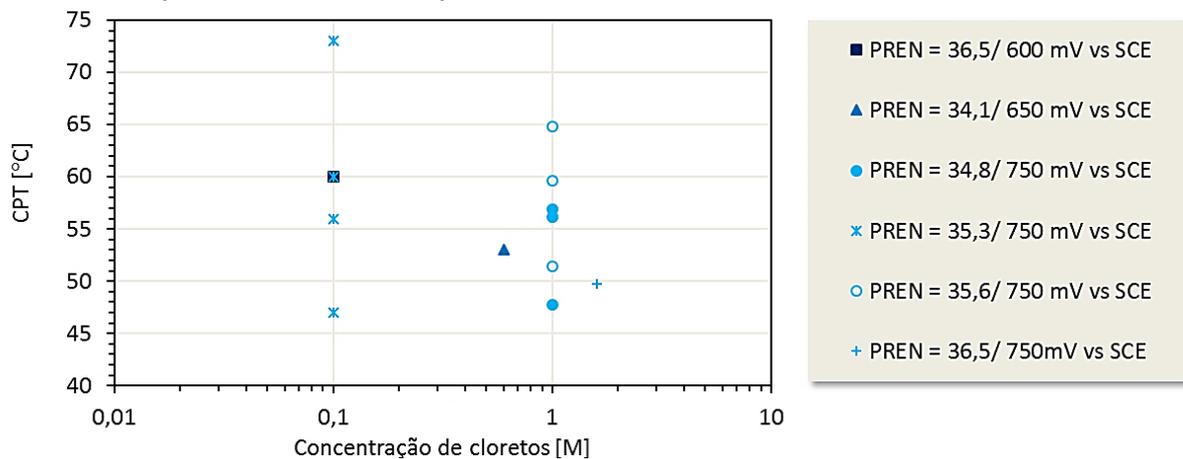
A Tabela 1 traz dados de trabalhos que determinaram a CPT para DSS UNS S31803, utilizando diferentes parâmetros de ensaio.

Tabela 1 Parâmetros de ensaio e resultados de CPT determinadas a partir de polarização potencioestática para DSS UNS S31803.

Referência	Condição da amostra	Potencial		Solução	Cloretos (M)	Taxa (°C.min-1)	CPT (°C)
		(mVSCE)	(mVAg/AgCl)				
(EBRAHIMI; MOMENI; et al., 2011)	Envelhecida 10 minutos a 850 °C	750	718	NaCl	0,1	0,6	47
(LACERDA, DE et al., 2015)	Recozida a 1300 °C	750	718	NaCl	1	1	47,8
(HOSEINPOOR et al., 2014)	Como recebida	750	718	6% FeCl ₃ + 1% HCl	1,6	0,5	49,75
(ZHANG et al., 2009)	Como recebida	750	718	NaCl	1	variável	51,45 a 64,85
(ZAKERI; MOAYED. M.H., 2013)	Como recebida	650	618	NaCl	0,6	0,3	53
(EBRAHIMI; MOMENI; et al., 2011)	Envelhecida 10 minutos a 650 °C	750	718	NaCl	0,1	0,6	56
(LACERDA, DE et al., 2015)	Recozida a 1060 °C	750	718	NaCl	1	1	56,1
(LACERDA, DE et al., 2015)	Recozida a 1200 °C	750	718	NaCl	1	1	56,9
(DENG et al., 2008)	Como recebida	750	718	NaCl	1	1	59,6
(EBRAHIMI et al., 2012)	Como recebida	600	568	NaCl	0,1	0,6	60
(EBRAHIMI; MOAYED; et al., 2011)	-	600	568	NaCl	0,1	0,6	60
(EBRAHIMI; MOMENI; et al., 2011)	Como recebida	750	718	NaCl	0,1	0,6	60
(SABOURI; HOSEINY, 2017)	Como recebida	300	268	Solução corrosiva	-	0,9	60,2
(EGHBALI et al., 2011)	Como recebida	750	718	NaCl	0,1	0,6	73

A partir dos dados retirados da Tabela 1, foi construído o gráfico da Figura 14, onde são mostrados os valores de CPT, obtidos por meio de polarização potencioestática em solução de NaCl em função de diferentes concentrações de íons cloreto, com indicação dos potenciais aplicados e dos valores de PRE_N para os DSS UNS S31803 utilizados nestes trabalhos. Nota-se pela estreita faixa de PRE_N , entre 34,1 e 36,5, que os dados tratam de materiais quimicamente semelhantes, e que as determinações de CPT (47 a 73 °C) não apresentam tendência aparente em relação à concentração de cloretos (0,1 M a 1,6 M) ou em relação aos potenciais aplicados durante o ensaio (600 a 750 mV_{SCE}). Destes trabalhos com DSS UNS S31803, não se pode inferir a influência das condições de ensaio potencioestático (potencial aplicado e concentração de cloretos na solução) na determinação da CPT deste material.

Figura 14 Resultados de CPT, obtidos por meio de polarização potencioestática a partir de diferentes parâmetros de ensaio, descritos na Tabela 1.



Fonte: Autor

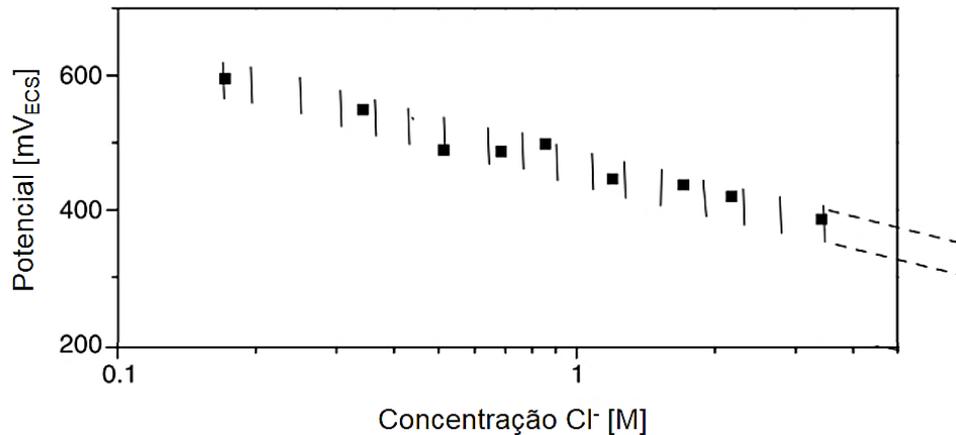
3.4 Influência da concentração de cloretos na CPT

A relação entre corrosão por pite e concentração de cloretos foi reportada por Meguid e colaboradores (1998), que estudaram o potencial de pite em função da concentração de cloretos para um aço tipo 316L em solução NaCl e anos mais tarde (MEGUID et al, 2007), para o aço tipo 254 (Figura 15). Estes trabalhos mostram que um aumento na concentração de cloretos implica em uma diminuição nos valores de potencial de pite obtidos, e este comportamento linear dos potenciais de pite e de repassivação em função do logaritmo da concentração atende à relação descrita na

equação (4), onde A e B são constantes dependentes do tipo de liga e agressividade da solução.

$$E = A - B \cdot \log[Cl^-] \quad (4)$$

Figura 15 Relação entre potenciais de pite e concentração de cloretos em um aço 254 SMO a 90°C, em solução NaCl.



Fonte: Autor, adaptado de Abd el Meguid e Abd el Latif (2007)

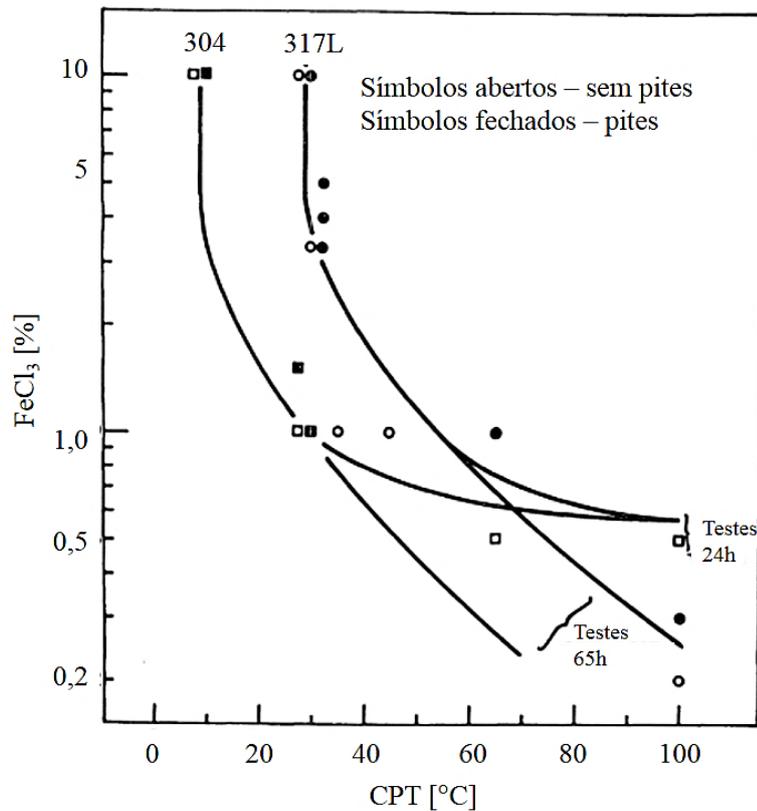
Valores típicos de B para ferro puro são de 60mV, enquanto para os aços inoxidáveis situam-se aproximadamente a 90 mV (NEWMAN, 2001).

Ovarfort (1989) também observou que um aumento da concentração de cloretos diminui o potencial de pite, porém concluiu que os resultados de CPT para uma determinada faixa de concentrações não era influenciado pela concentração de cloretos na solução.

Entretanto, diversos trabalhos mostram que a partir de uma determinada concentração (em torno de 1 M), a tendência da CPT é diminuir até tornar-se independente da concentração de cloretos, como Sun e colaboradores (2017) e Brigham e Tozer (1974).

O gráfico da Figura 16 mostra os resultados de CPT de aços inoxidáveis tipo 304 e 317L obtidos através de testes de imersão em FeCl₃, em função da concentração de cloretos da solução. Neste gráfico é possível notar que a concentrações de íons cloreto baixas, abaixo de 4% de FeCl₃ (aproximadamente 0,7 M de íons cloretos) a determinação da CPT mostra-se dependente da concentração de cloretos, diminuindo até que a partir de 4% de FeCl₃ a CPT torna-se estável e independente da concentração de cloretos (BRIGHAM; TOZER, 1974).

Figura 16 Resultados de CPT em função da concentração de FeCl_3



Fonte: Autor, baseado em Brigham e Tozer (1974)

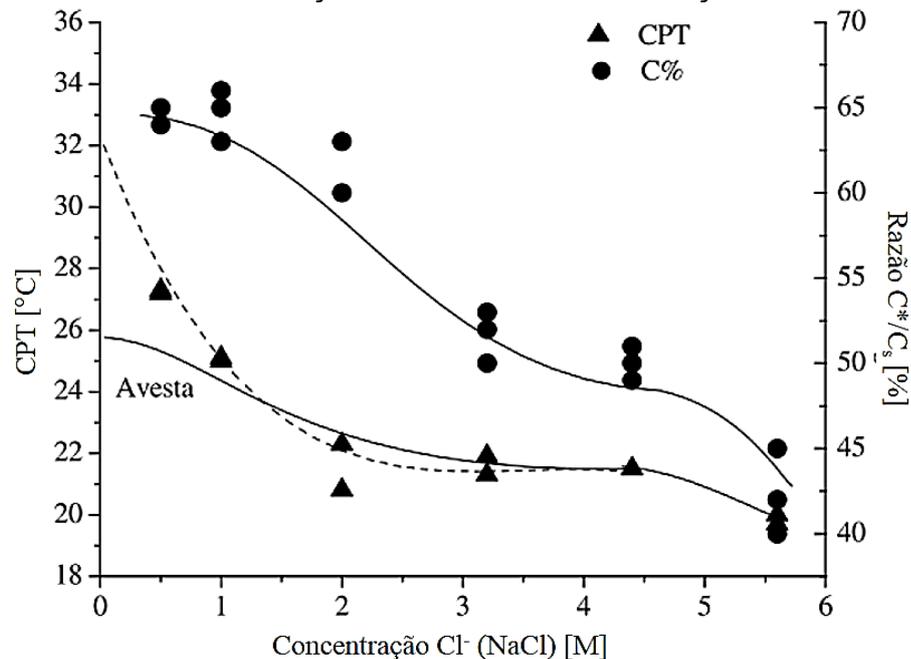
As principais razões para o comportamento da CPT em função da concentração de cloretos mostrado na Figura 16 incluem a cinética local de formação do pite, características do filme passivo, assim como disposição, tamanho e formato dos pites formados.

O trabalho de Ernst e Newman (2007) estuda o pite localmente, em um aço inoxidável 316L, e mostra que o comportamento da CPT a $700 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ se tornar independente da concentração de cloretos para altas concentrações de íons cloreto na solução pode ser explicado através da cinética química envolvida no processo de formação do pite.

A Figura 17 mostra que em baixas concentrações de íons cloreto na solução (até 1 M), onde a concentração de metal dissolvido para manter o pite estável (C^*) for maior do a saturação máxima de cloretos na solução (C_s) (baseado na solubilidade do sal usado), a CPT ocorre a temperaturas mais altas e com maior dispersão devido ao fenômeno estocástico de nucleação do pite. Quando a concentração C^* for menor ou

igual à concentração de cloretos (a concentrações acima de 3 M) a CPT torna-se mais estável, independente da concentração de cloretos e menos dispersa, pois aumenta a probabilidade de se nuclear e propagar pites (SHIBATA; TAKEYAMA, 1977; ERNST; NEWMAN, 2007).

Figura 17 Resultados de CPT a $700 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ e da razão $C=C^*/C_s$ para o aço inoxidável 316L em função da concentração de íons cloreto na solução.



Fonte: Autor, baseado em Ernst e Newman (2007)

Resumindo, segundo Ernst e Newman (2007), quanto maior a concentração externa de cloreto e portanto de íons cloreto na solução, maior será a quantidade de ânions de metal dissolvidos, ocasionando mais reações de hidrólise, aumentando a acidez local e conseqüentemente mais agressivo será o ambiente dentro do pite.

As características da película passiva formada a diferentes concentrações de íons cloreto podem apresentar variações em sua espessura e porosidade, formando mais ou menos sítios onde o cloreto poderia se fixar e fragilizar este material exposto (ABD EL MEGUID; ABD EL LATIF, 2007; DONG et al., 2011).

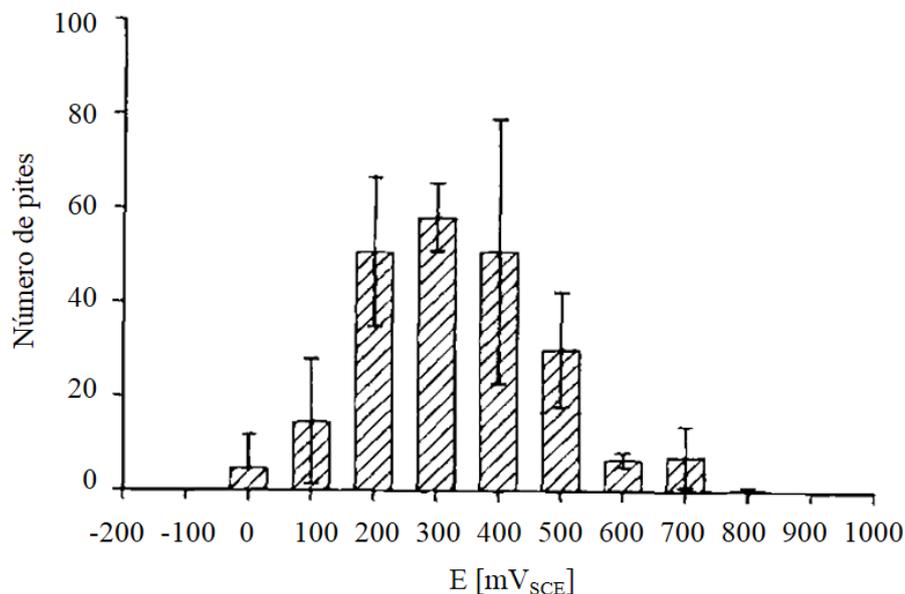
3.5 Morfologia do pite formado a diferentes condições

Dong e colaboradores (2011) caracterizaram os pites metaestáveis, que são pites formados abaixo da CPT e à baixas concentrações de íons cloreto, observando

que estes pites tendem a ser pequenos, dispersos e em forma de hemisférios ou conchas, com a capacidade de se repassivar durante o ensaio.

A formação de pites metaestáveis sofre influência do potencial utilizado durante o ensaio de polarização potencioestática para determinação da CPT. A Figura 18 mostra que o potencial de 400 mV_{SCE} produziu o maior número de pites metaestáveis na superfície de ensaio do aço inoxidável 904L em solução 1 M NaCl, e ao potencial de 800 mV_{SCE} praticamente não foram formados pites metaestáveis (LAYCOCK et al., 1998).

Figura 18 Número de eventos de pites metaestáveis em função do potencial aplicado.



Fonte: Autor, adaptado de Laycock e colaboradores (1998)

Nota: Pites metaestáveis caracterizados por picos de corrente maiores do que 20 nA, durante o período de 50 a 350 segundos à temperatura de 17°C.

A influência do potencial eletroquímico aplicado durante o ensaio de CPT no comportamento de formação dos pites estáveis a partir de pites metaestáveis pode ser explicada pelo fato de que a potenciais maiores os pites podem sobreviver em mais cavidades abertas simultaneamente, e assim mais pites estáveis podem ser observados (LAYCOCK et al., 1998).

Os pites estáveis são caracterizados pela superfície rendilhada cobrindo a abertura do pite, que mantém a concentração de íons dentro do pite, conservando pH e a reação em cadeia para a formação contínua e propagação do pite. Esta morfologia é formada devido ao crescimento do pite sob a superfície do metal, emergindo em

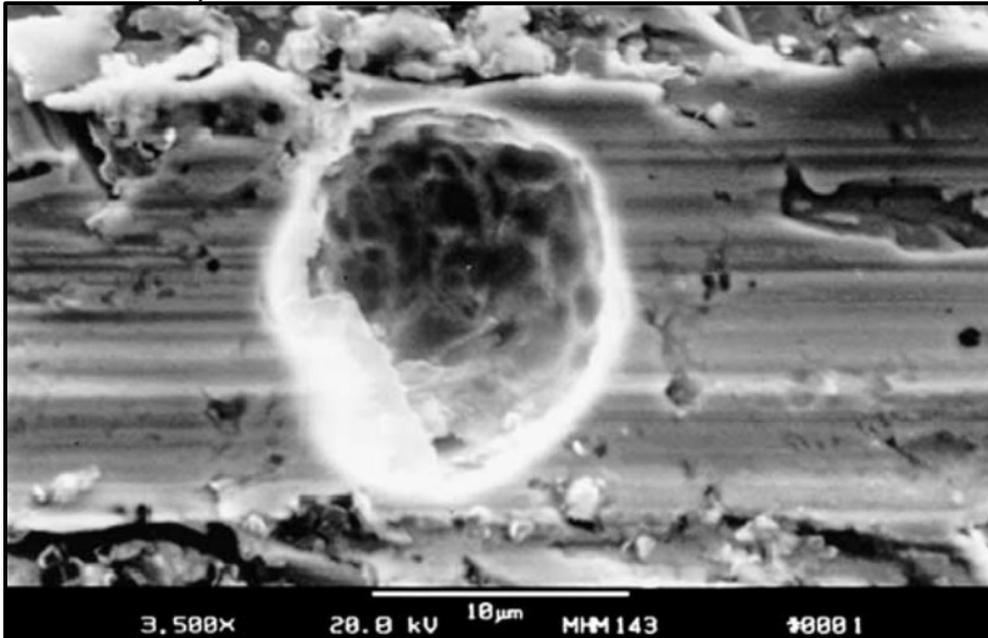
algumas regiões, formando então uma película de metal fina que cobre a abertura do pite (ERNST et al., 1997; MEGUID et al., 1998; LAYCOCK; WHITE, 2001; ABD EL MEGUID; ABD EL LATIF, 2007; ERNST; NEWMAN, 2007)

À medida em que a concentração de cloretos, potencial aplicado e a temperatura aumentam (acima da CPT), os pites tendem a ser maiores e tornar-se estáveis (MEGUID et al., 1998; DONG et al., 2011; TIAN et al., 2015).

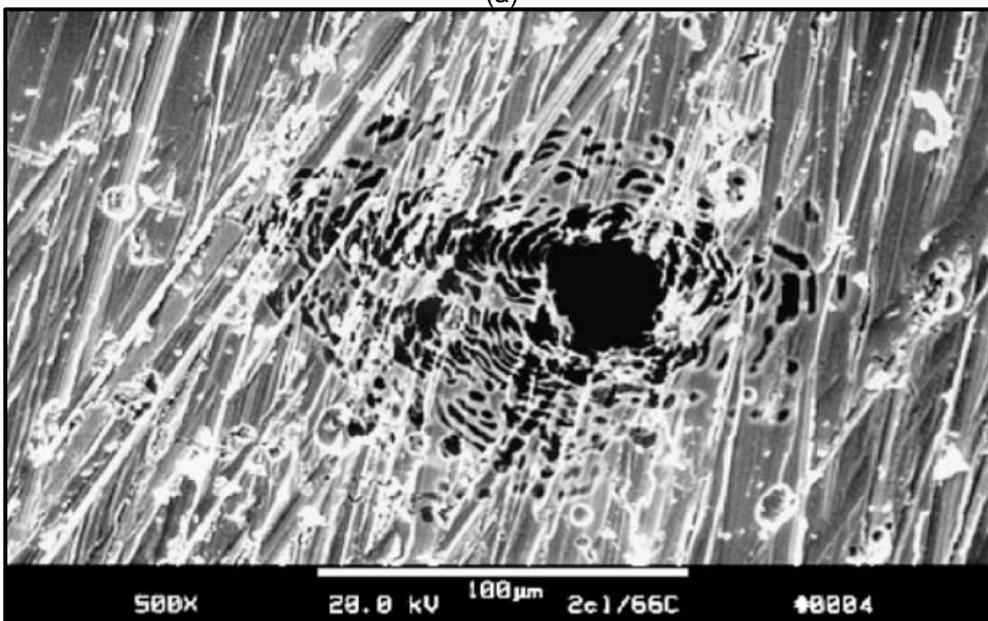
Apesar de Laycock e colaboradores (1998) reportarem que após o colapso da cobertura rendilhada o processo de crescimento do pite estável cessa, outros trabalhos, como (ERNST; NEWMAN, 2007; DONG et al., 2011) defendem que o pite pode continuar crescendo de forma estável mesmo sem a cobertura rendilhada, pois as altas concentrações de íons cloreto não demandam muitos ânions em solução para alimentar a reação de propagação do pite.

Moayed e colaboradores (2003) descrevem a morfologia dos pites metaestáveis e estáveis formados em superfícies com acabamento superficial grosseiro (superfícies lixadas). Os pites metaestáveis são formados a temperaturas abaixo da CPT, conforme exemplificado na Figura 19-a, medem até 30 μm e geralmente o tamanho dos pites metaestáveis é limitado pelas características de rugosidade da superfície do material. A superfície interior do pite metaestável possui característica polida ou áspera, mas nunca rendada. Os pites estáveis são formados a temperaturas acima da CPT e conforme exemplificado na Figura 19-b, são grandes, com diâmetro de cerca de 100 μm e superfície tendendo a formar pratos e coberturas rendadas.

Figura 19 Eletromicrografias (a) de um pite metaestável; (b) de um pite estável formados em aço inoxidável 904L, com a superfície lixada a #320.



(a)

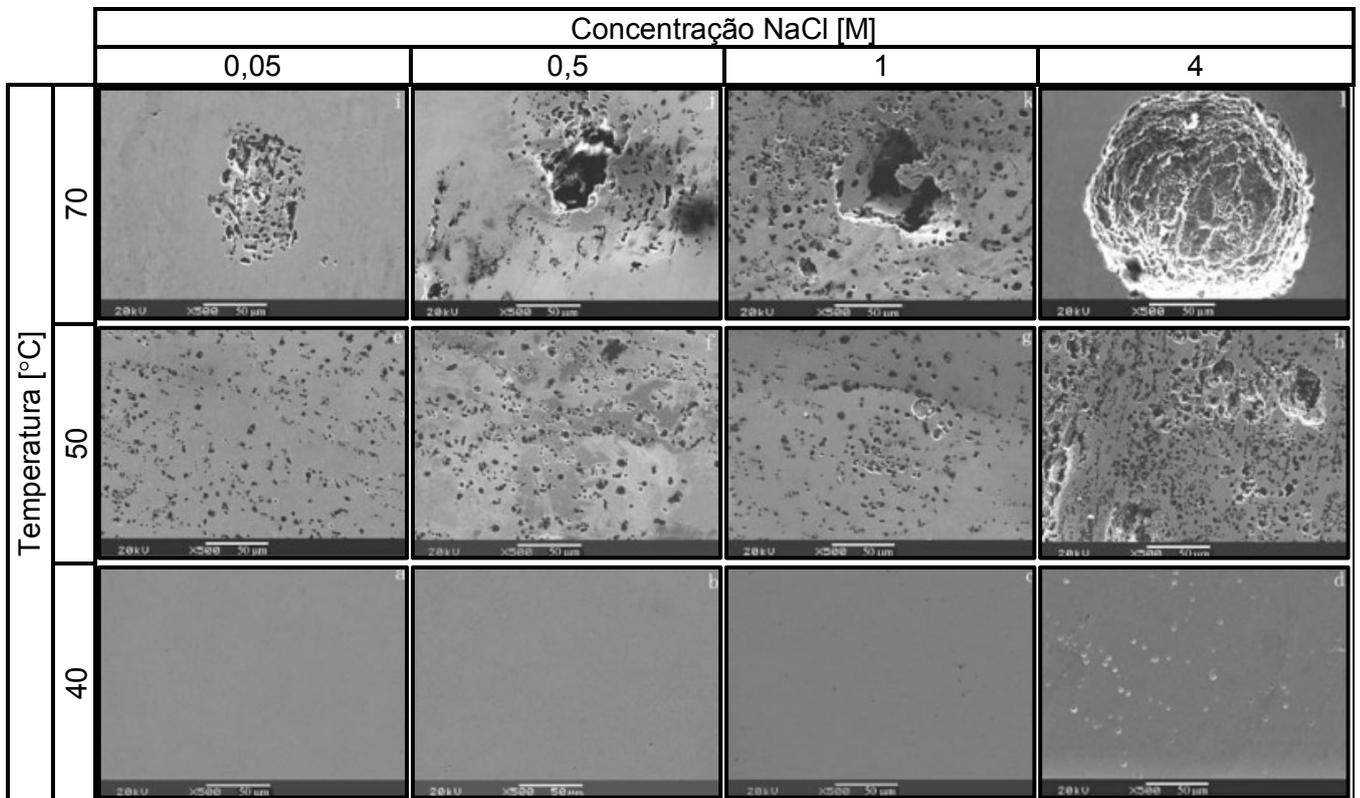


(b)

Fonte: Autor, adaptado de Moayed e colaboradores (2003)

A Figura 20, extraída do trabalho de Dong e colaboradores (2011), traz exemplos da influência da temperatura e concentração de cloretos na morfologia dos pites formados em um DSS UNS S31803, em solução de NaCl após ensaios de polarização potenciodinâmica.

Figura 20 Morfologia dos pites formados em função da concentração de íons cloreto na solução e temperatura para o DSS UNS S31803.



Fonte: Autor, adaptado de Dong e colaboradores (2011)

Assim, esta revisão da literatura mostra que a agressividade da solução aumenta com o aumento da concentração de cloretos, facilitando a nucleação e propagação de pites, e esta condição deve se refletir na estabilização da CPT a partir de uma dada concentração de cloretos.

4 MATERIAIS E METODOLOGIA

Neste item são descritos os materiais e métodos utilizados para a obtenção da temperatura crítica de pite do aço inoxidável dúplex (DSS) UNS S31803. Para tanto, este item é dividido em: descrição do material estudado; preparação dos corpos de prova; caracterização microestrutural; preparação das soluções de ensaio e ensaios de polarização (potenciodinâmicos e potencioestáticos).

4.1 Material

Os experimentos foram realizados utilizando uma chapa de DSS que segue a norma UNS S31803, fornecida com 3 mm de espessura, e que foi laminada a 1100 °C e resfriada por jato de ar e água forçado (Figura 21), com composição química fornecida pelo fabricante apresentada Tabela 2. Nenhum tratamento térmico adicional foi realizado na amostra antes dos testes potenciodinâmicos e potencioestáticos.

Figura 21 Chapa de DSS UNS S31803, conforme recebida.



Fonte: Autor

Tabela 2 Composição química (%massa) do DSS UNS S31803.

Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	Si	V	Cu	bal.	PREN
22,1	5,7	3,2	0,17	0,02	1,38	0,34	0,13	0,15	Fe	35,4

4.2 Preparação dos corpos de prova

As amostras foram preparadas a partir de corte a jato de água com abrasivo, em máquina Flow, modelo Mach 2 (Figura 22), desta maneira a tensão na superfície de corte é minimizada e pode-se garantir acabamento superficial semelhante a todas as amostras.

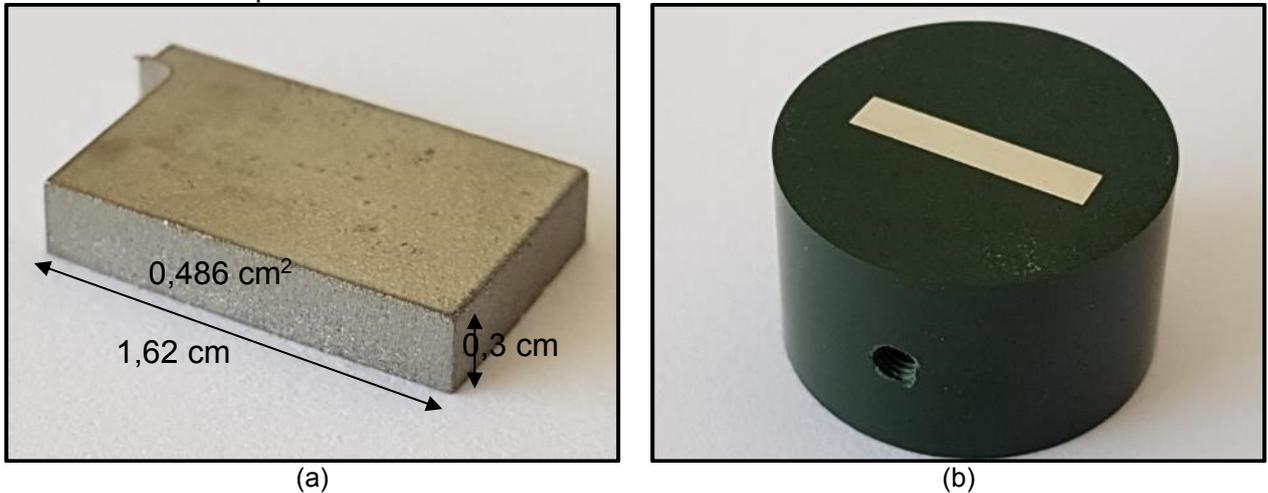
Figura 22 Corte a jato de água com abrasivo.



Fonte: Autor

A Figura 23 a exibe as dimensões do corpo de prova obtido após o corte, com a superfície de observação dos corpos-de-prova correspondendo a seção longitudinal da chapa, com relação a direção de laminação, com área exposta de $0,486 \text{ cm}^2$. Estas amostras foram embutidas em resina fenólica de cura a quente em matriz de 25 mm de diâmetro (Figura 23-b).

Figura 23 Corpo de prova (a) após corte e (b) embutido em resina para ensaio eletroquímico.



Fonte: Autor

O acabamento final da superfície do eletrodo de trabalho influencia diretamente nas medidas de CPT realizadas a partir de ensaios de polarização potenciodinâmicos e potenciostáticos (SASAKI; BURSTEIN, 1996; MOAYED et al., 2003; LEE et al., 2012). Com o intuito de tornar o ensaio reproduzível e os resultados dos ensaios comparáveis, as superfícies dos eletrodos de trabalho foram preparadas de forma automatizada e sistemática antes de cada ensaio.

A superfície dos eletrodos de trabalho não foi polida para aumentar a probabilidade de início de pite nesta superfície, como já sugerido nos trabalhos de Laycock e colaboradores (1998) e Moayed e colaboradores (2003). Há estudos que concluem que quanto mais lisa a superfície do material, maior sua resistência à corrosão, sendo importante, deste modo, que a condição superficial seja padronizada nos ensaios (SALINAS-BRAVO; NEWMAN, 1994; MOAYED et al., 2003; LEE et al., 2012).

As amostras embutidas foram lixadas em lixadeira automática Abramin, fabricante Struers, seguindo-se a sequência de lixamento 220 mesh, 320 mesh, 420 mesh até granulometria de 600 mesh. Cada etapa de lixamento levou 3 minutos a 150rpm e força aplicada de 250 N sobre o cabeçote com as amostras, lixadas em grupos de 6 amostras.

Antes de cada ensaio, a superfície exposta das amostras usadas como eletrodos de trabalho foi novamente lixada na granulometria de 600 mesh, a fim de remover a película passiva formada naturalmente durante a preparação e eventual repouso da amostra sob exposição ao ar, padronizando a condição de formação de película passiva das amostras antes dos ensaios.

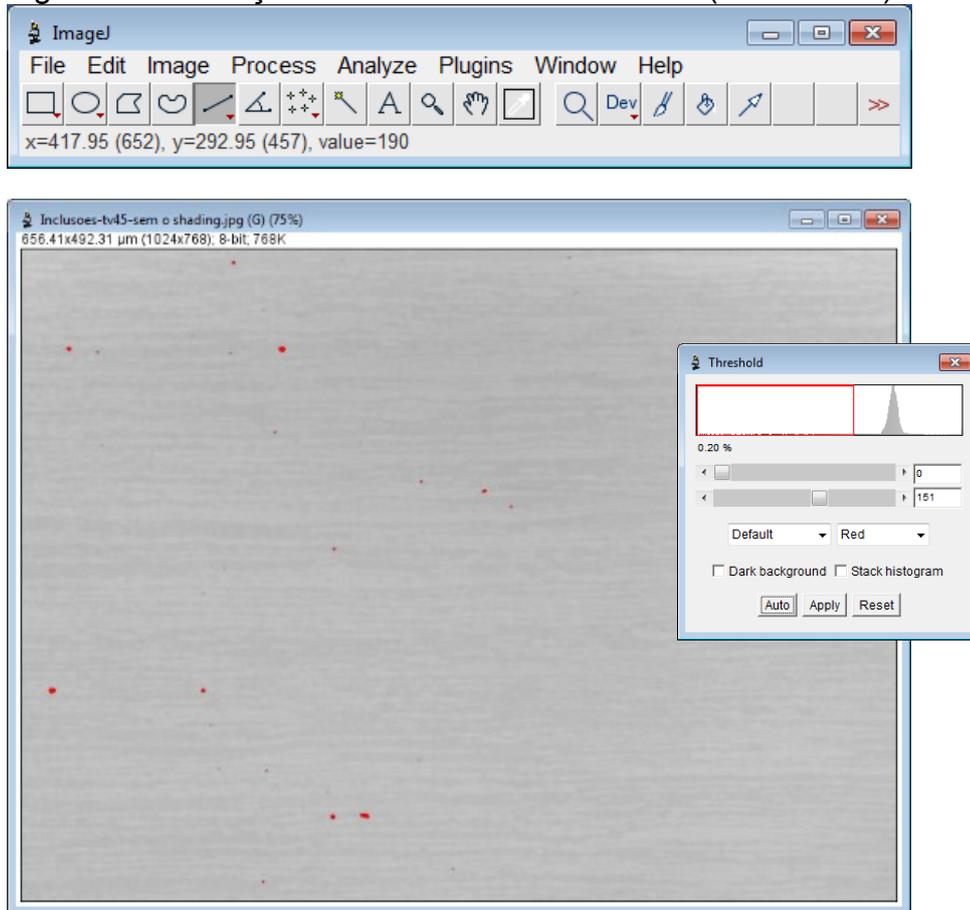
4.3 Caracterização microestrutural

Apesar de o trabalho tratar de aspectos relacionados à corrosão por pite, considera-se importante a caracterização microestrutural do material para que a comparação de resultados deste trabalho possa ser feita de maneira completa em trabalhos futuros.

As amostras utilizadas para caracterização microestrutural foram, após o lixamento já descrito, polidas manualmente em politriz rotativa com pastas de diamante na sequência de 6 μm , 3 μm e 1 μm , utilizando álcool etílico como lubrificante em todas as etapas de polimento.

A determinação da quantidade de inclusões no aço em estudo foi determinada baseando-se na norma ASTM E 45, (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2007). Conforme esta norma, deve-se avaliar 160 mm^2 do material, sendo que cada campo de avaliação tenha aproximadamente 0,5 cm^2 . O sistema de aquisição de imagens do Centro Universitário FEI, utilizado para este trabalho (câmera Olympus, Microscópio óptico BX60 e objetiva de 20x), permite obter campos de 0,326 mm^2 , aproximadamente. Portanto seriam necessárias 490 imagens para cobrir a área de 160 mm^2 , conforme a norma exige. Considerando a condição bastante homogênea da amostra, foram registradas 146 imagens, totalizando um campo de 47,6 mm^2 . Estes resultados foram obtidos a partir de 4 amostras, com acabamento superficial final de 1 μm . Estas imagens foram analisadas através de software de análise de imagens NIH ImageJ (versão 1.52b) (Figura 24), que permitiu medir parâmetros geométricos das inclusões, assim como tamanho (diâmetro de Feret) e quantidade de inclusões.

Figura 24 Detecção de inclusões não metálicas (ASTM E 45).



Fonte: Autor

A microestrutura pôde ser revelada por meio de ataque eletrolítico em equipamento LectroPol-5, fabricante Struers (Figura 25), com solução ácido oxálico a 10% durante 30 segundos e um potencial aplicado de 6V.

Figura 25 Equipamento para ataque microestrutural eletrolítico.



Fonte: Autor

A diferenciação através de contraste entre as fases foi obtida através do ataque químico com o reagente Beraha modificado, cuja composição é de 20 mL de ácido clorídrico (HCl), 80 mL de água destilada, 1 g de metabissulfito de potássio e 2 g de bifluoreto de amônio. Os reagentes líquidos podem ser guardados misturados, enquanto que os demais reagentes são adicionados momentos antes de cada ataque, pois a solução se deteriora rapidamente.

Todas as amostras preparadas metalograficamente foram observadas em microscópio óptico.

As medidas de difratometria de raios X foram realizadas na seção longitudinal das chapas (a mesma de observação microestrutural e ensaios eletroquímicos), para a identificação das fases presentes. Os difratogramas de raios X foram obtidos por meio de um difratômetro de raios X marca Shimadzu, modelo XRD-7000. Foi utilizada radiação Cu-K α , varrendo ângulos de difração de $30^\circ < 2\theta < 120^\circ$, a uma taxa de varredura de $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e aquisição a cada $0,02^\circ$.

Complementando a caracterização microestrutural, foram realizadas medições de fração volumétrica de ferrita (% α), utilizando um ferritoscópio marca Fischer, modelo MP30. O equipamento foi previamente calibrado com o auxílio de padrões e foram feitas 25 medições, e o equipamento gerou resultados de média e desvio padrão das medidas.

4.4 Ensaios de polarização potenciodinâmicos e potenciostáticos

Os ensaios potenciodinâmicos e potenciostáticos foram conduzidos em um potenciostato Autolab 20, modelo PGSTAT12, controlado pelo software NOVA 2.0, fabricante Metrohm.

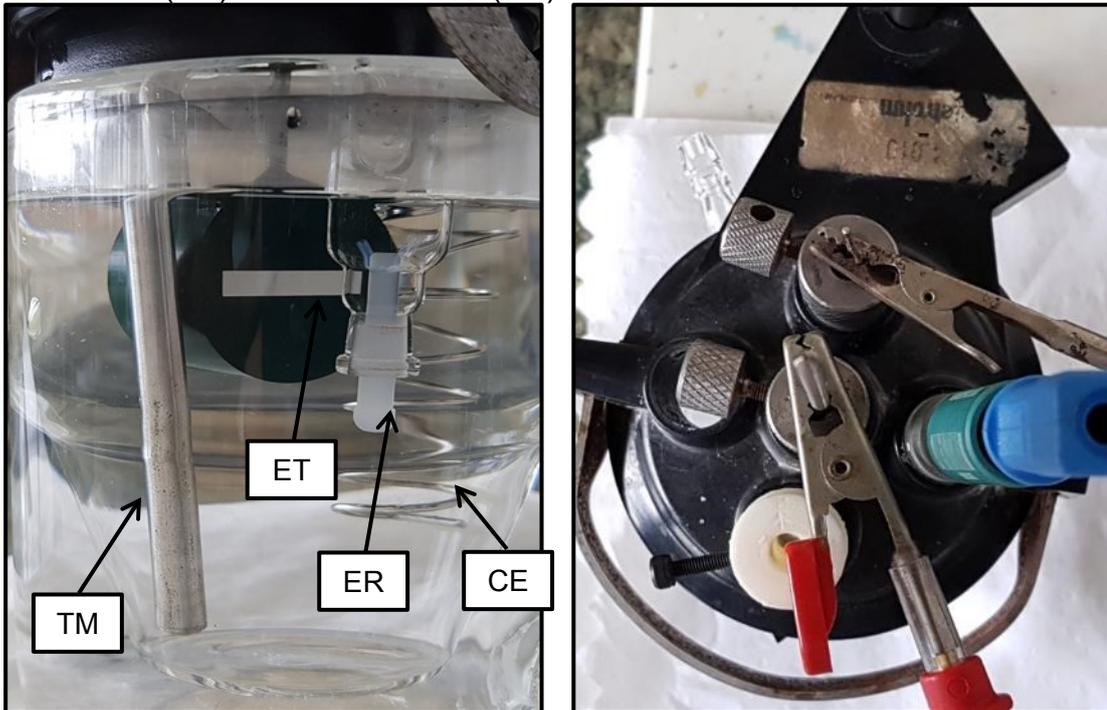
Antes de cada ensaio, as amostras embutidas e previamente lixadas foram novamente lixadas em granulometria 600 mesh, a fim de remover a película passiva formada sobre a superfície, uniformizando a condição inicial de formação da película passiva quando da imersão para todas as amostras.

Os ensaios foram realizados com eletrólitos de NaCl naturalmente aerados, variando as concentrações de 0,3 a 5 M, para verificar a influência da concentração de NaCl no comportamento eletroquímico.

Durante os ensaios eletroquímicos, foi utilizado um eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) como referência (ER) e um eletrodo de fio de platina enrolado em

espiral (que possui pelo menos 10 vezes a área do eletrodo de trabalho) como contra-eletrodo (CE). As amostras descritas no item 4.2 foram utilizadas como eletrodo de trabalho (ET), e o arranjo da célula eletroquímica encontra-se registrado na Figura 26.

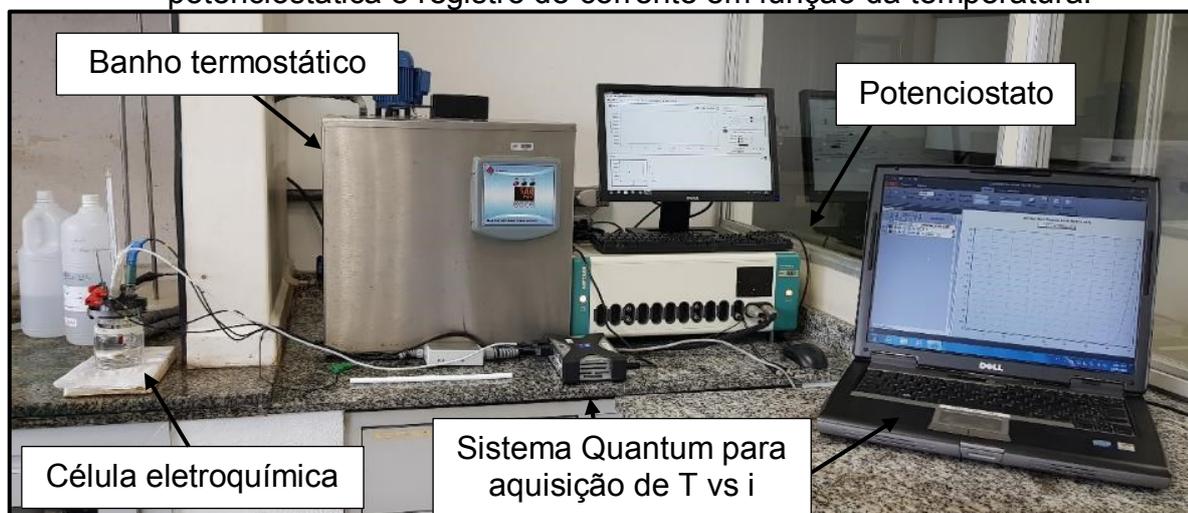
Figura 26 Célula eletroquímica: eletrodos de trabalho (ET), de referência (ER) e contra-eletrodo (CE).



Fonte: Autor

Também foi utilizado um computador externo para registro das informações instantâneas de temperatura e variação de densidade de corrente. As informações foram coletadas em tempo real por meio de um termopar do tipo PT-100 (TM), imerso na solução (Figura 26), enquanto a variação de corrente era enviada do potenciostato ao computador externo (Figura 27). O termopar tipo PT-100 foi protegido com filme plástico PVC durante os ensaios para evitar sua corrosão.

Figura 27 Montagem do experimento para ensaio de CPT através de polarização potencioestática e registro de corrente em função da temperatura.



Fonte: Autor

A célula eletroquímica utilizada para os ensaios potencioestáticos possui capacidade útil de 250mL. Esta célula é construída com parede dupla para que a temperatura dos ensaios (Figura 28) seja controlada pela troca de calor com a água de recirculação do banho ultratermostático.

Figura 28 Banho ultratermostático Quimis: (a) Painel do equipamento; (b) célula encamisada de parede dupla.



Fonte: Autor

Foram obtidas pelo menos 3 curvas de polarização potenciodinâmicas válidas para cada um dos cinco eletrólitos em estudo, à temperatura ambiente (23 °C), partindo de 200 mV abaixo do potencial de circuito aberto (OCP) estabelecido após 5 min de imersão. A polarização potenciodinâmica foi feita em varredura ascendente

de potencial a taxa de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, até $1200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, permitindo definir a faixa de potencial do trecho passivo do aço para cada eletrólito.

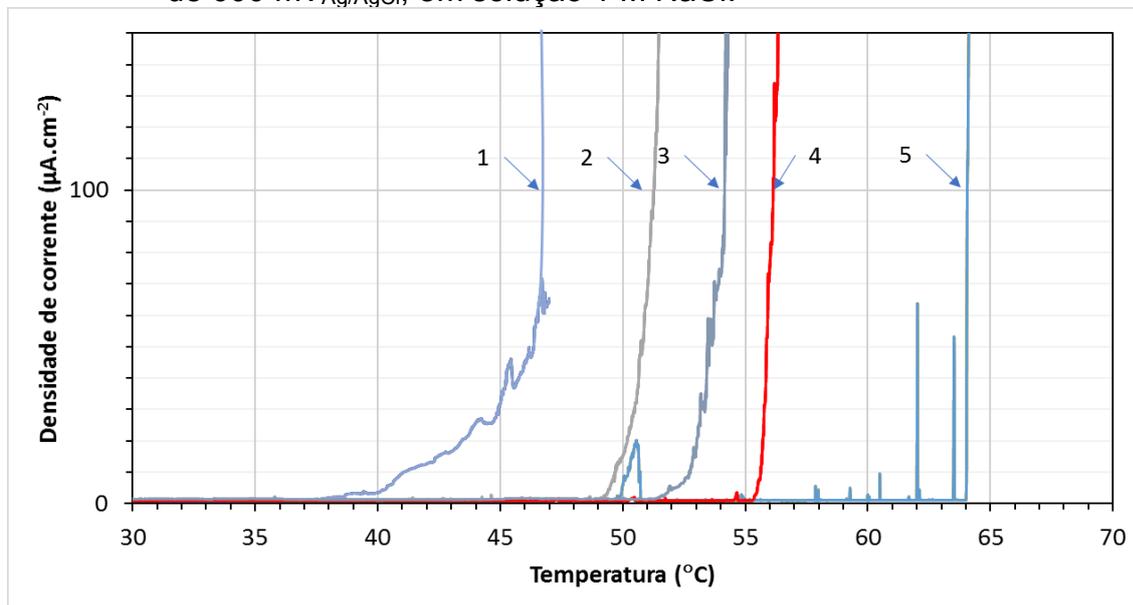
A partir dos resultados de polarização potenciodinâmica a temperatura ambiente, foram escolhidos os potenciais de 300, 500, 600, 700 e $800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ para os ensaios potencioestáticos. A seguir, em cada eletrólito, foram conduzidos pelo menos 3 ensaios de polarização potencioestática válidos, variando-se a temperatura partindo de 3°C até ultrapassar a CPT (ou seja, mantido pelo menos 60 s após atingir $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), a taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Caso não fosse possível a determinação da CPT até 80°C , o ensaio era interrompido devido às limitações no ensaio como a consequente fervura da água do banho e evaporação de parte da solução de NaCl, descaracterizando a concentração da solução, além da possível ebulição da solução de KCl da ponte salina do eletrodo de referência de Ag/AgCl, o que prejudicaria o controle do potencial aplicado.

A polarização potencioestática iniciou-se após 5 minutos de imersão, para se ter condição equivalente de película passiva que se tinha nas curvas potenciodinâmicas, e para permitir a estabilização da temperatura inicial. Durante o ensaio potencioestático a variação da densidade de corrente em função da temperatura foi registrada, permitindo a determinação da CPT quando a densidade de corrente atingia o mínimo de $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ por 60 segundos.

Conforme observado por Arnvig e Bisgård (1996), quanto menor a diferença da CPT determinada a $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e a $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, para uma mesma curva, melhor o resultado de CPT obtido. No presente trabalho as curvas consideradas válidas apresentam diferença menor do que 3°C na CPT determinada a $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Desta maneira, resultados semelhantes à curva 1 na Figura 29 foram descartados e resultados semelhantes à curva 5 são considerados ideais, mas considerando a tolerância da diferença de 3°C , as curvas 2, 3 e 4 foram consideradas aceitas.

A tolerância de 3°C foi estabelecida devido à condição de rugosidade superficial das amostras (lixadas á lixa #600), porque conforme estudado por Moayed e colaboradores (2003), a amostra lixada favorece a formação de pites instáveis antes do aumento abrupto de corrente, enquanto amostras polidas propiciam resultados de pites estáveis de forma direta.

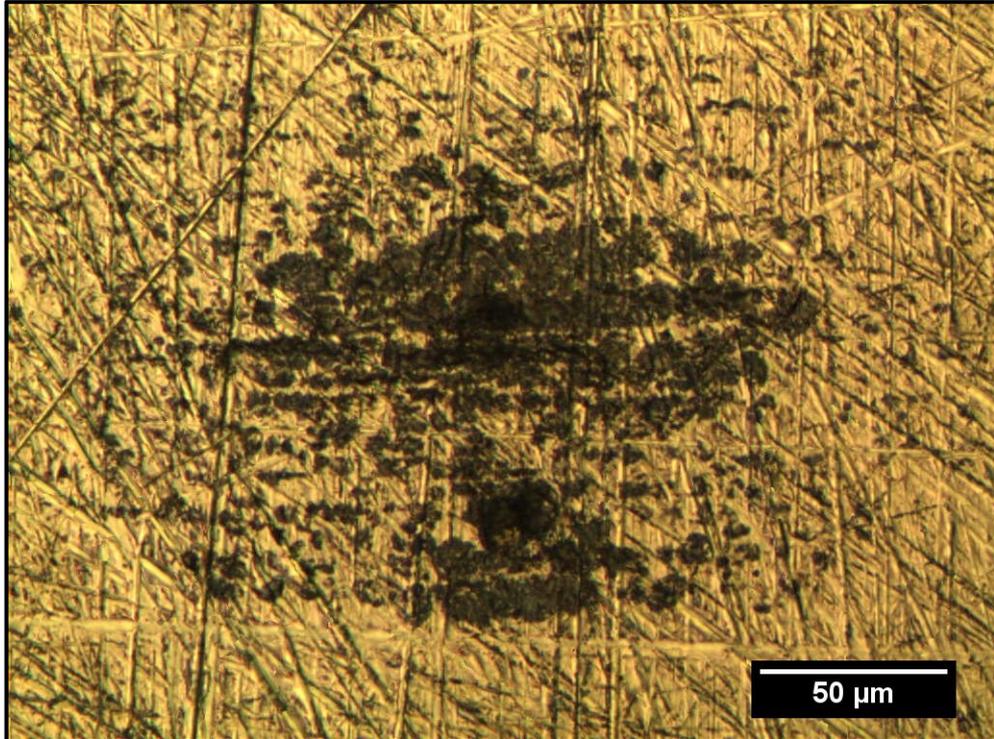
Figura 29 Curvas de polarização potencioestática para a condição de potencial de $600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, em solução 1 M NaCl .



Fonte: Autor

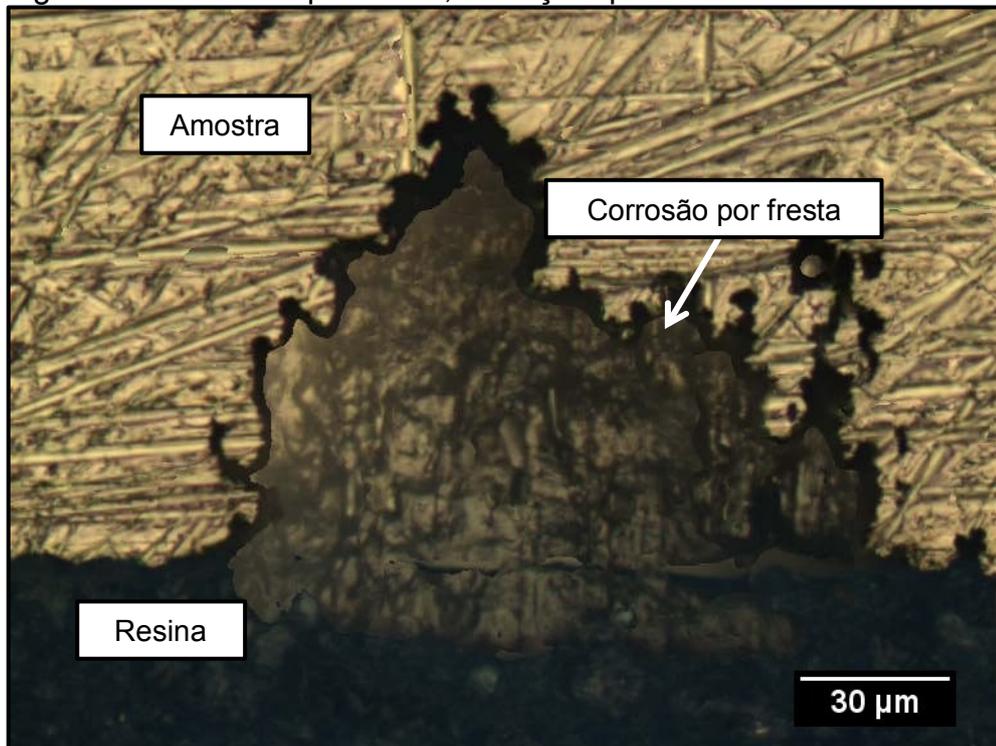
Após os ensaios eletroquímicos, as superfícies dos eletrodos de trabalho foram examinadas por microscopia óptica para avaliação da extensão da corrosão por pite (Figura 30) e para assegurar a inexistência de corrosão em fresta nas bordas do eletrodo de trabalho. A Figura 31 mostra a condição de corrosão por fresta, motivo para descarte deste resultado.

Figura 30 Corrosão por pite, condição válida para determinação da CPT.



Fonte: Autor

Figura 31 Corrosão por fresta, condição que invalida CPT.



Fonte: Autor

4.5 Avaliação dos pites formados

A superfície das amostras após os ensaios de CPT foram avaliadas, baseadas nas orientações da norma ASTM G 46, que propõe uma metodologia para avaliação da corrosão por pite, classificando os pites em termos de densidade, tamanho e profundidade, conforme o quadro mostrado na Figura 32 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013b).

Figura 32 Classificação dos pites de acordo com a norma ASTM G 46

	<u>A</u> Densidade	<u>B</u> Tamanho	<u>C</u> Profundidade
1	 $2.5 \times 10^3/m^2$	 0.5 mm^2	 0.4 mm
2	 $1 \times 10^4/m^2$	 2.0 mm^2	 0.8 mm
3	 $5 \times 10^4/m^2$	 8.0 mm^2	 1.6 mm
4	 $1 \times 10^5/m^2$	 12.5 mm^2	 3.2 mm
5	 $5 \times 10^5/m^2$	 24.5 mm^2	 6.4 mm

Fonte: Autor, adaptado de American Society for Testing and Materials (2013b)

Ao interpretar o parâmetro densidade de pites exposto na Figura 32, pode-se inferir que para a condição 1, em uma amostra semelhante à amostra utilizada nesta dissertação de aproximadamente $0,5 \text{ cm}^2$ ($1\text{E-}5 \text{ m}^2$), teriam sido identificados 0,125 pites (menos de 1 pite) por amostra, enquanto para a condição 5, seriam identificados cerca de 25 pites por amostra.

As medidas de tamanho do pite (maior diâmetro do pite), (entre 0,5 e 24,5 μm^2), e profundidade, (entre 0,4 e 6,4 mm), não condizem com a ordem de grandeza dos pites encontrados neste trabalho de dissertação de mestrado. Porém, apesar de os pites avaliados não possuírem a mesma ordem de grandeza do quadro de classificação de pites exposto na Figura 32, a metodologia de medição (densidade, tamanho e profundidade) dos pites foi mantida para caracterização dos pites formados a diferentes condições.

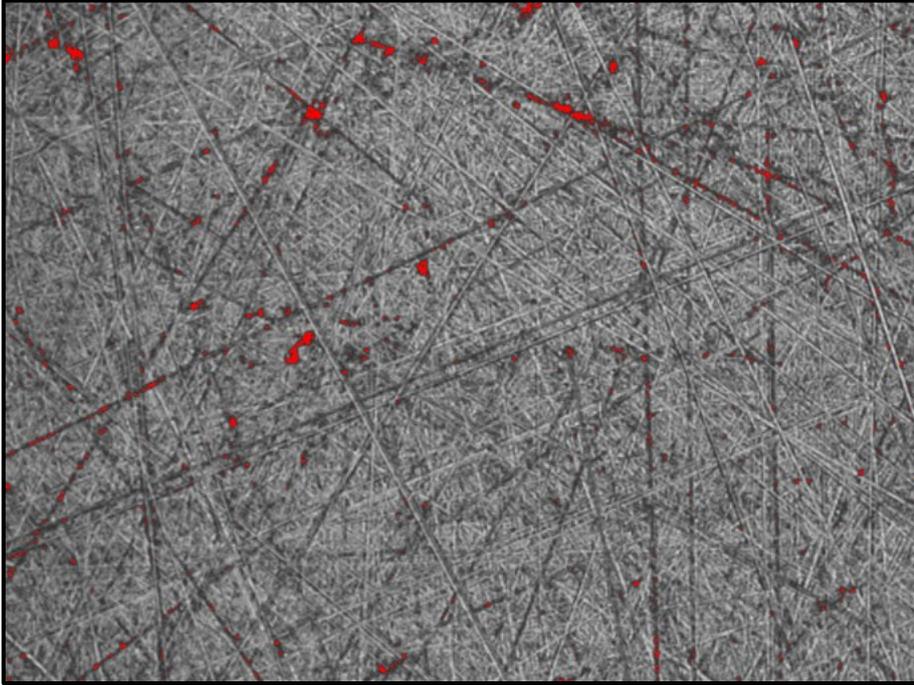
No presente trabalho foram considerados pites as cavidades com profundidade maior do que 10 μm (com diâmetro aproximado de 20 μm).

As imagens para a determinação da densidade e tamanho dos pites foram obtidas em microscópio óptico Olympus BX-60, com objetiva de 20x, resolução sugerida pela norma ASTM G 46, condição que resolve suficientemente pites metaestáveis, da ordem de 10 a 30 μm , e simultaneamente permite observar e enquadrar no campo de observação pites maiores, da ordem de 100 μm . Estas imagens a 20x foram adquiridas campo a campo (campos com área de 0,320 mm^2), de forma a compor toda a área do eletrodo de trabalho.

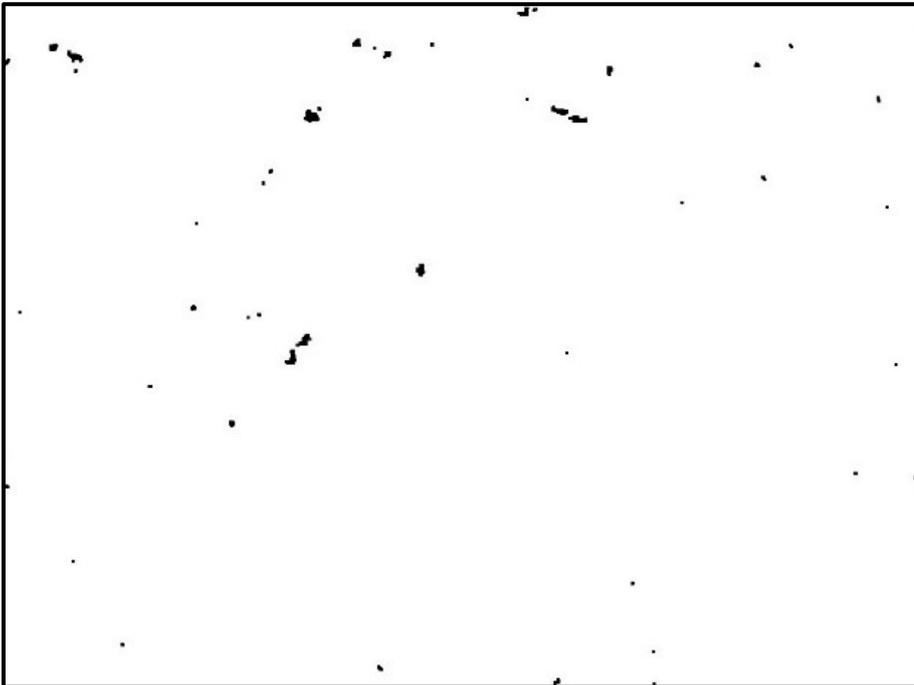
As medidas foram feitas a partir da análise das imagens, em software de domínio público NIH Image J, versão 1.52E, através da ferramenta de análise de partículas de uma sequência de imagens.

Para que as imagens fossem medidas, foram identificados os pites através de threshold (regiões mais escuras de cada imagem) e a sequência de imagens foi binarizada. Em seguida estas imagens binárias foram editadas através de filtros para excluir possíveis interferências dos riscos da imagem e avaliadas através da ferramenta análise de partículas, conforme mostra a Figura 33.

Figura 33 Detecção e segmentação dos pites através do software Image J.



(a)



(b)

Fonte: Autor

Notas: (a) Detecção dos pites em imagem em tons de cinza 8-bit;
(b) Imagem binária para medição e contagem de pites

Conforme descrito por Codaro e colaboradores (2002), os parâmetros obtidos através de análise de imagens podem descrever a condição de corrosão por pite. Existem diversos algoritmos que podem descrever os pites formados, porém, neste trabalho foram abordados apenas o tamanho máximo de cada pite (determinado através do algoritmo diâmetro de Feret).

Para complementar a caracterização da superfície dos pites formados após ensaios de CPT, as amostras foram avaliadas por meio de microscópio eletrônico de varredura, modelo Quanta 250 - marca FEI, acoplado de detector de elétrons secundários e espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS), modelo X-Max Silicon Drift Detector (SDD), com janela de 80 mm², marca Oxford, pertencente ao Laboratório de Geocronologia do Instituto de Geociências da USP (Figura 34).

Figura 34 Microscópio eletrônico de varredura Quanta 250.



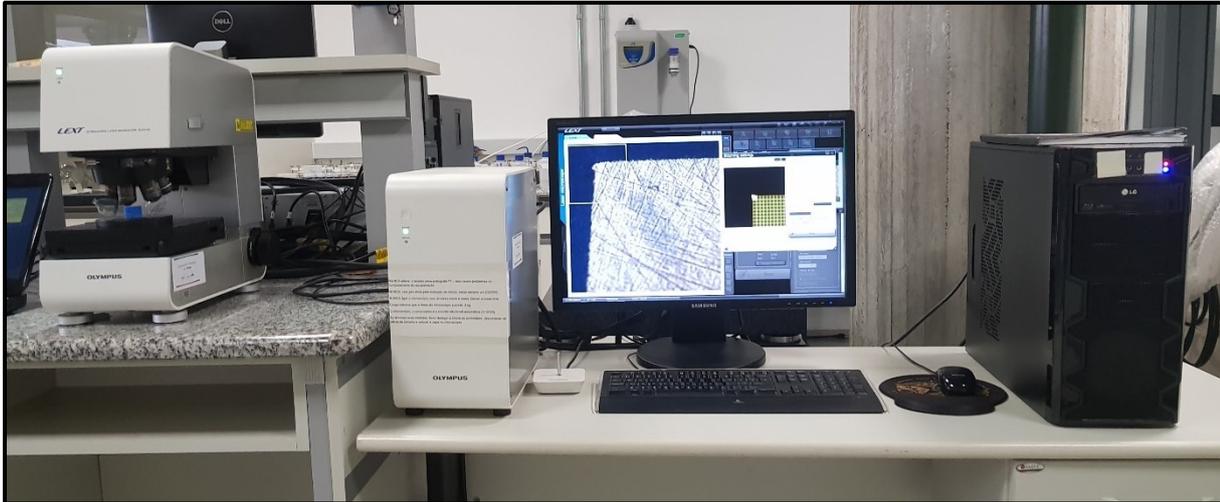
Fonte: Autor

A profundidade dos pites estáveis foi determinada através de microscopia confocal a laser, por meio do equipamento Olympus LEXT OLS 4100 (Figura 35), pertencente à Universidade Federal do ABC, este equipamento é largamente utilizado na literatura para este fim (TSUTSUMI et al., 2007; LEE et al., 2012; LI et al., 2014).

As imagens foram adquiridas através de objetiva de 50x, no modo “fine”, garantindo a melhor resolução para as medidas no eixo z. Antes destas medidas, as

amostras foram lavadas em ultrassom com acetona durante 5 minutos, para retirar a cobertura rendilhada do pite e expor o fundo, conforme proposto por Naghizadeh e colaboradores (2014).

Figura 35 Microscópio Confocal a Laser Olympus LEXT OLS 4100.



Fonte: Autor

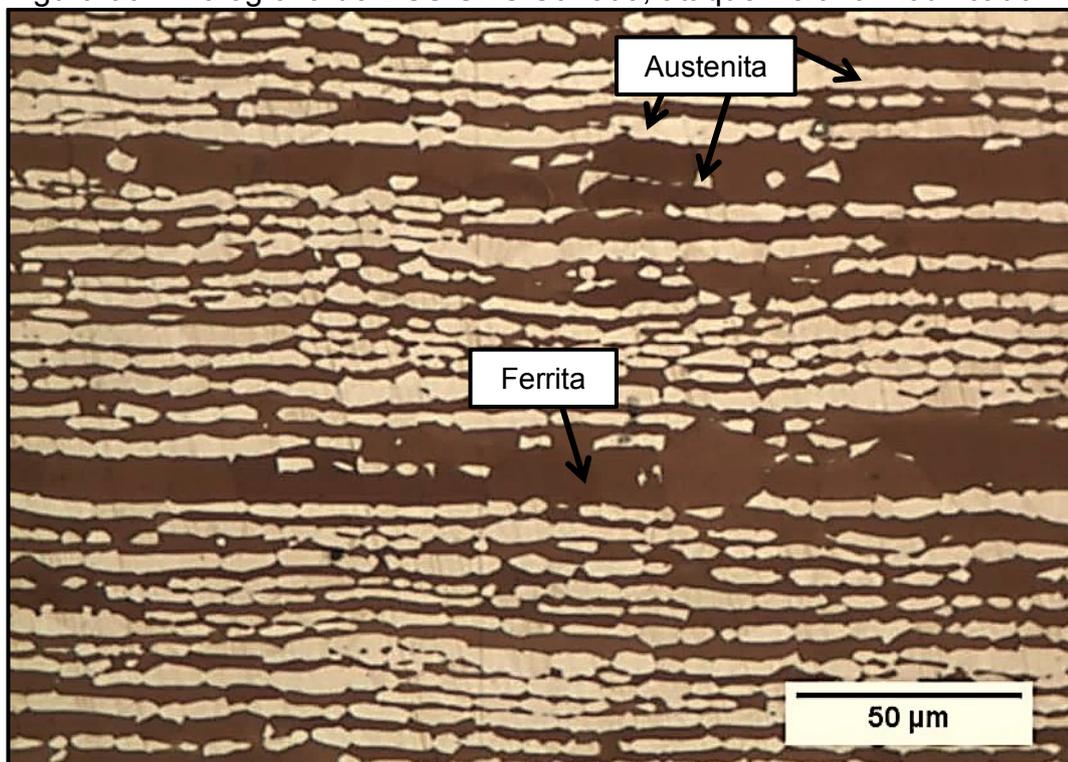
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na seguinte sequência: caracterização do material estudado; resultados obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica a diferentes concentrações de íons cloreto. Seguida pela apresentação e discussão dos resultados da determinação da CPT através de curvas de polarização potenciostáticas, variando as concentrações de íons cloreto e o potencial eletroquímico. Os pites formados foram caracterizados através de microscopia.

5.1 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural do DSS UNS S31803 revela que a microestrutura se encontra alongada na direção de laminação da chapa. As fases austenita (γ) e ferrita (α) foram reveladas através de ataque químico com o reagente Beraha modificado, onde a fase escura é a ferrita (α) e a fase clara, a austenita (γ), conforme pode ser visto na Figura 36.

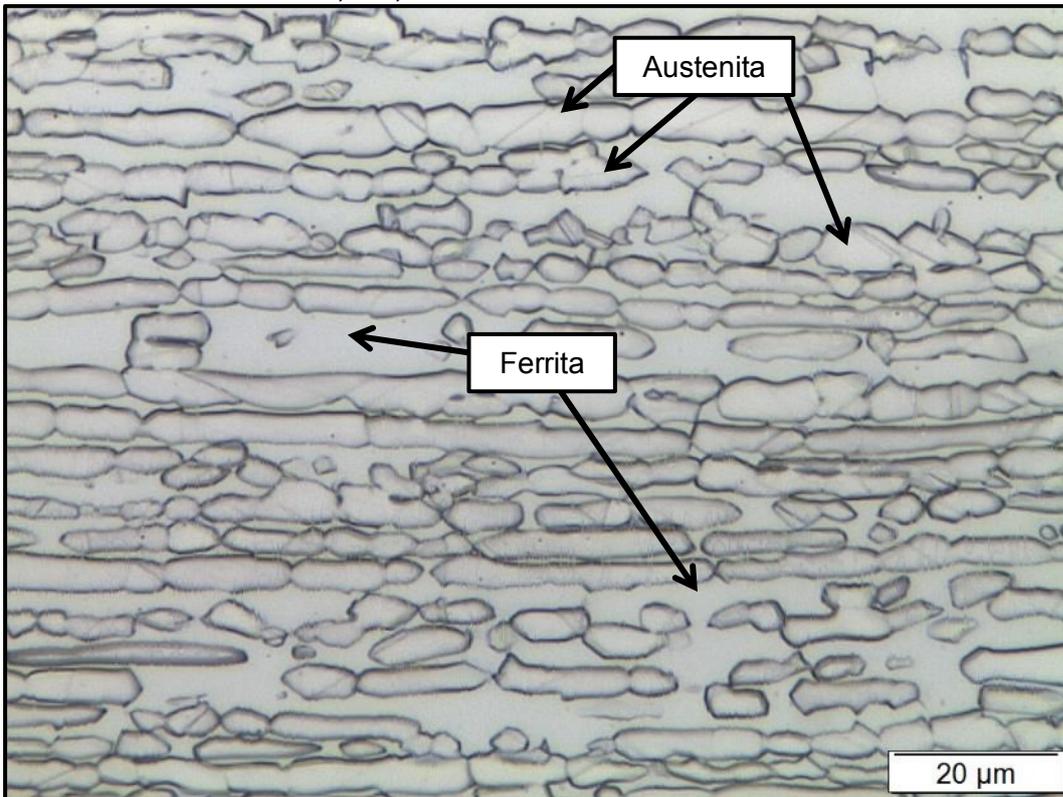
Figura 36 Micrografia de DSS UNS S31803, ataque Beraha modificado.



Fonte: Autor

Através de ataque eletrolítico com oxálico 10%, 6V, 30s foi possível revelar os contornos dos grãos e detalhes das maclas da austenita, e não foram identificadas fases deletérias como a fase sigma, que poderiam favorecer a corrosão por pite. A micrografia obtida é mostrada na Figura 37, onde é possível notar a presença de ilhas de austenita (caracterizada pelas formas arredondadas e presença de maclas) incorporadas na matriz de ferrita contínua (textura lisa e homogênea).

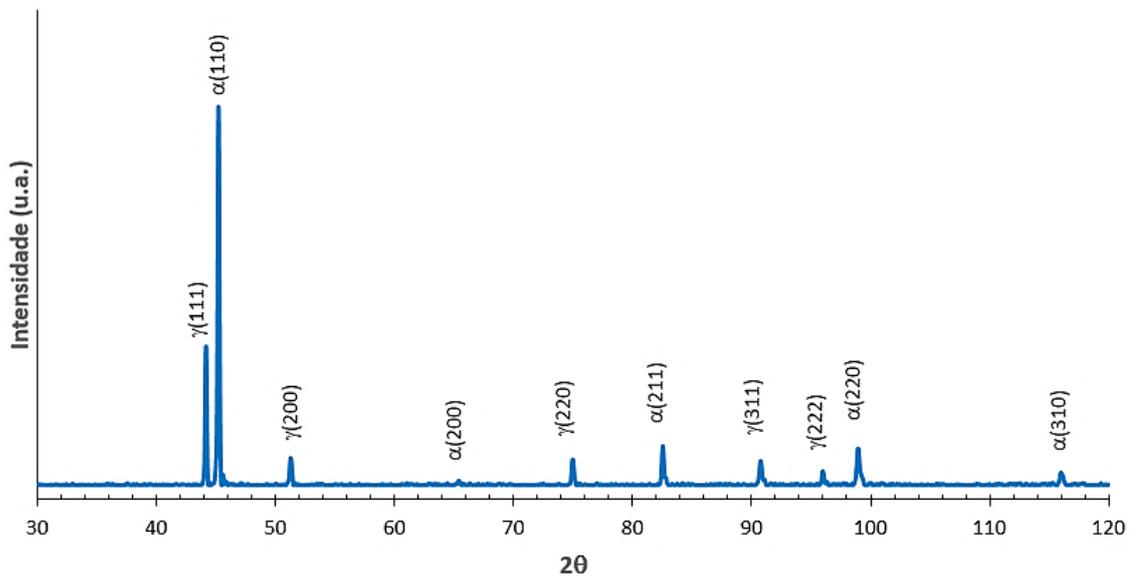
Figura 37 Micrografia de DSS UNS S31803, ataque eletrolítico ácido oxálico 10%, 6V, 30s.



Fonte: Autor

A difratometria de raios X permitiu a avaliação das fases presentes na microestrutura do material e confirmou os resultados obtidos por microscopia óptica, já que o difratograma mostrado na Figura 38 confirmou a presença apenas das fases ferrita (α) e austenita (γ) para o DSS UNS S31803 em estudo.

Figura 38 Espectro de difração de raios X para o DSS UNS S31803, com identificação dos picos das fases presentes.



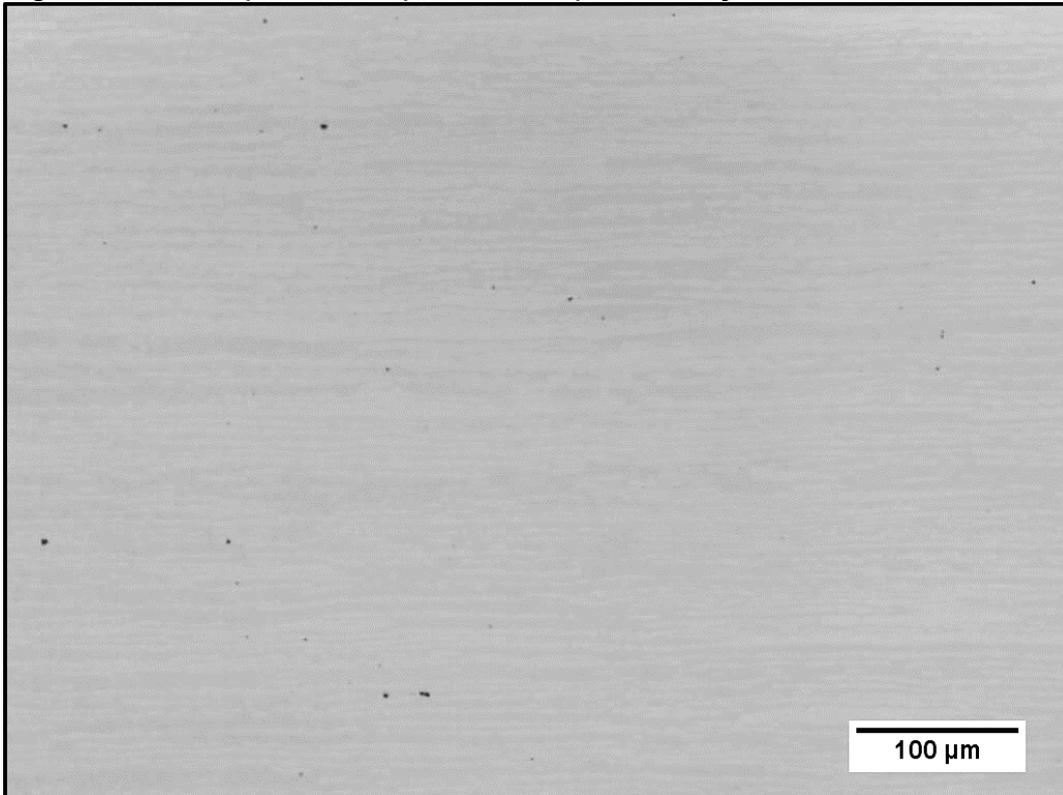
Fonte: Autor

A análise ao ferritoscópio mostrou a presença de $52,7 \pm 1,2$ % de ferrita, indicando que a estrutura bifásica de ferrita e austenita do aço em estudo de fato pode ser considerada dúplex, com frações equivalentes das duas fases.

As inclusões foram avaliadas conforme a ASTM E45-18, e foram encontradas inclusões de óxido do tipo D, classificadas como finas, sendo o menor tamanho medido de $1\mu\text{m}$ e o maior $5\mu\text{m}$, com tamanho médio das partículas medidas de $2,7\mu\text{m}$. Foram contabilizadas 55 inclusões/ mm^2 , desta forma o nível de severidade destas inclusões é 2.0. Inclusões típicas são apresentadas na Figura 39.

Dos resultados aqui apresentados, conclui-se que esta é uma microestrutura típica de um DSS, já que as micrografias e difratometria mostraram que não existem outras fases senão ferrita e austenita, presentes em frações equivalentes. Além disso as inclusões contidas no material são inclusões de óxidos, finas, que não comprometem a resistência do material à corrosão por pites.

Figura 39 Exemplo de campo utilizado para medição de inclusões.



Fonte: Autor

5.2 Ensaios de polarização potenciodinâmica

A Figura 40 mostra exemplos de curvas de polarização potenciodinâmicas em meio caracterizado como levemente ácido, com pH 6,5, para cada concentração de cloretos estudada. As curvas iniciam-se no trecho catódico, a partir do potencial de -200mV em relação ao potencial de circuito aberto (estabelecido após lixamento da amostra em lixa #600 e 5 minutos de imersão na solução de ensaio).

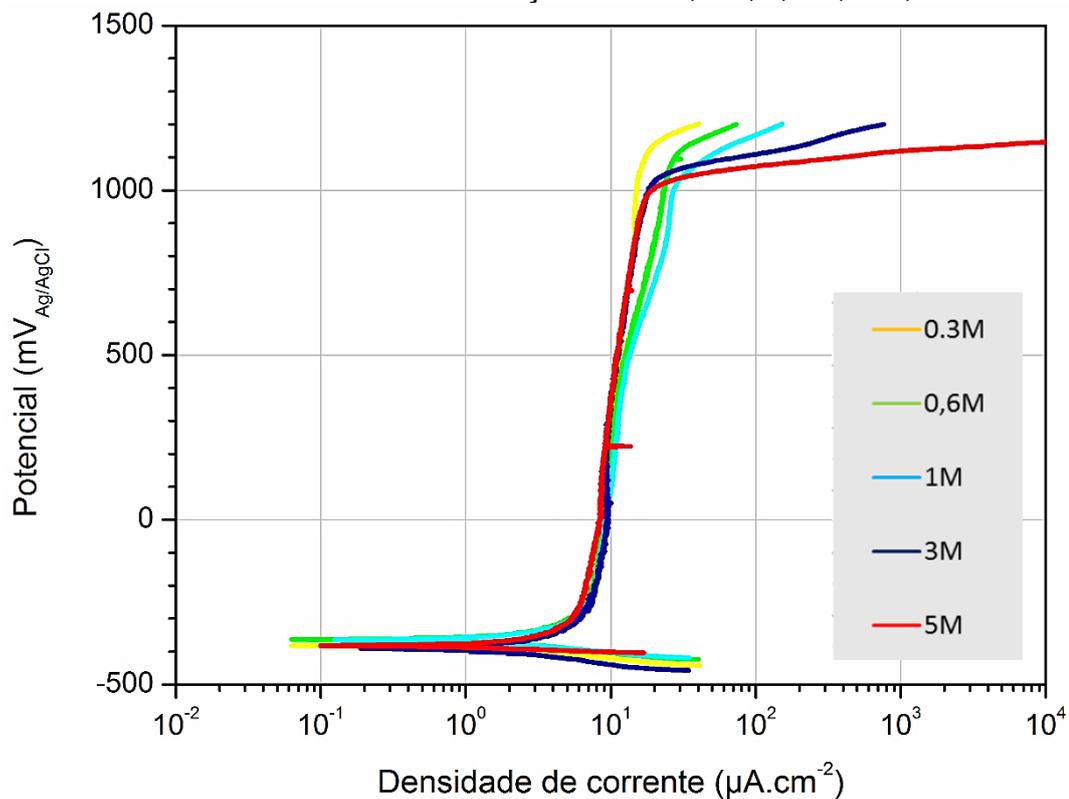
Quando o potencial é varrido na direção ascendente, após o trecho catódico, ocorre o potencial de reversão e, a partir deste potencial, a curva de polarização exibe uma ampla faixa passiva. O trecho final das curvas é caracterizado pelo aumento exponencial da densidade de corrente e finalmente o ensaio encerra-se a 1200 mV_{Ag/AgCl}.

Após cada ensaio as amostras foram avaliadas ao microscópio óptico a fim de qualificar a existência de pites e/ou frestas, e caso ocorressem frestas os ensaios eram descartados. Os ensaios de polarização potenciodinâmica que resultaram em frestas apresentaram a região passiva das curvas com visível inclinação, mesmo na

escala logarítmica de corrente, de forma que o mecanismo de corrosão por frestas começa a potenciais mais baixos do que o mecanismo de corrosão por pite, com aumento da densidade de corrente de forma gradual na região passiva da curva, resultando na sua inclinação.

Amostras que apresentaram pites após o ensaio forneceram resultados de região passiva com densidade de corrente praticamente constante, algumas tiveram aumentos rápidos de corrente, indicando a formação de pites metaestáveis que repassivaram rapidamente, resultando em pequenos picos (como a curva de 5 M Cl⁻ apresentada na Figura 40), mas apesar disso há semelhança entre as curvas.

Figura 40 Resultados de polarização potenciodinâmica para um DSS UNS S31803 em soluções NaCl 0,3 M, 0,6 M, 1 M, 3 M e 5 M.

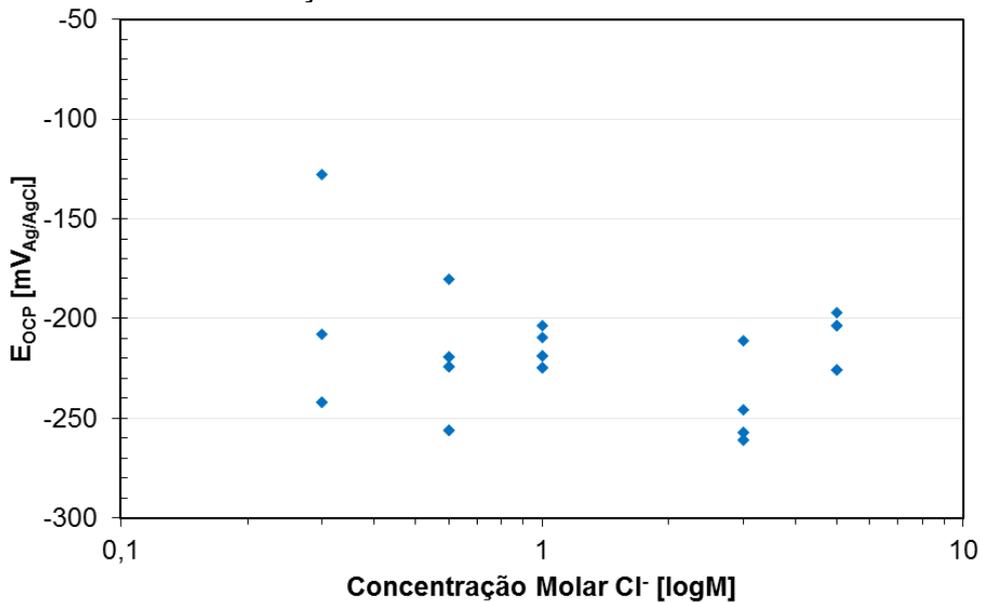


Fonte: Autor

Os potenciais de circuito aberto após lixamento na lixa #600 e imersão na solução de ensaio por 5 minutos encontram-se na Figura 41, sendo possível visualizar que em concentrações de cloreto mais baixas (0,3 e 0,6 M) a dispersão do potencial de circuito aberto é maior, enquanto que a concentrações maiores, os potenciais são mais próximos. Como o potencial de circuito aberto corresponde à condição mais

estável do sistema eletroquímico (eletrodo em contato com solução eletrolítica) após 5 minutos de imersão da amostra, pode-se inferir que as diferentes concentrações de íons cloreto fornecem diferentes condições de película passiva formada sobre o eletrodo de trabalho (DSS). Também pode-se supor que as soluções acima de 1 M formam camadas passivas semelhantes entre si para este tempo de imersão.

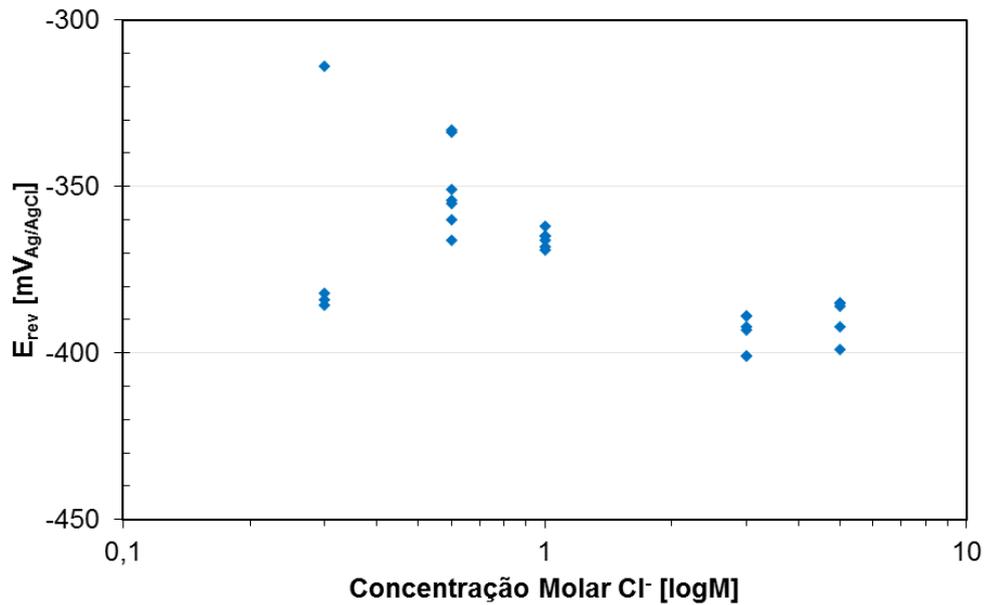
Figura 41 Potenciais de circuito aberto (E_{OCP}) em função da concentração de íons cloreto



Fonte: Autor

A Figura 42 mostra os resultados de potenciais de reversão (E_{rev}) para as curvas potenciodinâmicas obtidas, onde é possível observar que em concentrações mais baixas há maior dispersão do E_{rev} , em 0,3 M, por exemplo, E_{rev} ocorre entre -385 e -314 mV_{Ag/AgCl}, enquanto a concentrações maiores, como as soluções de 3 e 5 M, o potencial de reversão ocorre entre -399 e -385 mV_{Ag/AgCl}.

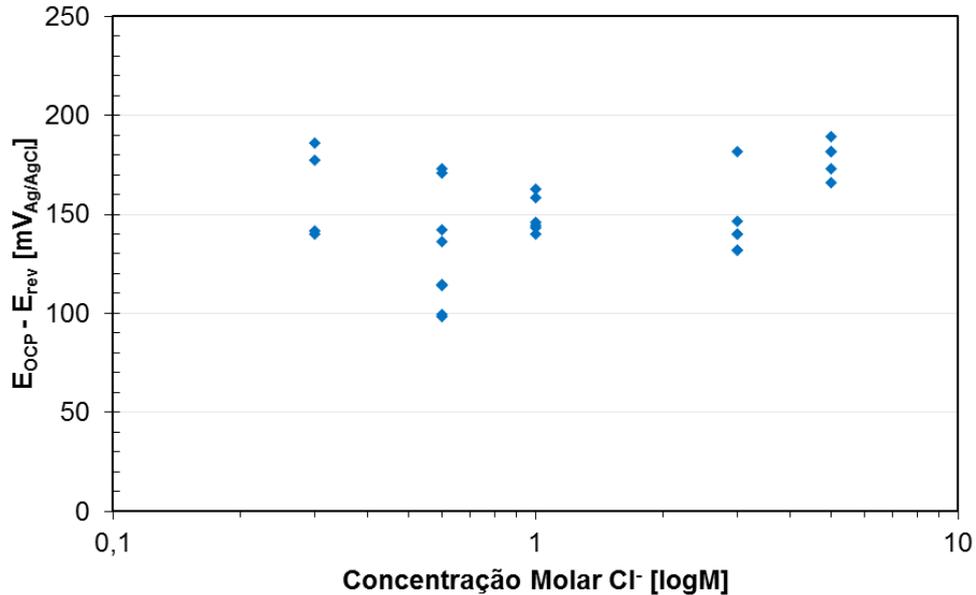
Figura 42 Potenciais de reversão (E_{rev}) em função da concentração de íons cloreto.



Fonte: Autor

Pode se dizer que os potenciais de circuito aberto obtidos após 5 minutos não correspondem a dados do sistema eletroquímico em equilíbrio absoluto, tratando-se apenas do registro da condição após 5 minutos de imersão do eletrodo de trabalho na solução. Esta afirmação pode ser evidenciada pelo fato de que os potenciais de reversão não ocorrem no mesmo ponto onde foi estabelecido o potencial de circuito aberto das curvas e esta diferença varia entre 100 e 200 mV_{Ag/AgCl} (Figura 43), não exibindo tendência aparente em relação à concentração de íons cloreto na solução.

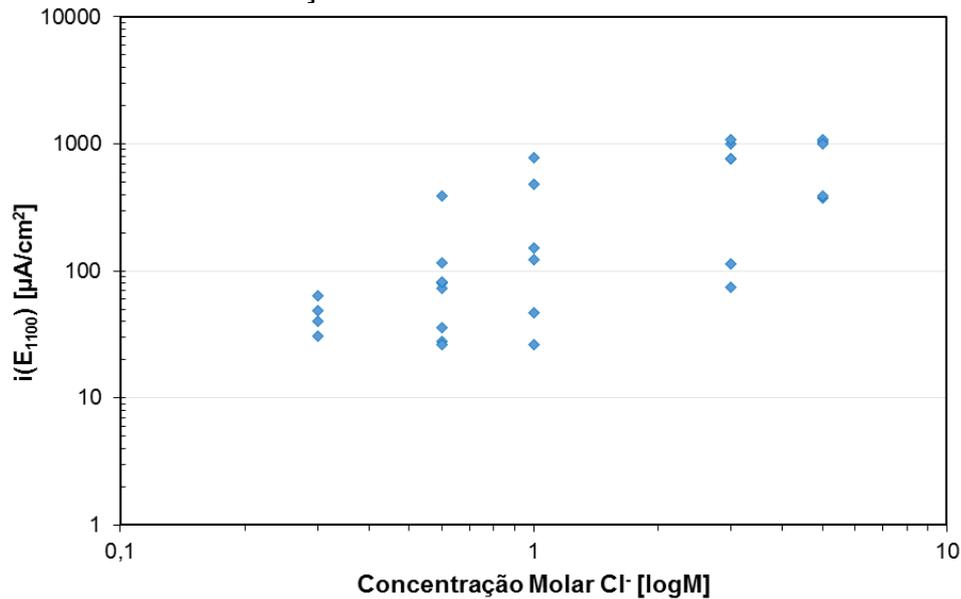
Figura 43 Diferença entre os potenciais de circuito aberto (E_{OCP}) e potenciais de reversão (E_{rev}) em função da concentração de íons cloreto



Fonte: Autor

Ao plotar os dados de densidade de corrente a um potencial de 1100 mV_{Ag/AgCl} das curvas potenciodinâmicas em função da concentração de cloretos, foi observado que a concentração de cloretos exerce influência no comportamento da curva de densidade de corrente, e a Figura 44 mostra estes resultados. Maiores concentrações de íons cloreto aumentam a densidade de corrente lida a 1100 mV_{Ag/AgCl} na curva potenciodinâmica, significando que maiores concentrações de íons de metal estão sendo lançados na solução, desta maneira a solução está se tornando mais agressiva à medida em que a concentração de cloretos aumenta (ERNST; NEWMAN, 2007).

Figura 44 Densidade de corrente a 1100 mV_{Ag/AgCl}, em função da concentração de íons cloreto.

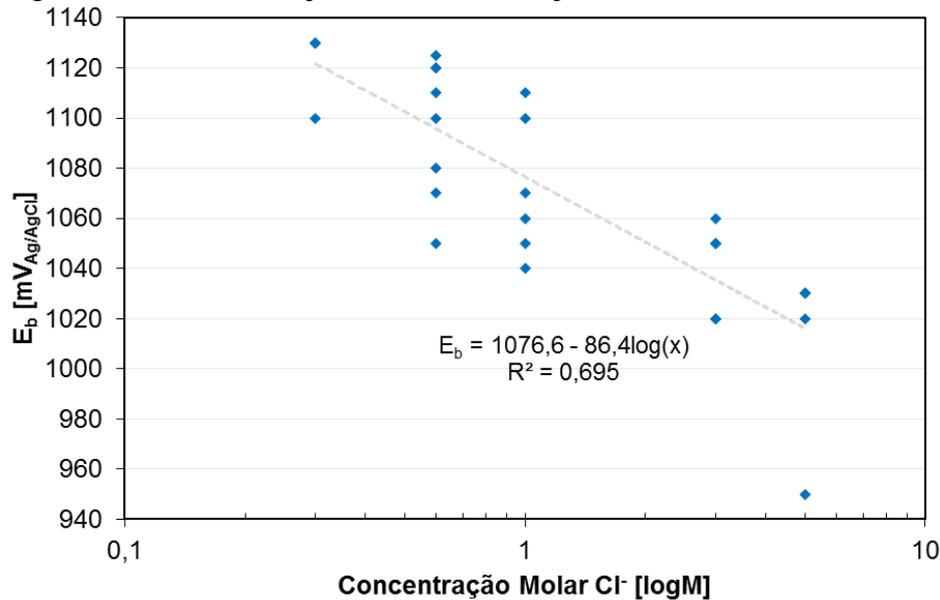


Fonte: Autor

O potencial de avanço de corrente (E_b) em função da concentração de cloretos (Figura 45) mostrou que a camada passiva se torna menos resistente à medida em que aumenta a concentração de cloretos na solução. Ou seja, conforme mostrado na Figura 15, o aumento da concentração de cloretos aumenta a agressividade da solução, levando a deterioração da película passiva a potenciais mais baixos (ABD EL MEGUID; ABD EL LATIF, 2007).

A linha de tendência obtida para os resultados do potencial de avanço da corrente em função do logaritmo da concentração de cloretos, mostrada na Figura 45, traz informações a respeito da resistência à corrosão por pite do aço inoxidável, desta forma a equação desta reta foi determinada, baseada na equação (4), com índice de correlação linear (R^2) de 70%, e o resultado mostra que o DSS UNS S31803 possui coeficiente angular (B) de 86,4mV, resultado próximo ao encontrado para aços inoxidáveis (NEWMAN, 2001).

Figura 45 E_b em função da concentração de íons cloreto.

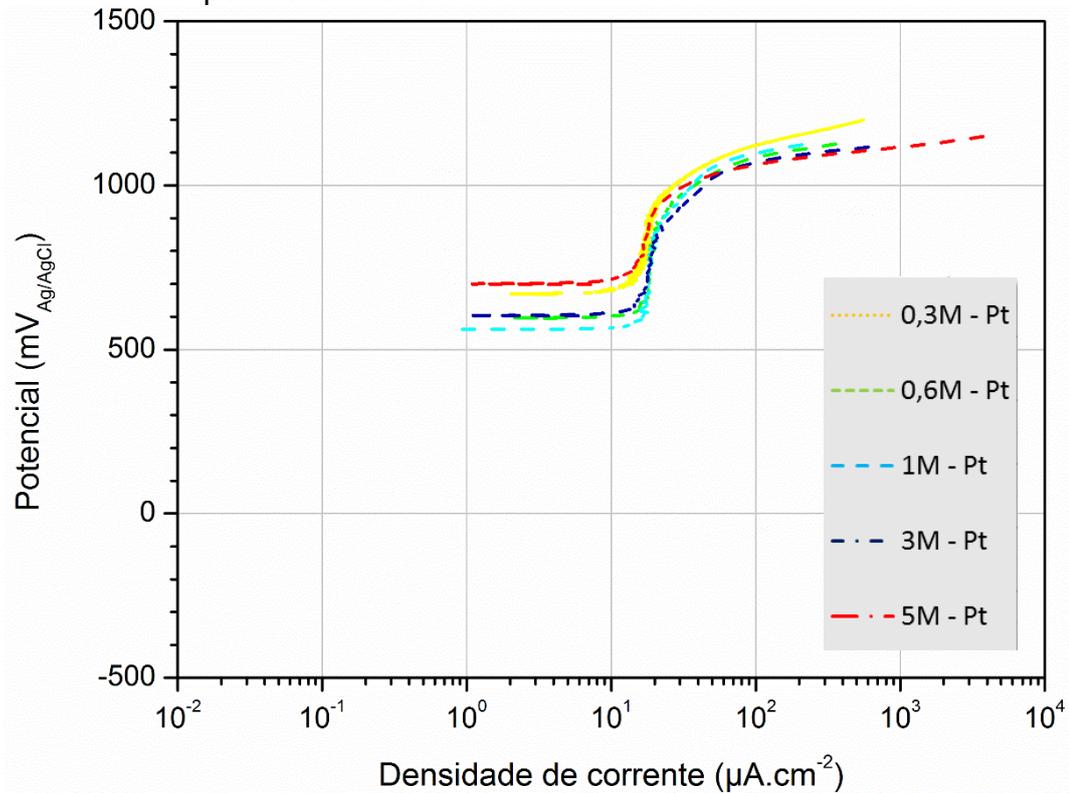


Fonte: Autor

Com o objetivo de registrar a reação de equilíbrio da evolução do oxigênio neste sistema foram feitos ensaios de polarização potenciodinâmicos substituindo o eletrodo de trabalho de DSS por um eletrodo de platina, e estes resultados são mostrados na Figura 46.

É possível observar que a reação de equilíbrio de evolução de oxigênio tem início entre 550 mV_{Ag/AgCl} e 700 mV_{Ag/AgCl}. Ao calcular o potencial de equilíbrio de evolução de oxigênio para o pH de 6,5 (pH medido das soluções de ensaio) através da equação (3), observa-se que os valores obtidos experimentalmente estão muito próximos do valor calculado de 633,5 mV_{Ag/AgCl}.

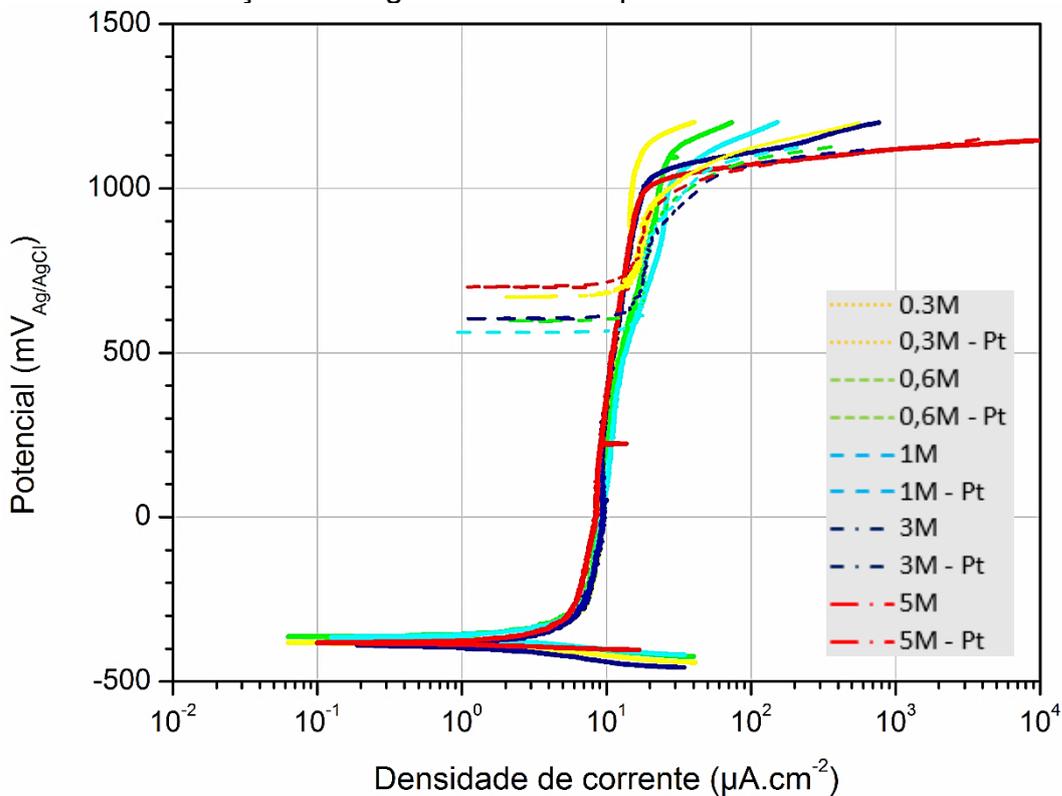
Figura 46 Curvas de equilíbrio da reação de evolução do oxigênio obtidas experimentalmente.



Fonte: Autor

A Figura 47 mostra a sobreposição das curvas de densidade de corrente em função do potencial aplicado utilizando o DSS e o eletrodo de platina como eletrodos de trabalho. A partir do registro destas curvas foi possível observar que o aumento exponencial da corrente nas curvas do DSS como eletrodo de trabalho, em torno de 1000 mV_{Ag/AgCl}, tem influência da reação anódica de evolução do oxigênio, além das reações anódicas de dissolução de metal do eletrodo de trabalho.

Figura 47 Sobreposição das curvas potenciodinâmicas e curvas de evolução de oxigênio obtidas experimentalmente.



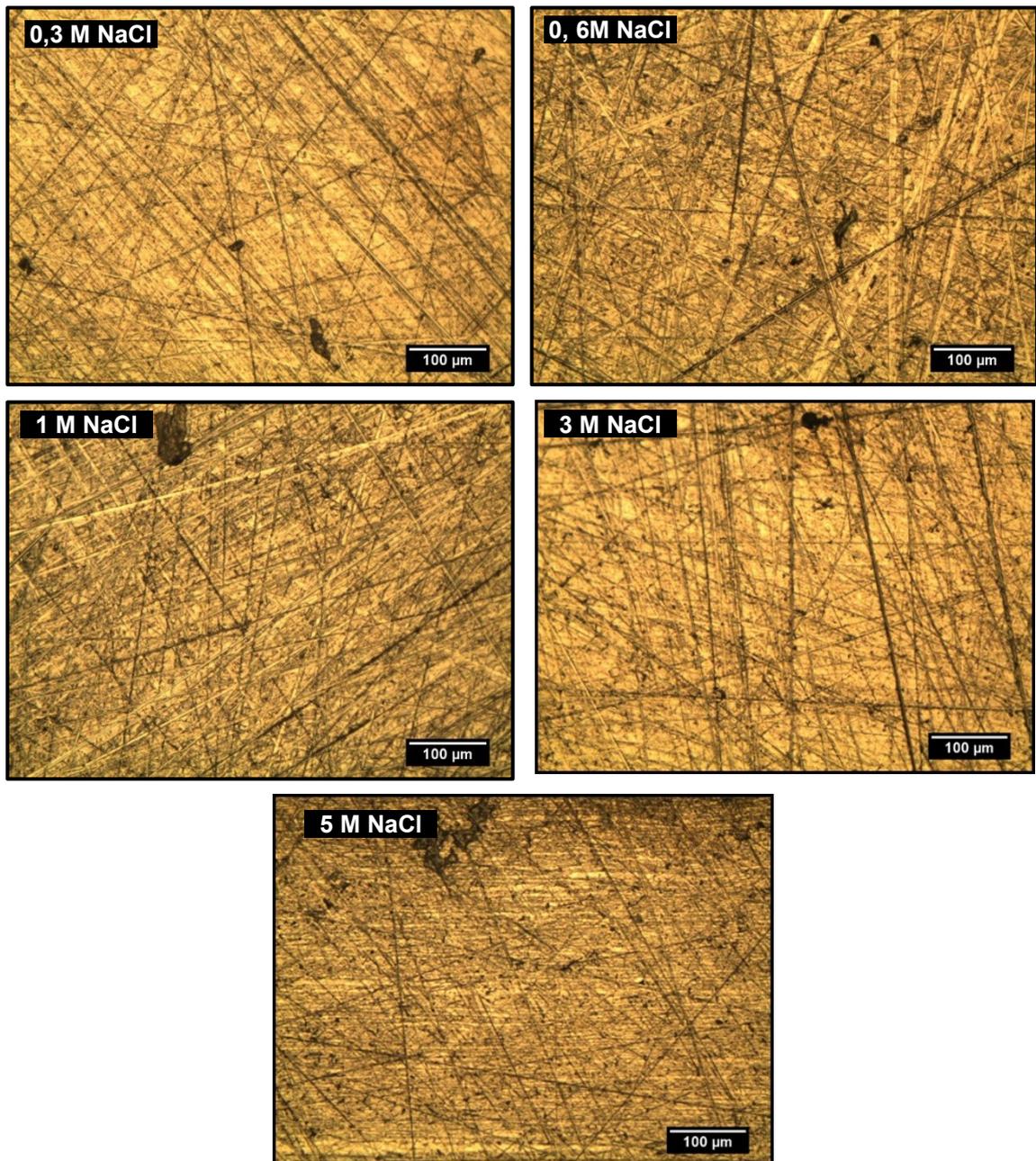
Fonte: Autor

Entretanto, a área exposta dos eletrodos de trabalho para evolução de oxigênio entre as amostras ensaiadas é a mesma, e foi mostrado nas Figura 44 e Figura 45 que a concentração de cloretos influencia na resistência da camada passiva. Desta forma, a potenciais altos (próximos a $1000 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$), além da reação de evolução de oxigênio, ocorrem simultaneamente outras possíveis reações que dependem da concentração de cloretos na solução, como por exemplo a dissolução do metal ao ocorrer a corrosão por pite. Tal hipótese é confirmada pela observação de pites após a polarização potenciodinâmica, como ilustra a Figura 48, que evidencia a formação de pites na superfície do eletrodo de trabalho após ensaio de polarização potenciodinâmica a diferentes concentrações de íons cloreto.

Após a visualização de pites formados durante os ensaios potenciodinâmicos é possível supor que durante este ensaio ocorre corrosão por pite, que provavelmente é facilitada devido à geração de bolhas de oxigênio na superfície do eletrodo de trabalho, e desta maneira a criação de uma interface tripla formada pela superfície metálica, solução e bolhas de oxigênio, que podem danificar a película passiva,

favorecendo a nucleação de pites (ALONSO-FALLEIROS et al., 1999). Não se pode descartar, no entanto, que a densidade de corrente observada nas curvas de polarização potenciodinâmica acima de $800 \text{ mV}_{\text{AgAgCl}}$ tem dois componentes: a de elétrons oriundos da evolução de oxigênio, e a de elétrons oriundos da formação dos pites.

Figura 48 Registro dos maiores pites formados após ensaio de polarização potenciodinâmica em soluções NaCl a diferentes concentrações.

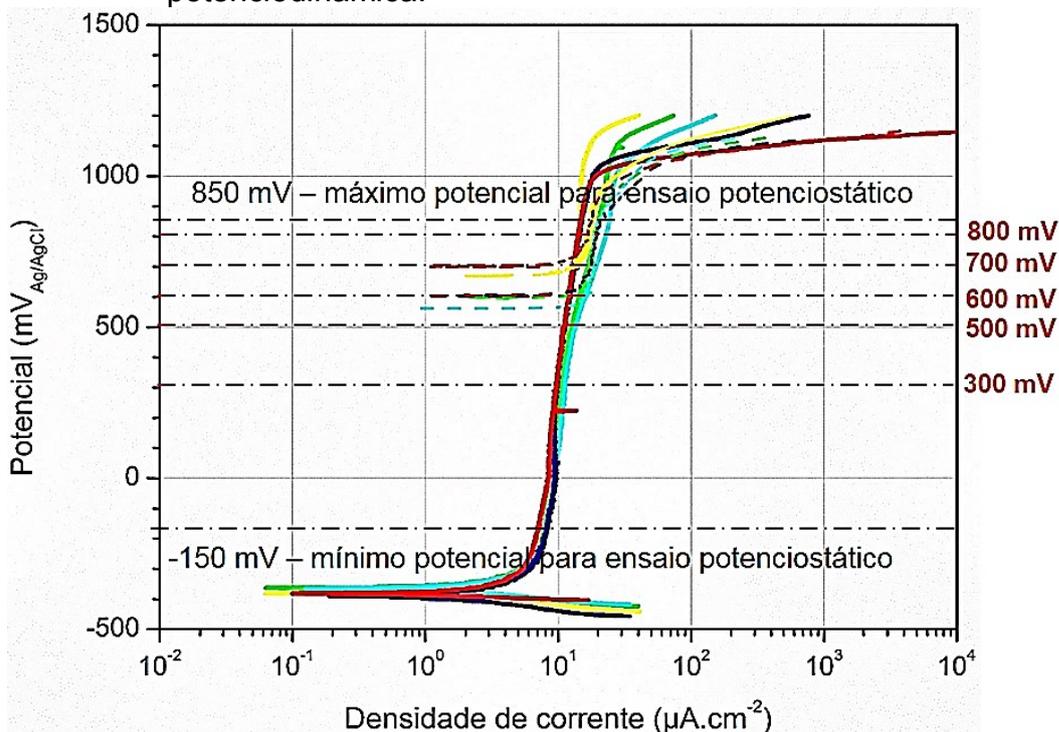


Fonte: Autor

5.3 Ensaios de polarização potencioestática

A partir dos resultados de polarização potenciodinâmica à temperatura ambiente, foi possível definir um trecho passivo comum a estas curvas, de -150 a 850 mV_{Ag/AgCl}, para então determinar os potenciais para os ensaios de polarização potencioestática, como mostra a Figura 49.

Figura 49 Determinação dos potenciais para ensaios de polarização potenciodinâmica.



Fonte: Autor

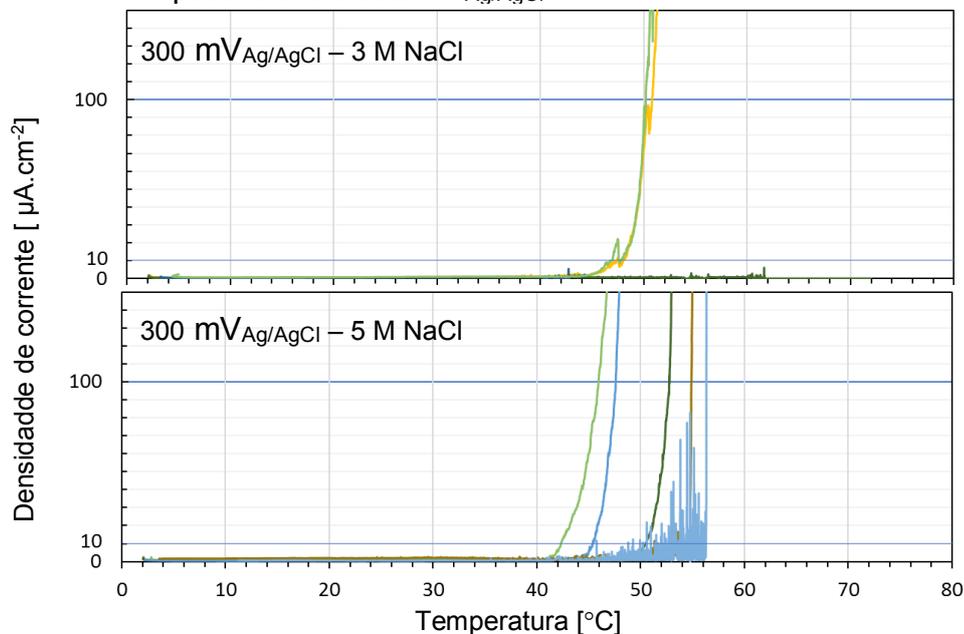
Dentro da faixa de potenciais determinado para os ensaios potencioestáticos, a faixa de -150 a 550 mV_{Ag/AgCl} não apresenta sobreposição de curvas da reação de evolução do oxigênio com as curvas do DSS, mas a faixa compreendida entre 550 a 850 mV_{Ag/AgCl} pode estar sofrendo alguma influência das curvas de evolução do oxigênio nas curvas do DSS, porém sem que ocorra um aumento exponencial da corrente.

Foram obtidas curvas de polarização potencioestáticas para as condições de 300, 500, 600, 700 e 800 mV_{Ag/AgCl} em soluções NaCl a concentrações de 0,3, 0,6, 1, 3 e 5 M NaCl. Para cada condição de ensaio foram feitos pelo menos 5 ensaios válidos.

A $300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ não foram obtidos resultados de CPT para concentrações de cloreto entre 0,3 e 1 M NaCl, este resultado pode ser justificado pelo trabalho de Bernhardson e colaboradores (1980), em que resultados de CPT (a potenciais de 400 e 200 mV_{SCE} e a concentrações de 0,01 a 0,3 M NaCl) para o aço UNS S31803 (2205) são obtidos a temperaturas próximas à $80 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura máxima do ensaio aqui imposta.

A Figura 50 mostra as curvas de polarização potencioestática obtidas para o DSS UNS S31803, a $300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, em soluções a 3 e 5 M de cloretos, estes resultados apresentam dispersão de até $10 \text{ }^\circ\text{C}$ entre si.

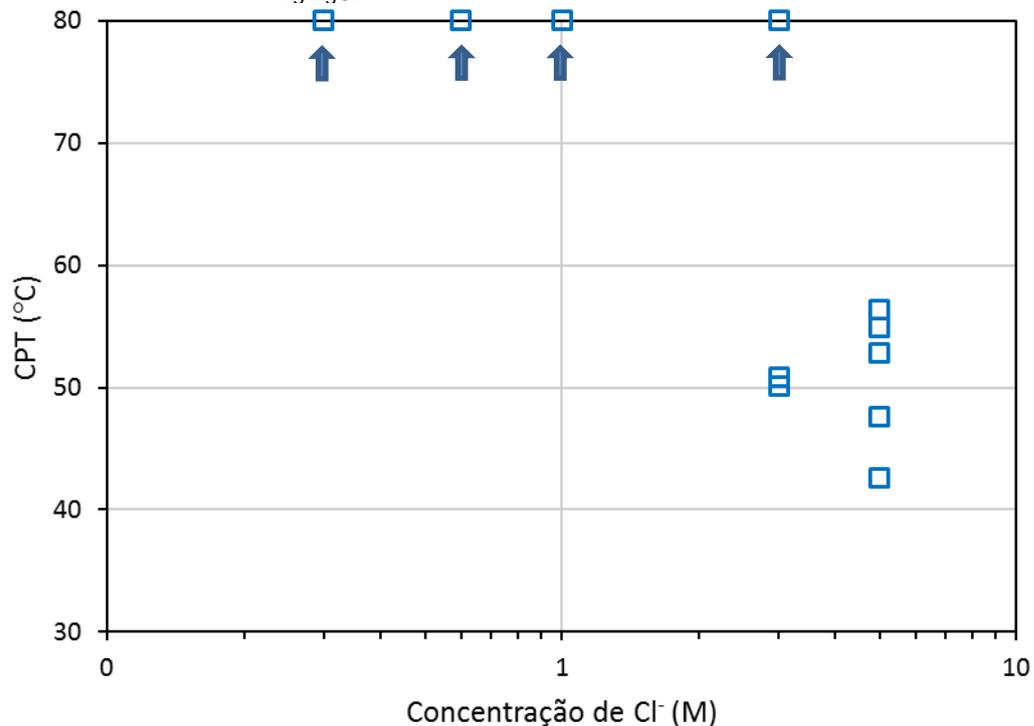
Figura 50 Curvas de polarização potencioestáticas obtidas a um potencial de $300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.



Fonte: Autor

Desta maneira, o potencial de $300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ não foi eficaz para determinação da CPT, pois conforme é evidenciado na Figura 51, os resultados obtidos apresentam significativa variação.

Figura 51 Resultados de CPT determinados a um potencial de $300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

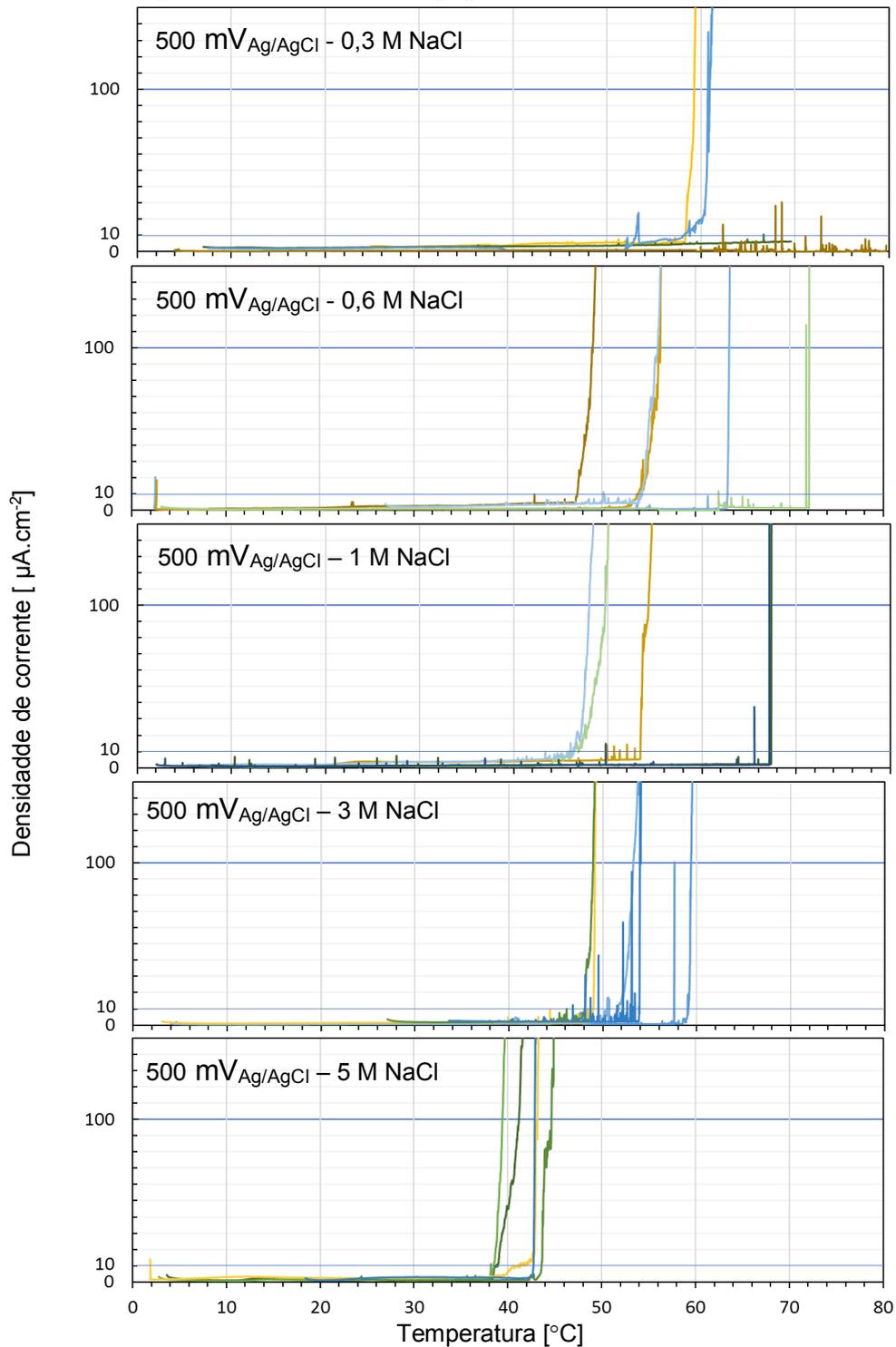


Fonte: Autor

Nota: Não houve aumento de corrente nos resultados indicados pelas setas, 80°C corresponde ao limite máximo do ensaio.

A Figura 52 mostra curvas de polarização potencioestáticas para a condição de ensaio a um potencial de $500 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, a concentrações de íons cloreto de 0,3, 0,6, 1, 3 e 5 M. Observa-se que há aumentos de correntes pontuais, sugerindo que houveram formações de pites instáveis que foram rapidamente repassivados, e esta condição é característica de CPT dependente de potencial e concentração de cloretos, conforme descrito por Arnvig e Bisgård (1996); os autores mostram que nesta condição é comum a dispersão dos resultados de CPT, situação reforçada pela afirmação de que pites estáveis podem ser a evolução de pites instáveis, sugerida por Laycock e colaboradores (1998).

Figura 52 Curvas de polarização potencioestáticas obtidas a um potencial de $500 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.

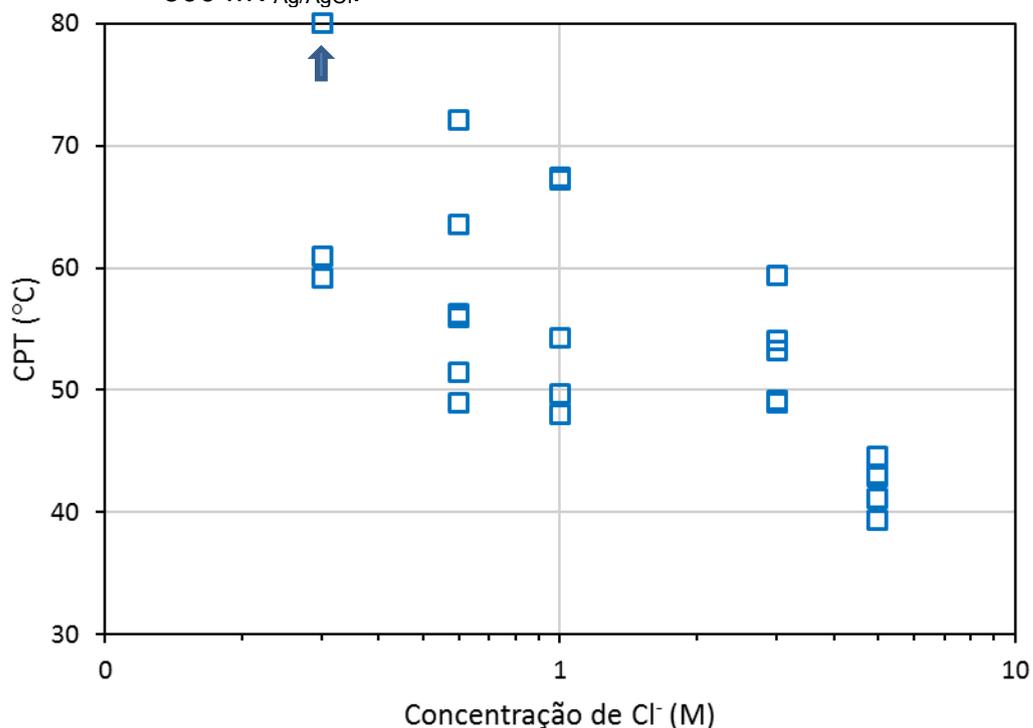


Fonte: Autor

A Figura 53 mostra os resultados de CPT em função da concentração de cloretos, evidenciando que a condição de potencial $500 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ não permite uma

reprodução precisa dos resultados de CPT para este DSS, justificado pela dispersão de até 20 °C entre os resultados para uma mesma condição. Os resultados a 500 mV_{Ag/AgCl}, contudo, apresentam a tendência de que ao aumentar a quantidade de cloretos, a CPT ocorre em valores menores, mas o potencial utilizado ou as concentrações de íons cloreto utilizadas neste potencial não são suficientes para tornar a CPT independentes do potencial ou da concentração de cloretos.

Figura 53 Resultados de CPT determinados a um potencial de 500 mV_{Ag/AgCl}.

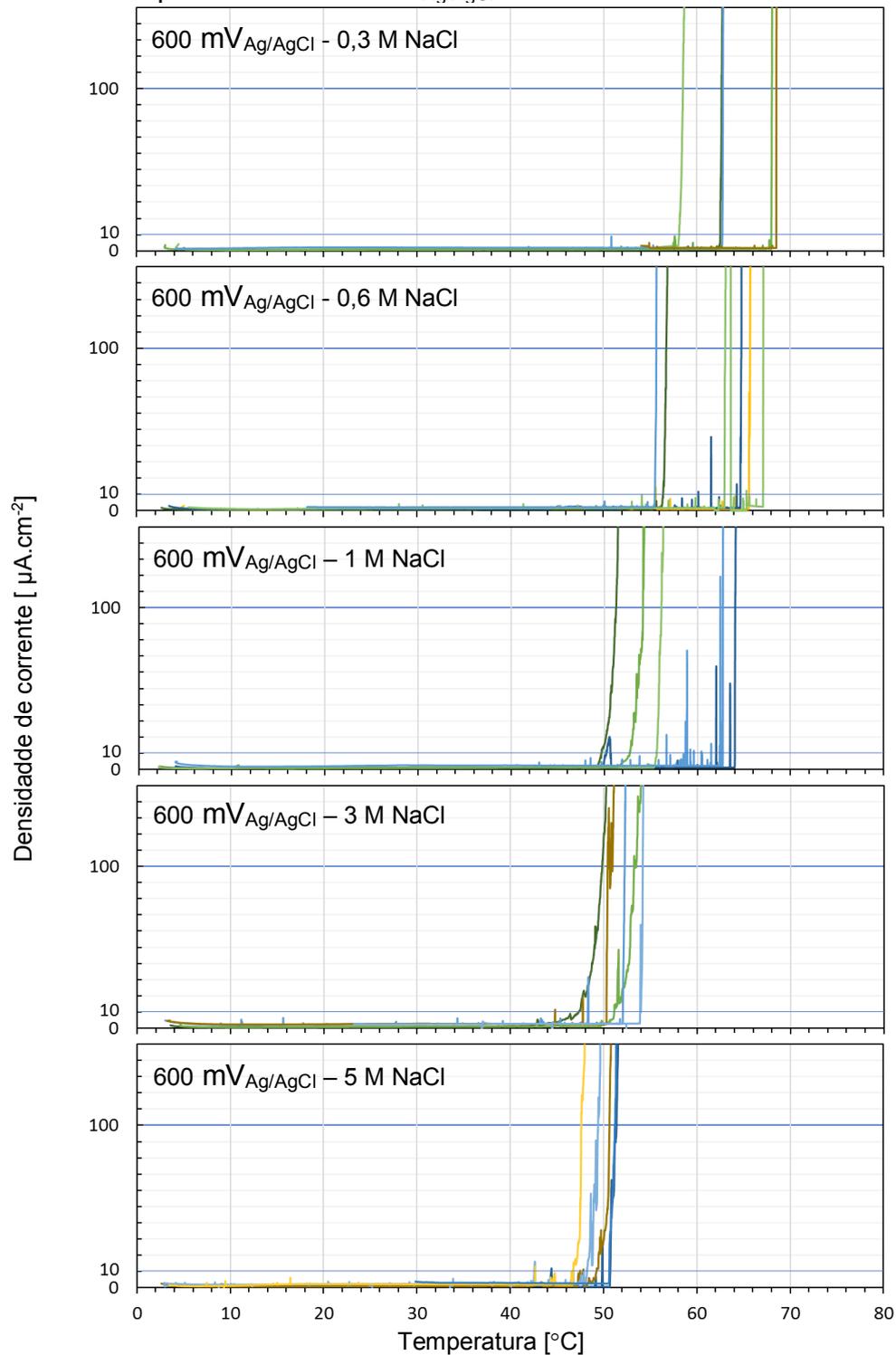


Fonte: Autor

Nota: Não houve aumento de corrente no resultado indicado pela seta, 80 °C corresponde ao limite máximo do ensaio.

As curvas de polarização potencioestática para determinação da CPT a um potencial de 600 mV_{Ag/AgCl} são mostradas na Figura 54. Em comparação com as curvas obtidas para o potencial de 500 mV_{Ag/AgCl}, nota-se que a um potencial de 600 mV_{Ag/AgCl} os resultados possuem menor dispersão, sendo que a concentrações acima de 3 M NaCl é possível obter resultados de CPT com menor dispersão entre si.

Figura 54 Curvas de polarização potencioestáticas obtidas a um potencial de $600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

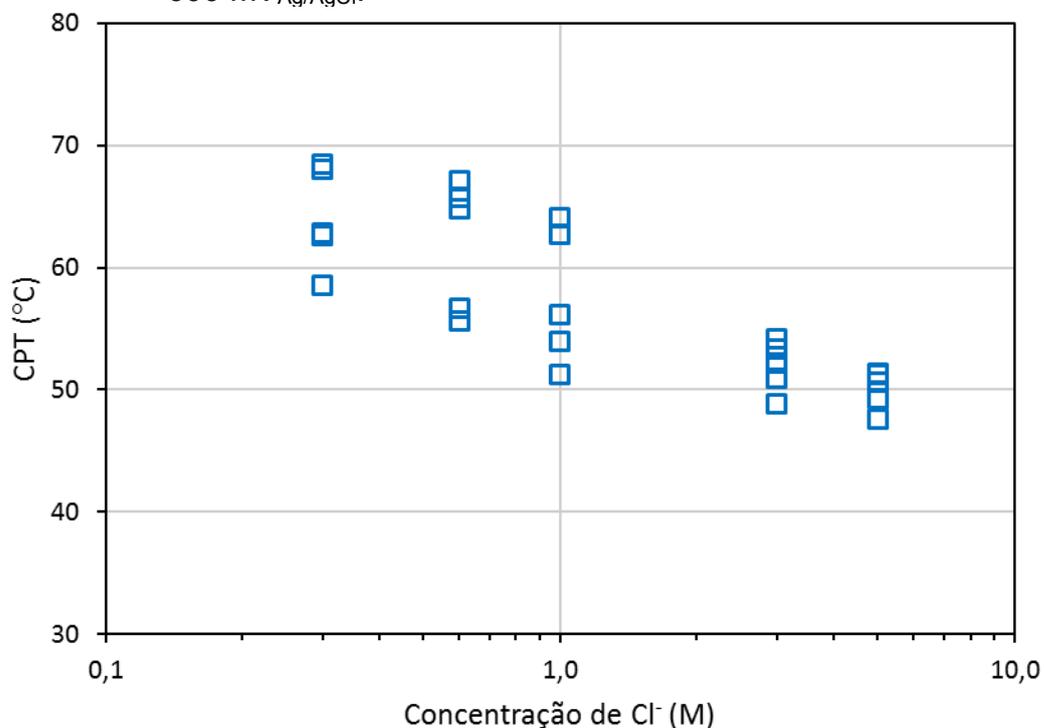


Fonte: Autor

Por meio do gráfico exibido na Figura 55 é possível visualizar que a melhor concentração de cloretos para a determinação da CPT através de polarização

potenciostática a $600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, é de 5 M de cloretos, porque nesta condição os resultados se ajustaram em torno de 50°C , onde há 5 pontos entre 48 e 51°C .

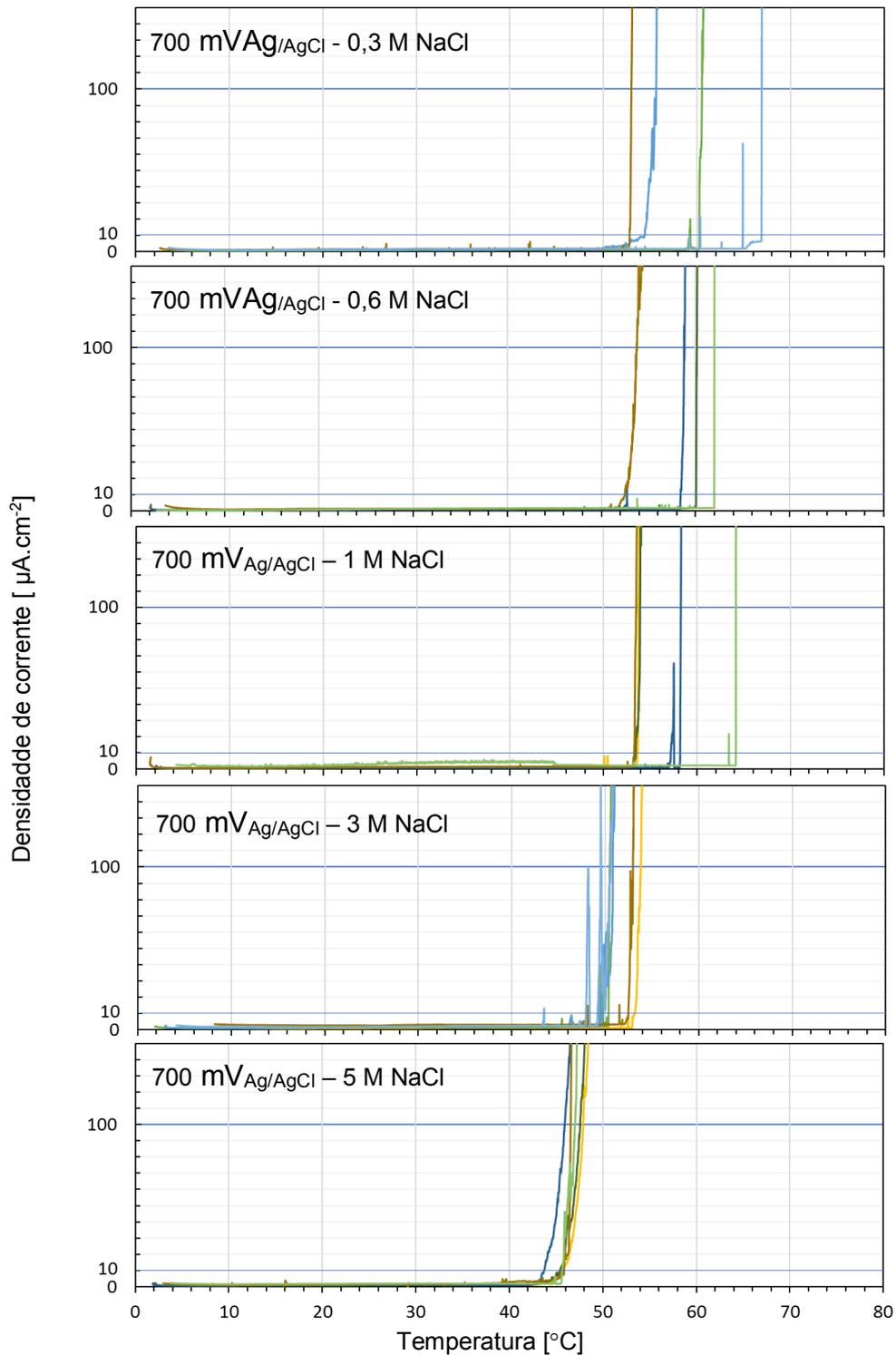
Figura 55 Resultados de CPT determinados a um potencial de $600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.



Fonte: Autor

As curvas de polarização potenciostática para determinação da CPT a um potencial de $700 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ são mostradas na Figura 56. Os resultados mostram mais uma vez menor dispersão (em torno de 5°C) a partir da concentração de 3 M NaCl, mas em 5 M NaCl são mais ajustados e próximos a 50°C .

Figura 56 Curvas de polarização potencioestáticas obtidas nas condições de 0,3, 0,6, 1, 3 e 5 M NaCl, 700 mV_{Ag/AgCl}, para um DSS UNS S31803

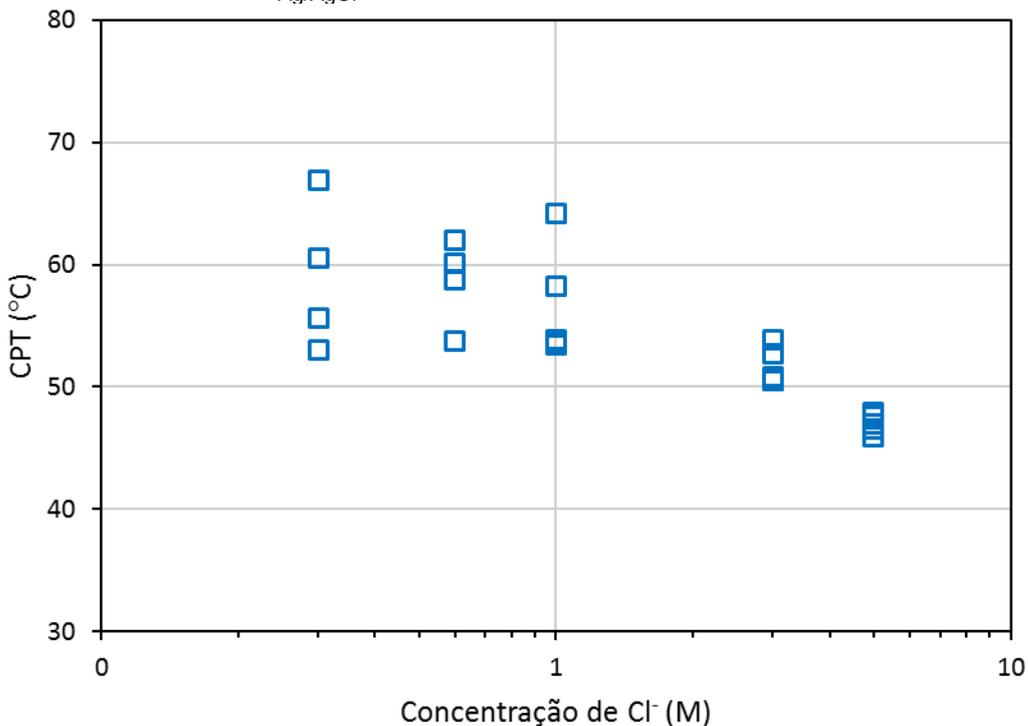


Fonte: Autor

Os resultados de CPT obtidos a um potencial de 700 mV_{Ag/AgCl} (Figura 57) possuem dispersão em torno de 15 $^{\circ}\text{C}$ para as concentrações de 0,3 a 1 M de NaCl,

enquanto os resultados obtidos a concentrações de cloreto mais altas (acima de 3 M NaCl) apresentaram melhor precisão (dispersão em torno de 5 °C) na determinação da CPT.

Figura 57 Resultados de CPT determinados a um potencial de 700 mV_{Ag/AgCl}.



Fonte: Autor

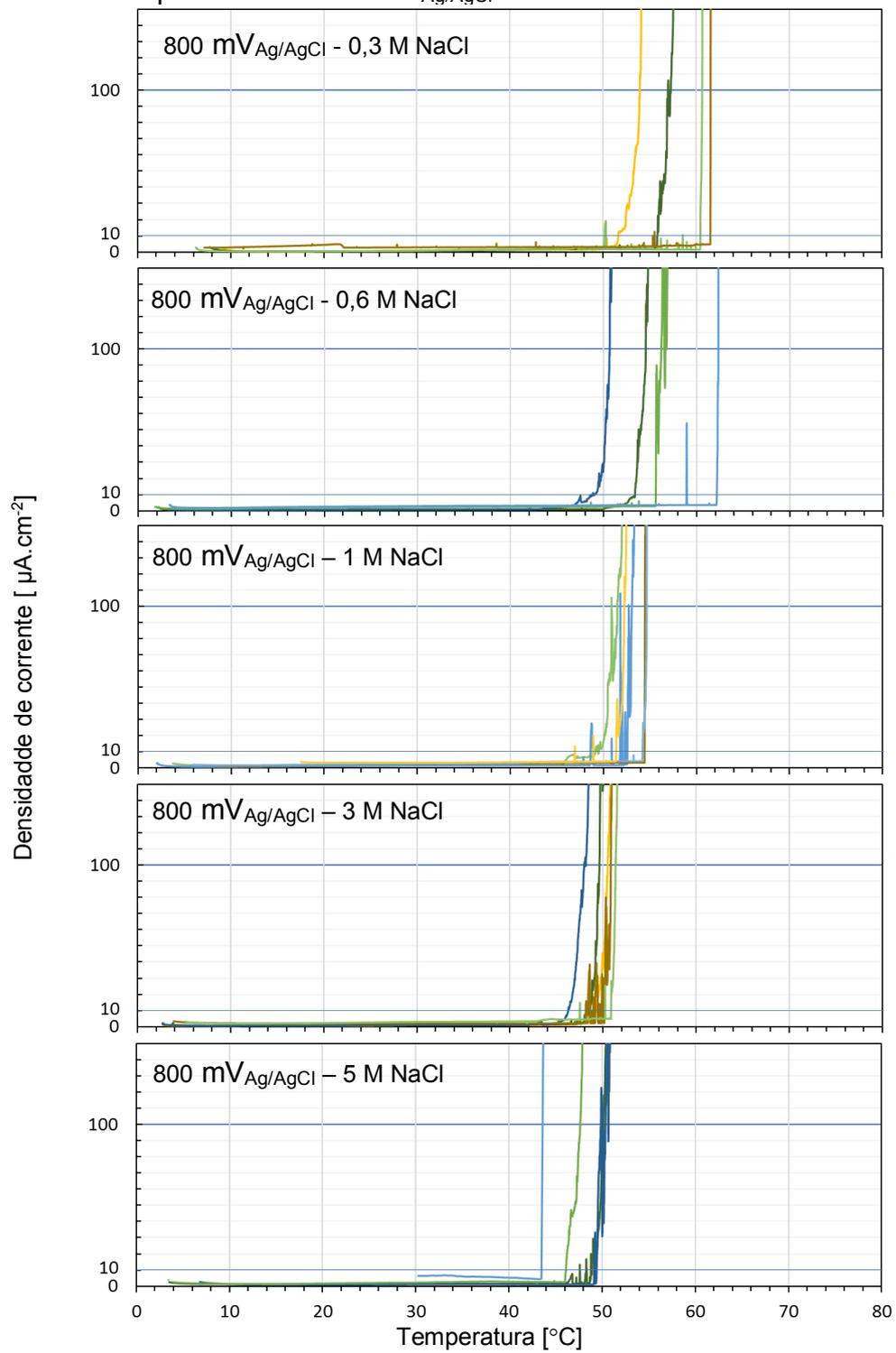
Este comportamento a 700 mV_{Ag/AgCl} retrata a condição descrita por Arnvig e Birgård (1996), de que a determinação da CPT independente do potencial (que traz resultados mais precisos) está relacionada à propagação e crescimento do pite estável e conseqüentemente à maiores concentrações de íons cloreto, já que a probabilidade de o pite se tornar estável é muito maior em ambientes com maior oferta de cloretos e o potencial eletroquímico não influenciaria nesta condição.

Os ensaios potencioestáticos na condição proposta pela norma ASTM G 150, no potencial de 700 mV_{Ag/AgCl} e concentração de cloretos de 1 M, não se mostrou ideal para a determinação da CPT independente de potencial e concentração de cloretos no aço UNS S31803 utilizado no presente trabalho, apesar desta condição ter sido testada pela norma para aços UNS S31600, UNS N08904 e UNS S31254 e também utilizada em diversos outros artigos, a citar (OVARFORT, 1989; ARNVIG; BISGÅRD, 1996; JAKOBSEN; MAAHN, 2001).

Com base nos resultados apresentados, ao utilizar o potencial de 700 mV_{Ag/AgCl} para determinação da CPT do aço UNS S31803 seria desejável utilizar concentrações de íons cloreto acima de 3 M para garantir melhor precisão.

A Figura 58 mostra curvas de polarização potencioestática obtidas para o DSS UNS S31803, a um potencial de 800 mV_{Ag/AgCl}. É possível observar que os resultados obtidos a um potencial de 800 mV_{Ag/AgCl} tem muito menor dispersão quando comparados aos resultados obtidos a potenciais menores.

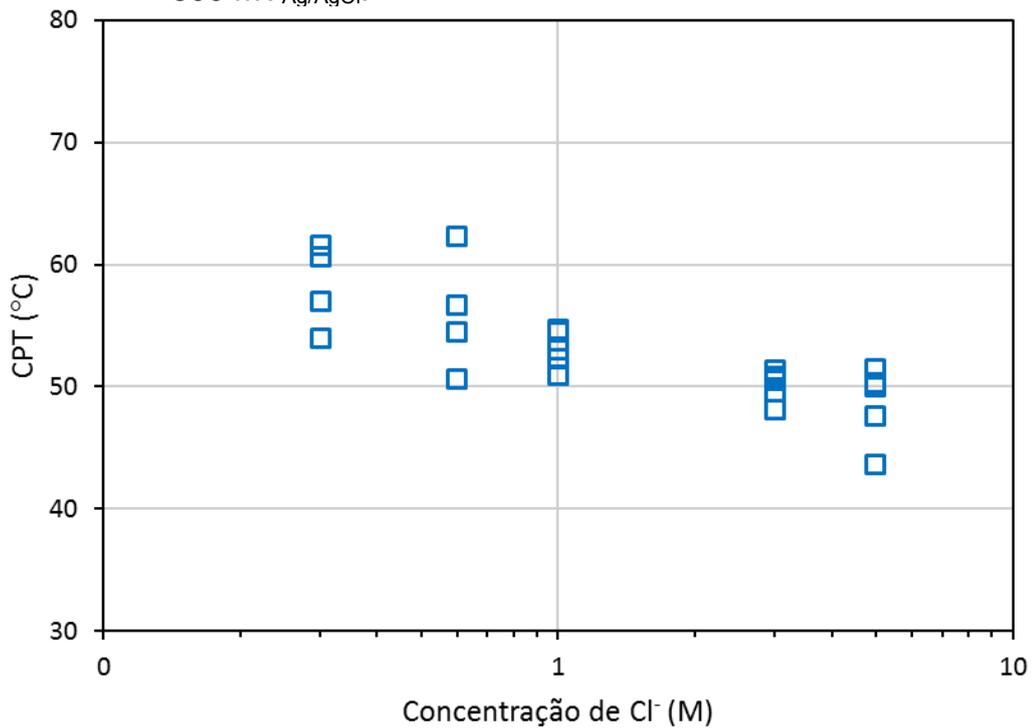
Figura 58 Curvas de polarização potenciostáticas obtidas no potencial de $800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.



Fonte: Autor

Corroborando a afirmação anterior, nota-se as menores dispersões nos resultados de CPT para o potencial de $800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ se comparados com os ensaios anteriores, e concentrações de íons cloreto superiores a apenas 1 M já são suficientes para a determinação de CPT independente do potencial e da concentração de cloretos na solução, conforme pode ser conferido na Figura 59.

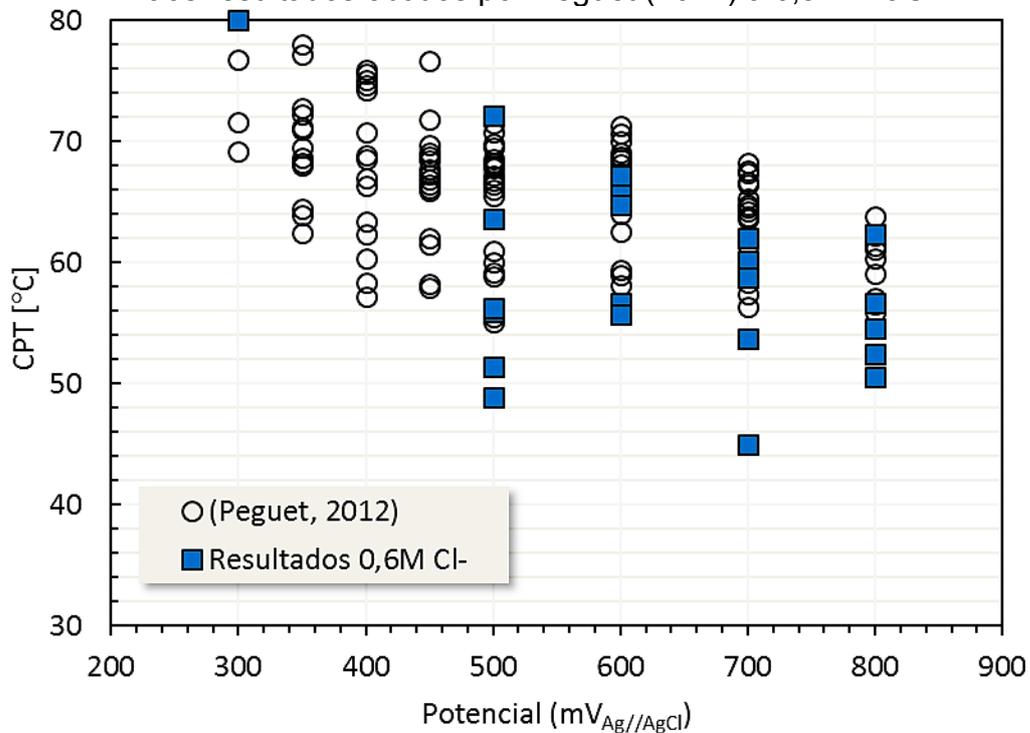
Figura 59 Resultados de CPT determinados a um potencial de $800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.



Fonte: Autor

A Figura 60 mostra os resultados de resultados de CPT para o aço UNS S31803, obtidos através de polarização potencioestática, a diferentes potenciais em solução $0,6 \text{ M NaCl}$, plotados juntamente com os resultados obtidos por Peguet (2012), a $0,5 \text{ M}$, previamente apresentados na Figura 11. Nota-se que os resultados obtidos são muito próximos aos resultados apresentados pela literatura e desta maneira, o método utilizado para o presente trabalho é validado e comparável à literatura consultada.

Figura 60 Resultados de CPT para o DSS UNS S31803 em função do potencial aplicado a concentração de 0,6 M NaCl, comparado aos resultados obtidos por Peguet (2012) a 0,5 M NaCl.



Fonte: Autor

O conjunto de resultados para a CPT do DSS UNS S31803, é apresentado na Figura 61. A influência da concentração de cloretos na determinação da CPT é evidenciada na Figura 61-a, que permite observar que maiores concentrações de íons cloreto na solução conduzem a resultados mais ajustados, com menor dispersão entre si, enquanto os resultados obtidos por meio de soluções com baixas concentrações de cloreto apresentam elevada dispersão.

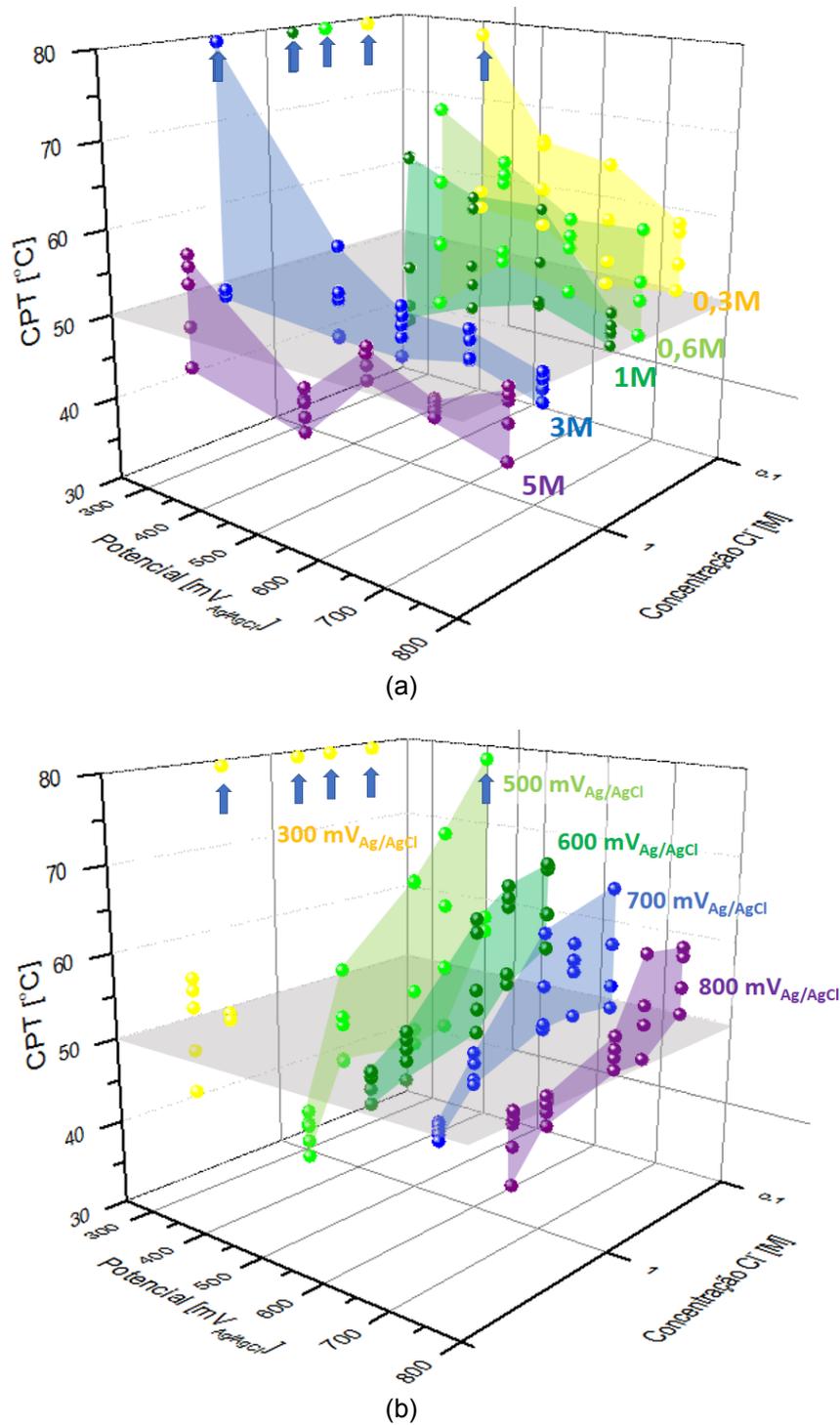
Da mesma forma, a influência do potencial na determinação da CPT é destacada na Figura 61-b, onde observa-se a tendência de diminuir a dispersão da CPT com o aumento do potencial.

As CPTs mínimas obtidas a cada condição variaram entre 40 e 60 °C, enquanto as máximas variaram entre 45 e acima de 80 °C. Ao traçar linhas nas CPTs máximas e nas CPTs mínimas, a cada potencial de ensaio, é possível perceber que conforme a concentração de cloretos aumenta, a CPT decresce, tendendo a 50 °C.

Este comportamento assemelha-se ao observado nos ensaios de polarização potenciodinâmica, onde um aumento da concentração de cloretos diminui os

resultados de E_b e E_{rev} (Figura 45 e Figura 42). Provavelmente este comportamento está ocorrendo devido a maior quantidade de cloretos disponível, aumentando as chances de degradação da camada passiva por cloretos, que ficou evidente com os resultados da Figura 44, que mostrou que a densidade de corrente anódica a $1100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ dependia não só da evolução de oxigênio (comum a todos os eletrodos, de mesma área exposta), mas também da possibilidade de maior dissolução anódica do eletrodo de trabalho, causada pelo enfraquecimento da película passiva devido a maior concentração de cloretos, conforme descrito pelos trabalhos de Abd el Meguid e Abd el Latif (2007) e Dong e colaboradores (2011).

Figura 61 Resultados de CPT para o DSS UNS S31803 em função do potencial aplicado a diferentes concentrações de NaCl.



Fonte: Autor

Nota: Os planos evidenciam (a) os resultados obtidos em cada concentração de de íons cloreto (b) os resultados obtidos a cada potencial aplicado.

Os resultados de CPT apresentados comportam-se de maneira semelhante ao descrito por Bernhardson e colaboradores (1980), de que quanto menor a agressividade do ensaio (principalmente em termos de concentração de cloretos), maior a sensibilidade e dependência da CPT em função dos potenciais e concentrações de íons cloreto.

Desta forma, foi observado que os resultados obtidos nas condições de ensaio menos agressivas em termos de potencial e concentrações de íons cloreto, são condições de CPT consideradas dependentes do potencial e concentração de cloretos, ou seja, ao aumentar a concentração de cloretos e o potencial, ocorre um decréscimo nos resultados de CPT.

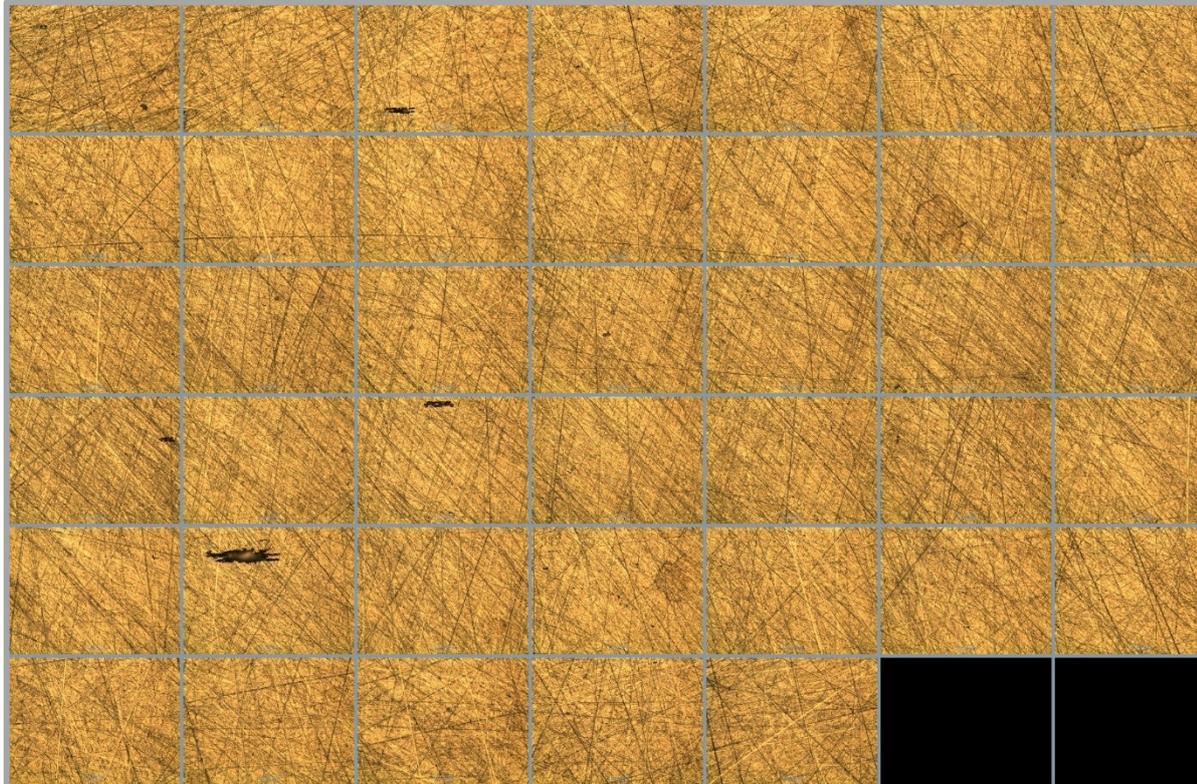
Uma observação importante é que, conforme descrito nos trabalhos de Arnvig e Bisgard (1996), Jakobsen e Maahn (2001) e Sun e colaboradores (2017), o potencial eletroquímico que favoreceu a obtenção da CPT independente da concentração de cloretos e potencial eletroquímico aplicado para o DSS UNS S31803 foi o potencial logo abaixo do potencial E_b , encontrado através das curvas de polarização potenciodinâmica a temperatura ambiente.

As condições mais agressivas de ensaio, definidas por maiores concentrações de íons cloreto e potenciais aplicados mais altos, tenderam a definir o processo de nucleação e crescimento de pites estável, caracterizando-a como CPT independente do potencial e concentração de cloretos. Estes resultados de CPT que podem ser considerados independentes de potencial e concentração de cloretos tendem a 50 °C, com uma dispersão de aproximadamente 5 °C.

5.4 Avaliação dos pites metaestáveis

A sequência de imagens para caracterização dos pites metaestáveis foi adquirida para cada condição de ensaio para determinação de CPT. Os pites metaestáveis foram caracterizados quanto ao diâmetro de Feret entre 20 e 30 μm . O critério para determinar o diâmetro máximo dos pites a ser medido baseou-se no trabalho publicado por Moayed e colaboradores (2003), em que o tamanho máximo de pites metaestáveis é de 30 μm . O diâmetro mínimo a ser medido foi estabelecido após um estudo dos dados obtidos, a fim de eliminar o ruído (dados que não correspondiam a pites). A Figura 62 traz exemplo de uma sequência de imagens utilizada para a caracterização dos pites menores.

Figura 62 Exemplos de imagens adquiridas com objetiva de 20x, para contagem de pites metaestáveis (entre 20 e 30 μ m), condição de ensaio a 600 mV_{Ag/AgCl}, 5 M NaCl.

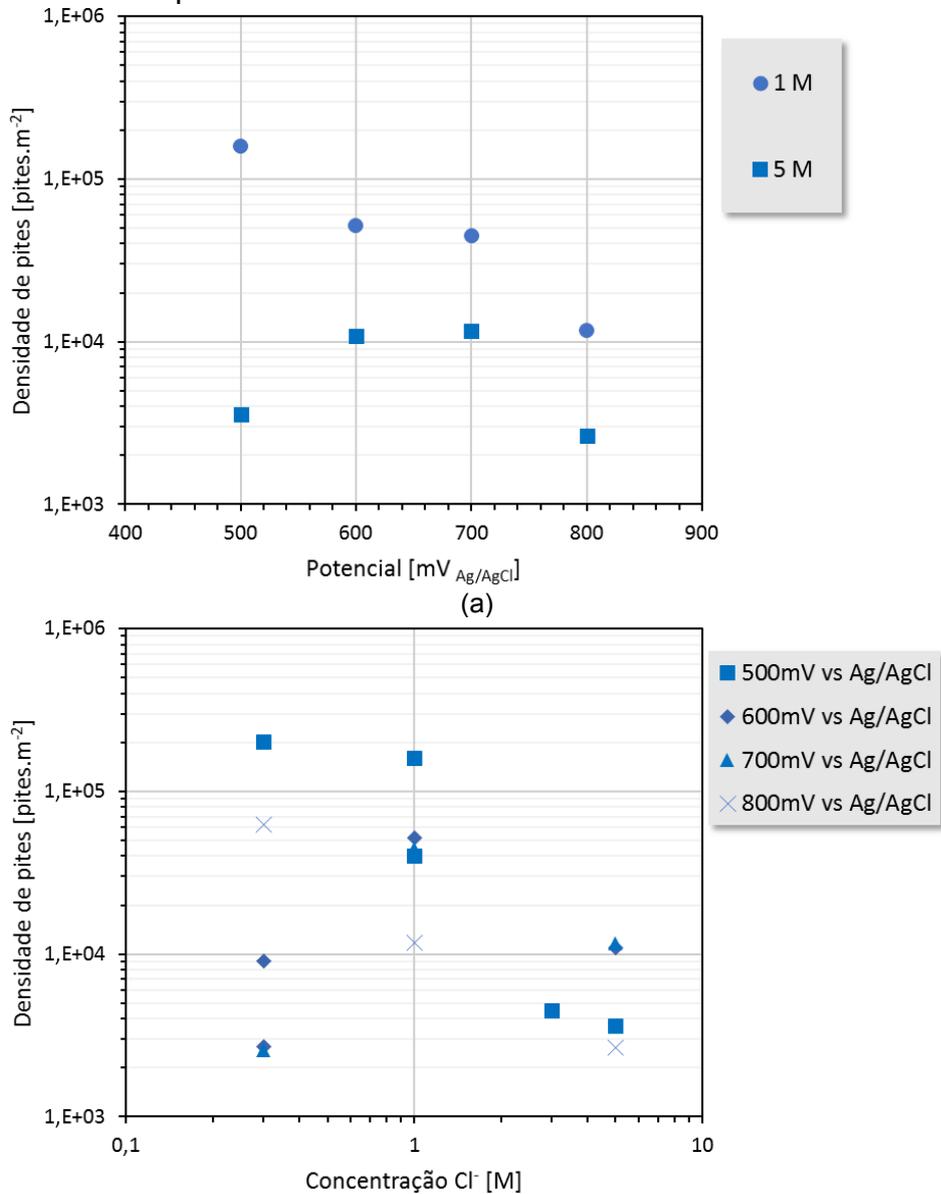


Fonte: Autor

Após medir e contar a população de pites compreendida dentro da faixa com diâmetro de Feret entre 20 e 30 μ m, estes dados foram plotados em função das variáveis de ensaio concentração e potencial, conforme mostrado na Figura 63.

A Figura 63-a mostra que a concentrações de íons cloreto de 1 M são encontrados mais pites metaestáveis do que a 5 M, também é possível observar que acontece uma diminuição na densidade de pites metaestáveis com o aumento do potencial aplicado. A Figura 63-b mostra que o aumento do potencial de ensaio conduz à menor quantidade de pites metaestáveis. Desta forma, nota-se que ao aumentar a severidade do ensaio, o número de pites pequenos diminui consideravelmente e conforme descrito por Laycock e colaboradores (1998), a CPT independente do potencial e concentração de cloretos tende a acontecer a condições em que se formam menos pites metaestáveis.

Figura 63 Resultados de densidade de pites metaestáveis em função da concentração de íons cloreto e do potencial aplicado.



Fonte: Autor

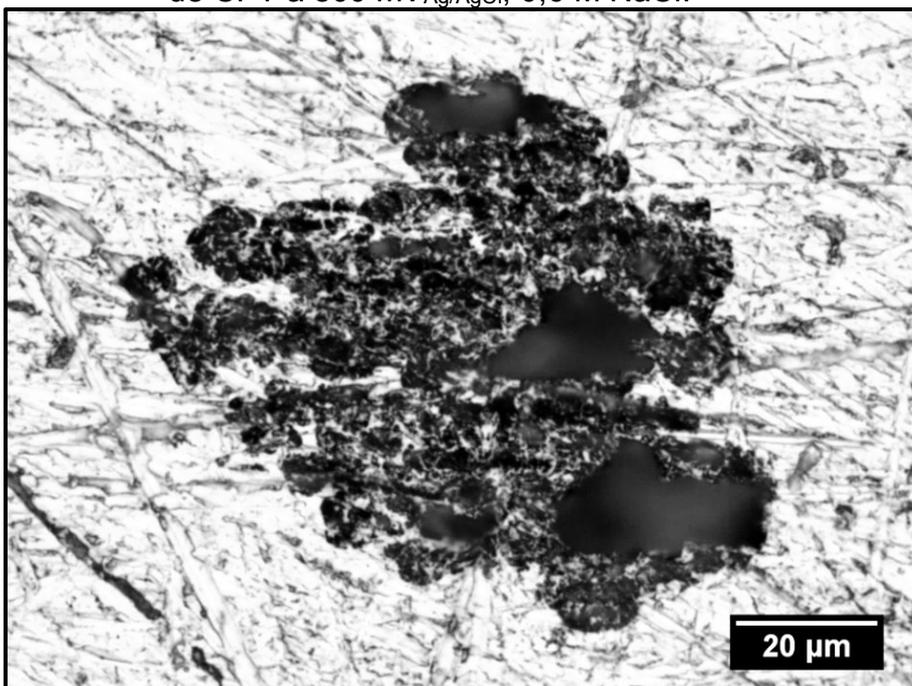
Notas: Pites com diâmetro de Feret medindo entre 20 e 30µm.

5.5 Avaliação dos pites estáveis

Os pites que caracterizam a CPT são pites considerados estáveis, desta forma, os pites estáveis formados a cada condição de CPT foram caracterizados através de microscopia. Foram considerados pites estáveis os maiores pites formados sobre a superfície do eletrodo de trabalho, que, de acordo com os trabalhos consultados, como o do Moayed e colaboradores, medem em torno de 100 μm .

Através da observação da superfície dos eletrodos de trabalho ao microscópio óptico após os ensaios para a determinação da CPT por meio de ensaios potencioestáticos, notou-se os pites estáveis possuem morfologia rendilhada, conforme mostrado na Figura 64, com tamanho (diâmetro de Feret) em torno de 100 μm , e para cada amostra são encontrados até 3 pites estáveis.

Figura 64 Pite estável formado após ensaio para determinação de CPT a 800 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, 0,6 M NaCl.

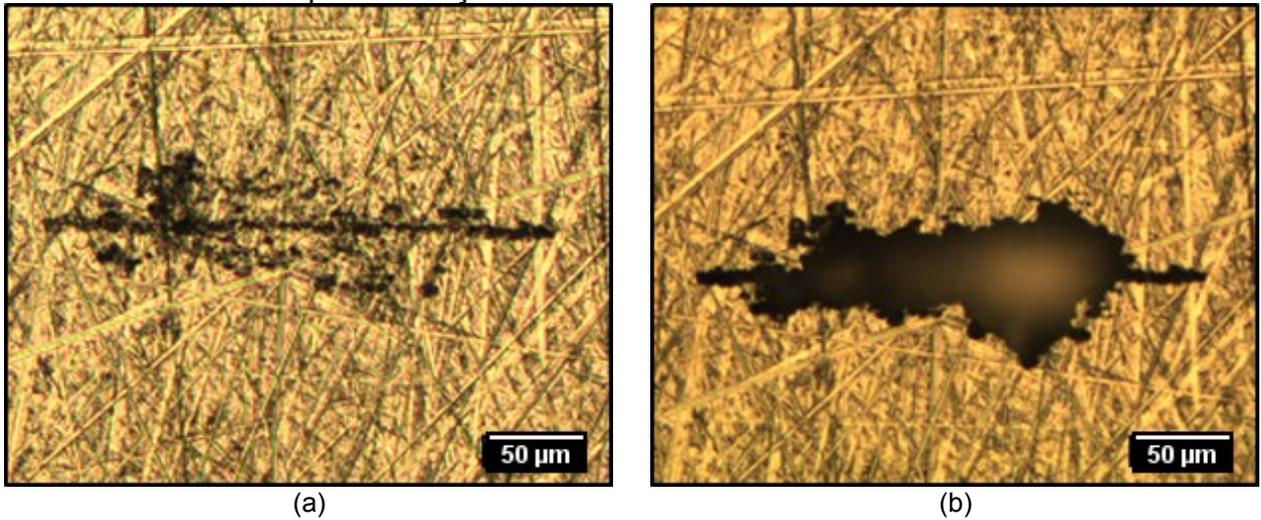


Fonte: Autor

Notas: Equipamento Microscópio óptico Olympus BX 60.

A cobertura rendilhada é caracterizada como uma película muito fina, que cobre toda a abertura (boca) do pite, conforme pode ser visto na Figura 65, esta estrutura é muito frágil e pode ser facilmente removida após lavar a amostra no ultrassom.

Figura 65 Pite formado sobre a superfície (a) antes e (b) após lavar a amostra em ultrassom para remoção da cobertura rendilhada.



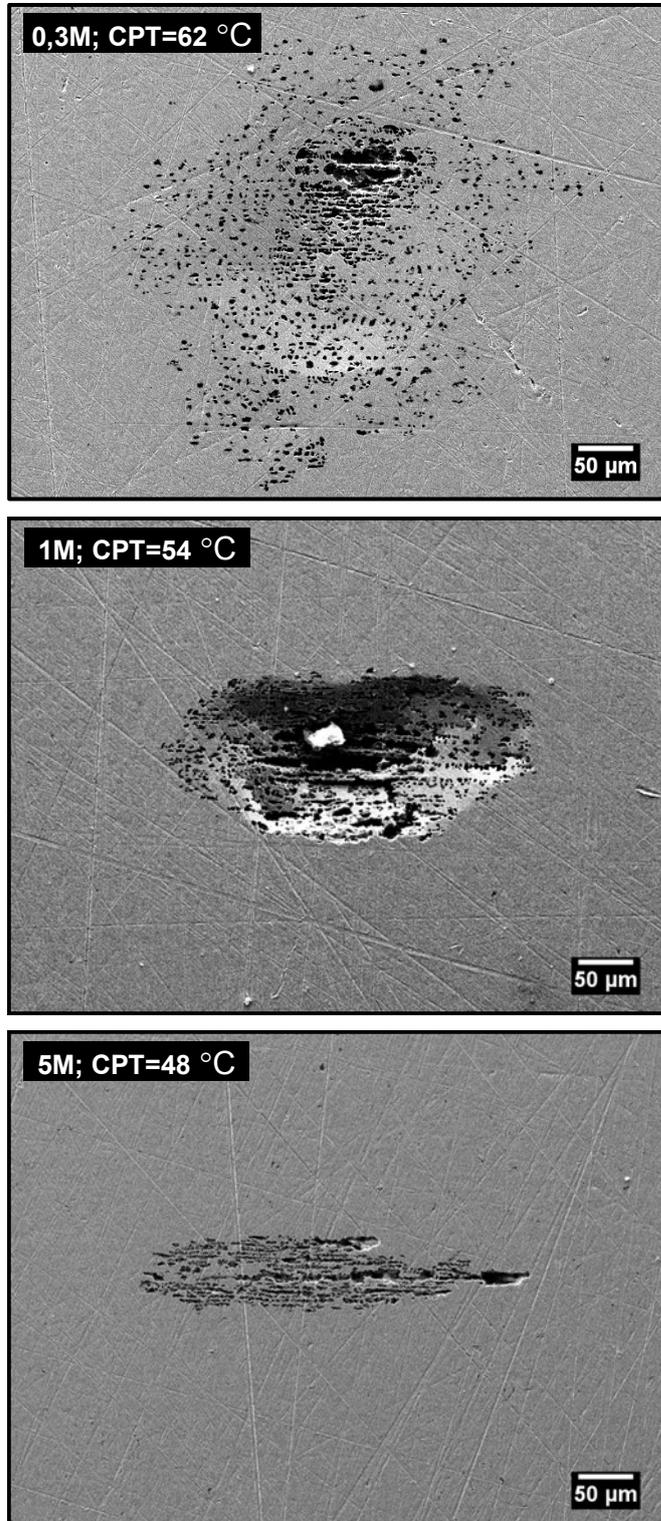
Fonte: Autor

Notas: Equipamento Microscópio óptico Olympus BX 60.

Conforme descrito por Meguid e colaboradores (1998) e Dong e colaboradores (2011), a CPT é a temperatura em que ocorre o crescimento estável de pelo menos 1 pite, e portanto não foram observados crescimento de pites estáveis nas condições em que não foi possível determinar a CPT, como por exemplo, a 300 mV e 1 M NaCl foram observados apenas pites pequenos de até 30 μm .

Através das micrografias de MEV expostas na Figura 66, é possível afirmar que os pites estáveis formados na CPT através de polarização potencioestática a concentrações de íons cloreto mais baixas são maiores do que os formados a altas concentrações de íons cloreto. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que os pites formados em baixas concentrações de íons cloreto se formam a temperaturas maiores do que os pites formados em concentrações maiores de cloretos e a temperatura de formação do pite exerce influência significativa na sua formação, conforme descrito por Dong e colaboradores (2011) e mostrado na Figura 20.

Figura 66 Pites estáveis formados após ensaios para determinação de CPT a $800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, a diferentes concentrações de íons cloreto.



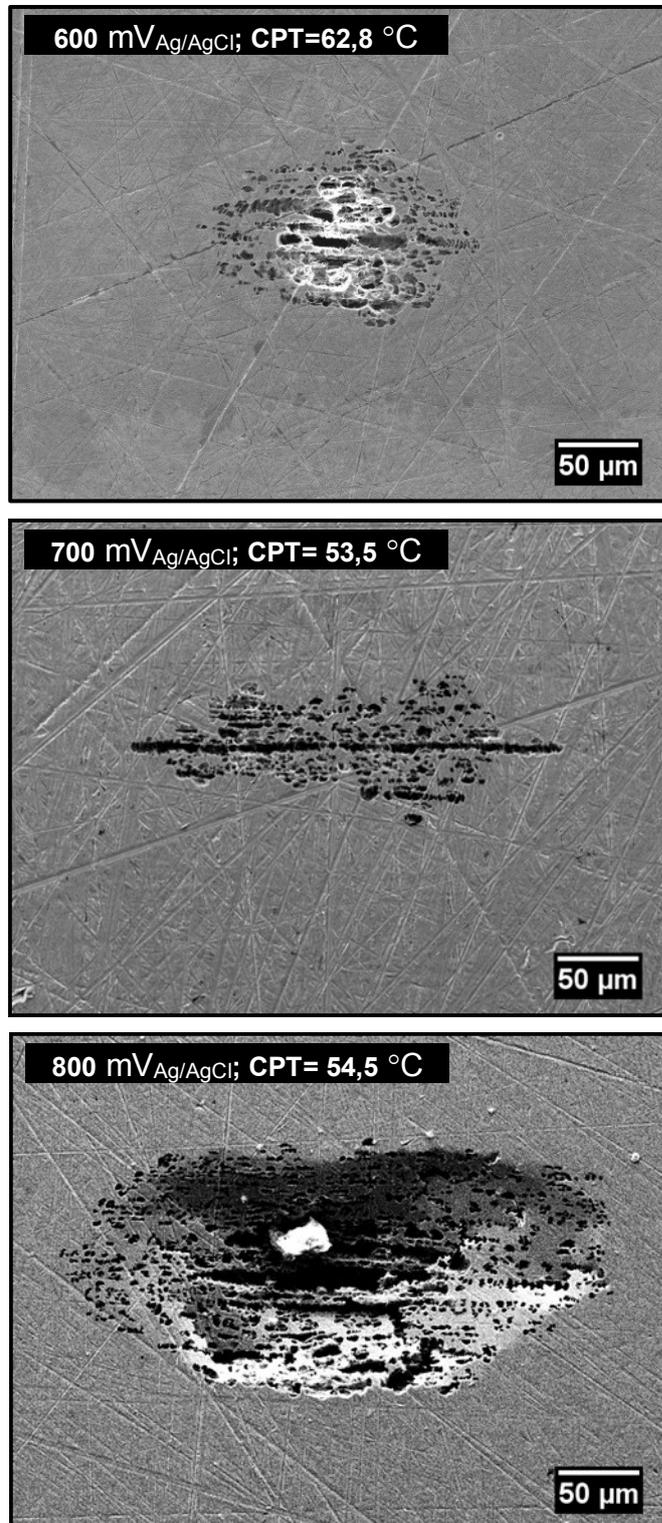
Fonte: Autor

Nota: MEV FEI Quanta 250/ ES/ 20kV/ DT:8 mm

Apesar de Dong e colaboradores (2011) descreverem que a cobertura rendilhada tende a se dissolver a altas concentrações de cloreto, os resultados obtidos nesta dissertação não reproduzem este comportamento. Não foram observados pites estáveis sem a cobertura rendilhada, mesmo em condições mais severas de cloretos e potencial aplicado.

Porém, conforme descrito no trabalho de Tian e colaboradores (2015) ao aumentar o potencial de ensaio, o tamanho da cavidade sob a película de padrão rendilhado (tamanho e profundidade) cresce e o vazio sob a película aumenta. Acredita-se que este comportamento faz com que a cobertura rendilhada, que é muito frágil, não possa se sustentar e se desprenda, no caso dos pites grandes, conforme apresentado nas imagens da Figura 67.

Figura 67 Pites estáveis formados após ensaios para determinação de CPT a diferentes potenciais e 1 M NaCl.

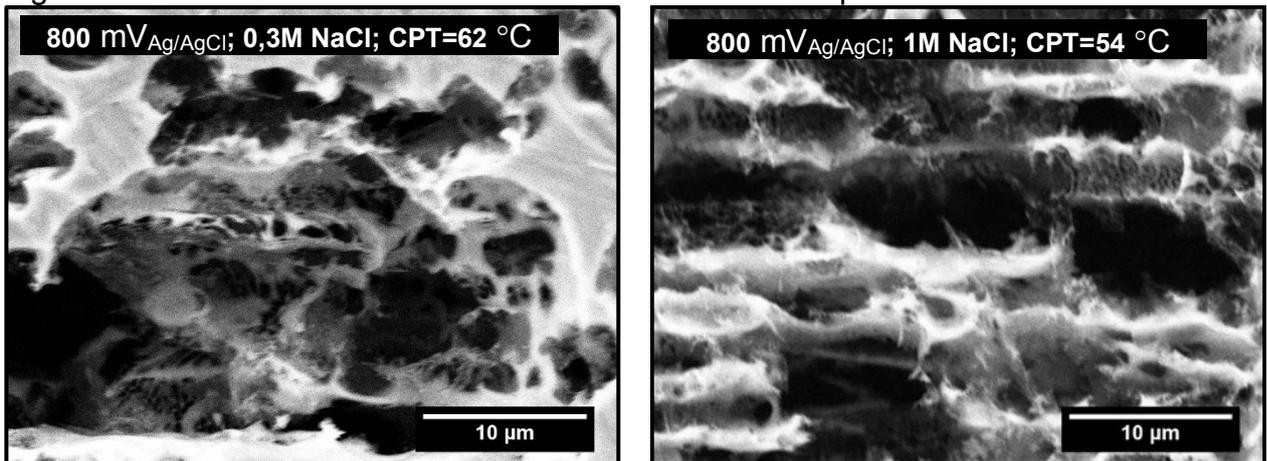


Fonte: Autor

Nota: MEV FEI Quanta 250/ ES/ 20kV/ DT:8 mm

Abaixo da cobertura rendilhada, o pite cresce corroendo fases e estruturas preferencialmente, formando, a princípio, uma estrutura alveolar. Estes alvéolos são maiores em condições mais severas de ensaio (maiores temperatura e potencial), e a Figura 68 exemplifica este comportamento, onde são visualizados grandes alvéolos interconectados para a condição de maior CPT (0,3 M NaCl) e alvéolos menores para a condição de menor CPT.

Figura 68 Cavidades formadas durante o crescimento do pite.



Fonte: Autor

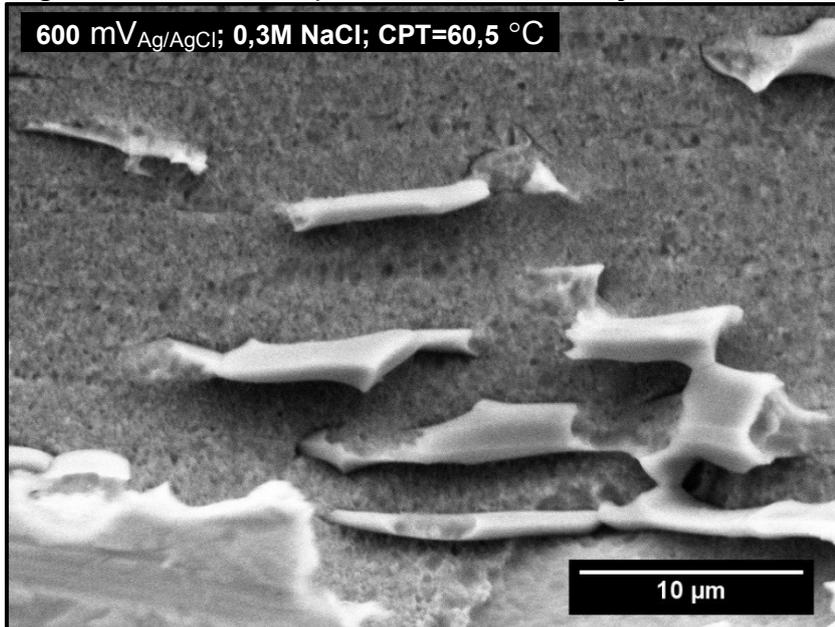
Nota: MEV FEI Quanta 250/ ES/ 20kV/ DT:8 mm

Após lavar as amostras no ultrassom em acetona durante 5 minutos, foi possível remover a cobertura rendilhada e observar e caracterizar o pite aberto.

Através de microscopia eletrônica de varredura é possível observar que para concentrações baixas de cloretos o fundo do pite apresenta-se rugoso, o pite em soluções de baixa concentração de cloretos pode ser formado por galerias abaixo da superfície rendilhada, como registrado na Figura 68, e quando é limpo por ultrassom, estas finas paredes das galerias formadas dentro do pite se quebram formando a superfície rugosa como mostrada na Figura 69.

Entretanto os pites formados a concentrações cloretos acima de 1 M possuem superfície interna lisa, com aparência polida e com a revelação da microestrutura, é possível visualizar as fases no fundo do pite, como na Figura 70, sugerindo que as fases austenita e ferrita podem ter sofrido ataque preferencial.

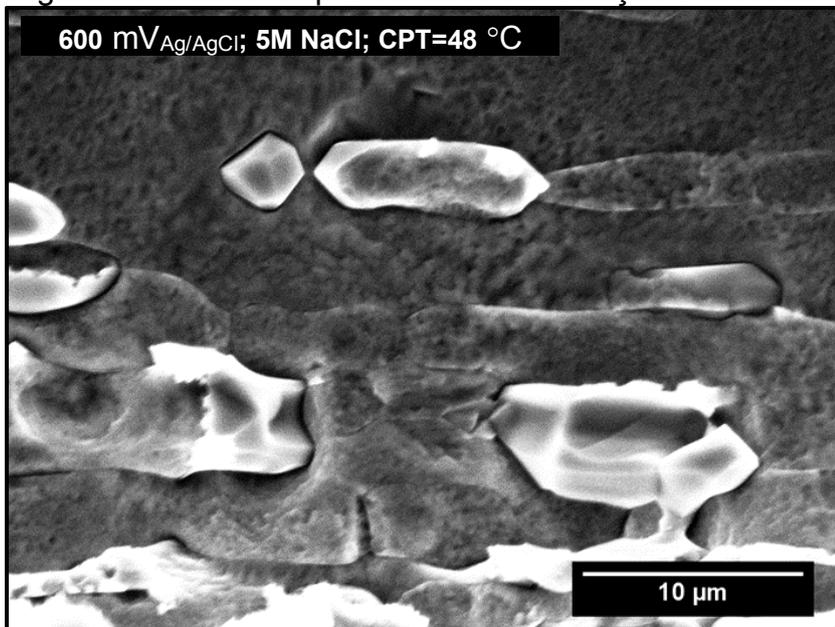
Figura 69 Fundo do pite formado em solução 0,3 M NaCl.



Fonte: Autor

Nota: MEV FEI Quanta 250/ ES/ 20kV/ DT:8 mm

Figura 70 Fundo do pite formado em solução 5 M NaCl.

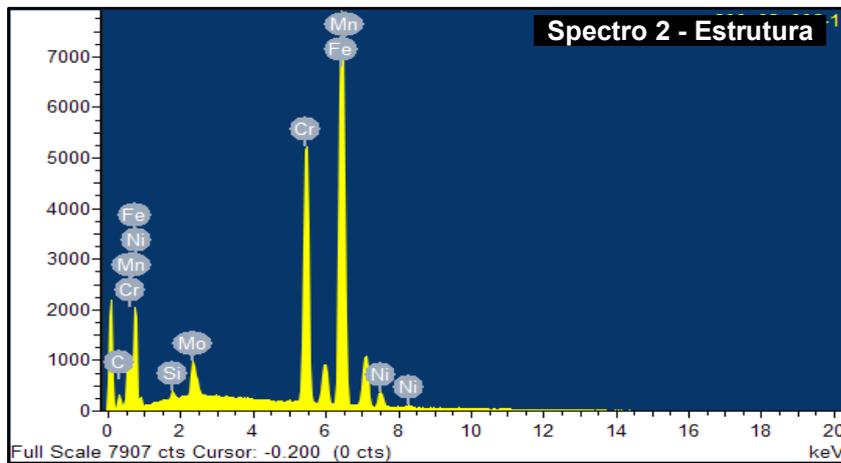
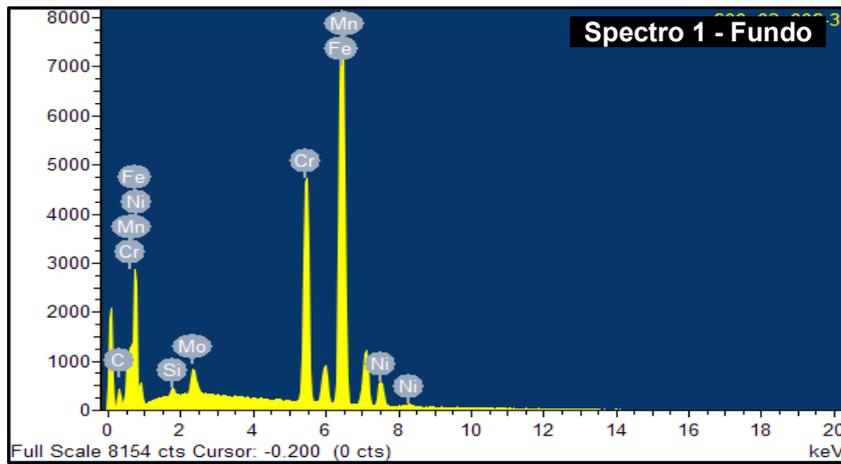
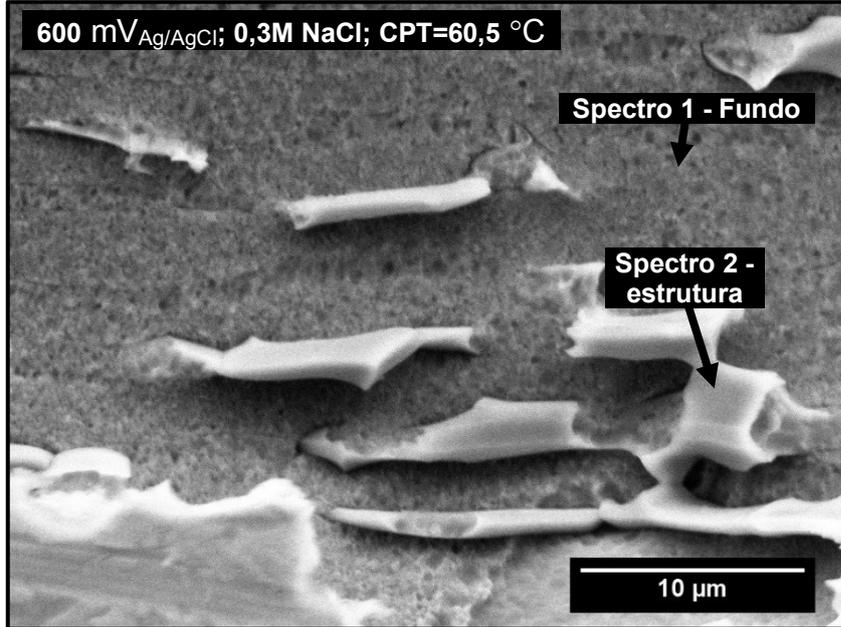


Fonte: Autor

Nota: MEV FEI Quanta 250/ ES/ 20kV/ DT:8 mm

Foram feitas microanálises em espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS) da estrutura em destaque e do fundo do pite, estas regiões escolhidas foram as regiões de maior sinal e menor sombra de sinal possível.

Figura 71 Análise em EDS das estruturas ao fundo do pite.



Fonte: Autor

Nota: MEV FEI Quanta 250/ ES/ 20kV/ DT:8 mm

Embora os dois resultados de EDS mostrados na Figura 71 pareçam semelhantes, as análises quantitativas (utilizadas para efeitos de comparação entre as regiões) destes dois pontos mostram que há diferenças entre as fases no que diz respeito ao níquel, cromo e molibdênio presentes em cada uma das regiões, levantando suspeitas de que a corrosão por pite esteja ocorrendo em fases preferenciais.

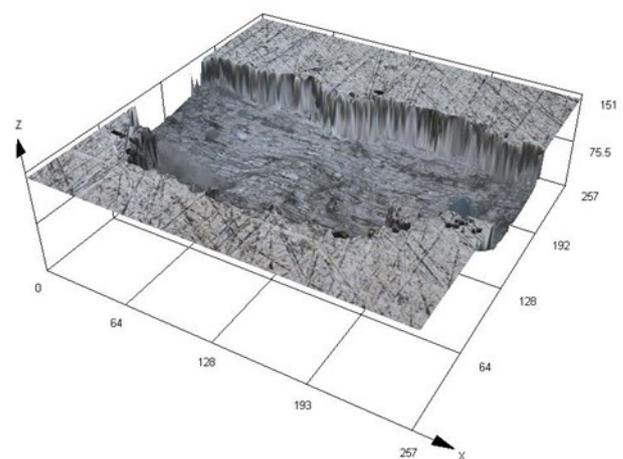
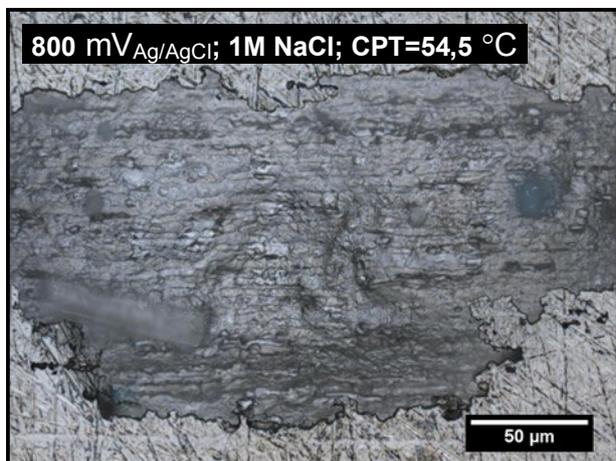
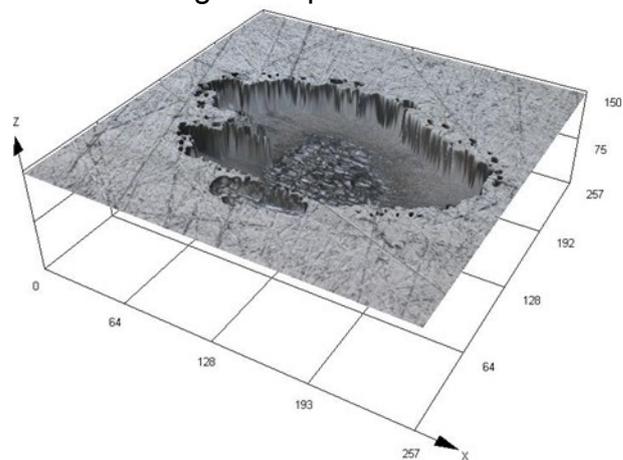
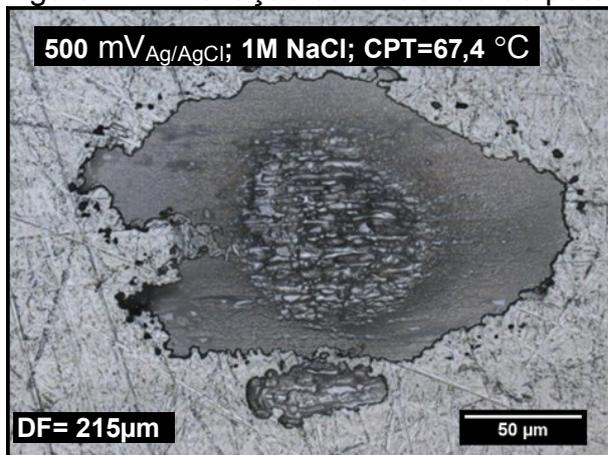
Tabela 3 EDS quantitativo para comparação entre duas regiões de interesse, mostradas na Figura 71.

	Cr	Ni	Mo	Mn	Si
Spectro 1 – “Fundo”	26,38	3,63	0,9	2,39	0,15
Spectro 2 – “Estrutura”	30,23	2,23	1,63	2,82	0,37

Os pites sem a cobertura rendilhada foram avaliados ao microscópio confocal óptico a fim de observar a morfologia dos pites formados (diâmetro e profundidade) em função da concentração de cloretos e do potencial aplicado durante os ensaios para determinação da CPT. O conjunto de dados obtidos a partir das medidas dos pites não permitiu inferir a respeito do comportamento dos dados como conjunto, pois o conjunto de dados avaliados é pequeno para estabelecer uma tendência.

A Figura 72 mostra que o potencial aplicado durante o ensaio de polarização potencioestática para determinação da CPT, exerce importante influência no tamanho do pite formado, sendo que quanto maior o potencial aplicado, maior o tamanho do pite estável formado.

Figura 72 Avaliação da influência do potencial na morfologia dos pites.



Fonte: Autor

Nota: Equipamento utilizado: Microscópio Confocal a laser LEXT OLS 4100.

6 CONCLUSÕES

Em atendimento aos objetivos do trabalho, foi possível concluir que o potencial aplicado e a concentração de íons cloreto exercem importante influência na determinação da temperatura crítica de pite (CPT) em aços inoxidáveis dúplex (DSS) por meio da técnica de polarização potencioestática.

Nesta linha de estudo, conclui-se que os resultados obtidos nas condições de ensaio menos severas não permitiram a definição da CPT para o material em estudo devido à dispersão de até 20 °C entre os resultados. No entanto, os resultados de CPT obtidos nas condições de ensaio 600 mV_{Ag/AgCl} (5 M NaCl), 700 mV_{Ag/AgCl} (3 e 5 M NaCl) e 800 mV_{Ag/AgCl} (1 e 5 M NaCl) conduziram à menor dispersão e podem ser considerados independentes de potencial e concentração de cloretos

Pode se afirmar que a CPT independente de concentração de cloretos ou do potencial eletroquímico para o DSS UNS S31803 ocorreu em torno de 50 °C (com dispersão de até 5 °C).

Em seguida estão destacadas, com mais detalhes, as conclusões que puderam ser obtidas com o trabalho realizado:

- Maiores concentrações de íons cloreto conduzem a maiores valores de densidade de corrente a um potencial de 1100 mV_{Ag/AgCl} nas curvas potenciodinâmicas. Consequentemente, um aumento de cloretos na solução, aumenta a agressividade da solução.
- A curva do potencial de avanço de corrente (E_b) em função do logaritmo da concentração de cloretos na solução eletroquímica apresenta uma tendência típica de aços inoxidáveis sofrendo corrosão por pite.
- A condição de ensaio de polarização potencioestático a uma potencial de 700 mV_{Ag/AgCl}, e concentração de cloretos de 1 M, proposta pela norma ASTM G 150, não se mostrou ideal para a determinação da CPT independente de potencial e concentração de cloretos no aço UNS S31803. Para obter resultados precisos de CPT no DSS UNS S31803 utilizando o potencial de 700 mV_{Ag/AgCl} seria desejável utilizar concentrações de íons cloreto superiores a 3 M.
- Ficou evidente que os resultados da densidade de corrente anódica a 1100 mV_{Ag/AgCl} dependiam não só da evolução de oxigênio (comum a todos

os eletrodos, de mesma área exposta), mas também da possibilidade de maior dissolução anódica do eletrodo de trabalho, causada pelo enfraquecimento da película passiva devido a maior concentração de cloretos.

- Nota-se que os resultados de CPT para o DSS UNS S31803 que apresentam menor dispersão e que, portanto, podem ser considerados independentes de potencial e concentração de cloretos são obtidos nas condições de ensaio $600 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (5 M NaCl), $700 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (3 e 5 M NaCl) e $800 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (1 e 3 M NaCl). Os resultados obtidos nestas condições foram concentrados em torno de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, com dispersão de aproximadamente $5 \text{ }^\circ\text{C}$.
- O potencial eletroquímico que favoreceu a obtenção da CPT independente da concentração de cloretos e potencial eletroquímico aplicado para o DSS UNS S31803 foi o potencial logo abaixo do potencial E_b encontrado através das curvas de polarização potenciodinâmica a temperatura ambiente.
- A maior densidade de pites metaestáveis é relacionada à condições de determinação de CPT dependentes de concentração e potencial aplicado durante o ensaio potencioestático.
- Os pites que caracterizam a CPT são pites considerados estáveis possuem morfologia rendilhada, com diâmetro de Feret em torno de $100 \text{ }\mu\text{m}$, e para cada amostra foram encontrados até 3 pites estáveis.
- Abaixo da cobertura rendilhada, o pite cresce corroendo fases e estruturas preferencialmente, formando, a princípio, uma estrutura alveolar. Estes alvéolos são maiores em condições mais severas de ensaio (maiores temperatura e potencial).
- Para os potenciais e concentrações de íons cloreto testados, a profundidade dos pites mede aproximadamente metade do tamanho do seu diâmetro máximo. O parâmetro potencial aplicado exerce importante influência no tamanho do pite formado, sendo que quanto maior o potencial aplicado, maior o pite estável formado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Aumentar o tempo de imersão das amostras na solução de ensaio para estabelecer o potencial de circuito aberto e estabilizar a camada passiva, e verificar esta influência nos resultados de polarização potenciodinâmica e potenciostática;
- b) Verificar se ensaios de impedância eletroquímica são capazes de diferenciar as películas passivas formadas nos eletrólitos de diferentes concentrações de íons cloreto;
- c) Polir as amostras (pelo menos a #1 μm) antes de cada ensaio, para que o pite seja visualizado com mais clareza e seja estudada a morfologia do pite em função das condições de ensaio. Isto permitirá avaliar outra variável de ensaio na determinação de CPT, não estudada nesta dissertação, que é a condição superficial do eletrodo de trabalho;
- d) Verificar o comportamento das curvas de polarização utilizando soluções acidificadas para assim observar a possível influência da reação de evolução do oxigênio.

REFERÊNCIAS

ABD EL MEGUID, E. A.; ABD EL LATIF, A. A. Critical pitting temperature for Type 254 SMO stainless steel in chloride solutions. **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, p. 263–275, 2007.

ALONSO-FALLEIROS, N.; HAKIM, A.; WOLYNEC, S. Comparison between potentiodynamic and potentiostatic tests for pitting potential measurement of duplex stainless steels. **Corrosion**, v. 55, n. 5, p. 443–448, 1999.

ALVAREZ-ARMAS, I. Duplex stainless steels : brief history and some recent alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering**, v. 1, p. 51–57, 2008.

ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL, S. **Duplex stainless steels**. ISTE, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E45 Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel. , 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G 150: Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels. , p. 1–13, 2013a.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G 46 Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion. , 2013b.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G 48: Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless. , p. 1–11, 2015.

ANITELLI, F.; VIANA, M. Pena. **In: O Teatro Mágico - Segundo Ato**, 2008. 1 CD. Faixa 2.

ARNVIG, P. E.; BISGÅRD, A. D. Determining the potential independent critical pitting temperature (CPT) by a potentiostatic method using the Avesta cell. CORROSION/96-NACE. **Anais...** . p.437/1-437/17, 1996.

ASM INTERNATIONAL. Welding brazing and soldering. **Metals Handbook**. v. 6, p.2873, 1993.

ASM INTERNATIONAL. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. **Metals Handbook**. v. 13, p.610–640, 2003.

BASTOS, I. N. et al. Effect of microstructure on corrosion behavior of superduplex stainless steel at critical environment conditions. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 10, p. 913–916, 2007.

BERNHARDSSON, S.; MELLSTRÖM, R.; BROX, B. Limiting chloride contents and temperatures with regard to pitting of stainless steels. In: NACE (Ed.); CORROSION/80. **Anais...** . p.85-85–13, 1980.

BOILLOT, P.; PEULTIER, J. Use of stainless steels in the industry: Recent and future developments. **Procedia Engineering**, v. 83, p. 309–321, 2014.

BRIGHAM, R. J.; TOZER, E. W. Temperature as a Pitting Criterion. **Corrosion**, v. 29, n. 1, p. 33–36, 1973.

BRIGHAM, R. J.; TOZER, E. W. Effect of alloying additions on the pitting resistance of 18% Cr austenitic stainless steel. **Corrosion**, v. 30, n. 5, p. 161–166, 1974.

CODARO, E. N. et al. An image processing method for morphology characterization and pitting corrosion evaluation. **Materials Science and Engineering A**, v. 334, n. 1–2, p. 298–306, 2002.

DENG, B.; JIANG, Y.; GONG, J.; et al. Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 16, p. 5220–5225, 2008.

DONG, C.; LUO, H.; XIAO, K.; et al. Effect of temperature and Cl⁻ concentration on pitting of 2205 duplex stainless steel. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 26, n. 4, p. 641–647, 2011.

EBRAHIMI, N.; MOAYED, M. H.; DAVOODI, A. Critical pitting temperature dependence of 2205 duplex stainless steel on dichromate ion concentration in chloride medium. **Corrosion Science**, v. 53, n. 4, p. 1278–1287, 2011.

EBRAHIMI, N.; et al. comparative study of critical pitting temperature (CPT) of stainless steels by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic techniques. **Corrosion Science**, v. 59, p. 96–102, 2012.

EBRAHIMI, N.; et al. A. Correlation between critical pitting temperature and degree of sensitisation on alloy 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 53, n. 2, p. 637–644, 2011.

EDWARDS, E.; HODGKINSON, D.; MAXFIELD, M. Effect of chemistry and heat treatment on the pitting corrosion resistance of three duplex stainless steel alloys. **International Journal of Metalcasting**, v. 10, n. 1, p. 118–121, 2016.

EGHBALI, F. et al. Critical pitting temperature (CPT) assessment of 2205 duplex stainless steel in 0.1 M NaCl at various molybdate concentrations. **Corrosion Science**, v. 53, n. 1, p. 513–522, 2011.

ERNST, P. et al. The mechanism of lacy cover formation in pitting. **Corrosion Science**, v. 39, n. 6, p. 1133–1136, 1997.

ERNST, P.; NEWMAN, R. C. Explanation of the effect of high chloride concentration on the critical pitting temperature of stainless steel. **Corrosion Science**, v. 49, n. 9, p. 3705–3715, 2007.

GARFIAS-MESIAS, L. F.; SYKES, J. M.; TUCK, C. D. S. The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions. **Corrosion Science**, v. 38, n. 8, p. 1319–1330, 1996.

GHOLAMI, M.; HOSEINPOOR, M.; MOAYED, M. H. A statistical study on the effect of annealing temperature on pitting corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 94, p. 156–164, 2015.

GUNN, R. N. **Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications**. Cambridge: Abington, 1997.

HOSEINPOOR, M. et al. A. EIS assessment of critical pitting temperatures of 2205 duplex stainless steel in acidified ferric chloride solution. **Corrosion Science**, v. 80, p. 197–204, 2014.

JAKOBSEN, P. T.; MAAHN, E. Temperature and potential dependence of crevice corrosion of AISI 316 stainless steel. **Corrosion Science**, v. 43, n. 9, p. 1693–1709, 2001.

KELLY, R. G. et al. **Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering**. New York: Marcel Dekker, 2003.

LACERDA, J. C. DE; CÂNDIDO, L. C.; GODEFROID, L. B. Corrosion behavior of UNS S31803 steel with changes in the volume fraction of ferrite and the presence of chromium nitride. **Materials Science and Engineering A**, v. 648, p. 428–435, 2015.

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

LAYCOCK, N. J.; MOAYED, M. H.; NEWMAN, R. C. Metastable Pitting and the Critical Pitting Temperature. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 8, p. 2622–2628, 1998.

LAYCOCK, N. J.; WHITE, S. P. Computer Simulation of Single Pit Propagation in Stainless Steel under Potentiostatic Control. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, n. 7, p. B264, 2001.

LEE, S. M. et al. Surface roughness and the corrosion resistance of 21Cr ferritic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 63, p. 404–409, 2012.

LI, H.; GARVAN, M. R.; LI, J.; et al. Imaging and Information Processing of Pitting-Corroded Aluminum Alloy Panels with Surface Metrology Methods. ANNUAL CONFERENCE OF THE PROGNOSTICS AND HEALTH MANAGEMENT SOCIETY 2014. **Anais...** . p.1–11, 2014.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 2001. 181 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo. 2001.

MAGNABOSCO, R. Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel. **Materials Research**, v. 12, n. 3, p. 321–327, 2009.

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Sigma phase formation and polarization response of UNSS31803 in sulfuric acid. **Corrosion**, v. 61, n. 8, p. 807–814, 2005a.

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Pit morphology and its relation to microstructure of 850 degrees C aged duplex stainless steel. **Corrosion**, v. 61, n. February, p. 130–136, 2005b.

MEGUID, E. A. A. EL; MAHMOUD, N. A.; GOUDA, V. K. Pitting corrosion behaviour of AISI 316L steel in chloride containing solutions. **British Corrosion Journal**, v. 33, n. 1, p. 42–48, 1998.

MÉLO, E. B. DE. **Investigação das transformações de fase do aço UNS S31803 entre 300°C e 650°C**. 2010. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Centro Universitário FEI. 2010.

MERELLO, R. et al. Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn–N duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 45, n. 5, p. 909–921, 2003.

MOAYED, M. H.; LAYCOCK, N. J.; NEWMAN, R. C. Dependence of the critical pitting temperature on surface roughness. **Corrosion Science**, v. 45, p. 1203–1216, 2003.

NAGHIZADEH, M.; MOAYED, M. H. Investigation of the effect of solution annealing temperature on critical pitting temperature of 2205 duplex stainless steel by measuring pit solution chemistry. **Corrosion Science**, v. 94, p. 179–189, 2015.

NAGHIZADEH, M. et al. Effect of Thiosulfate on Pitting Corrosion of 316SS: I. Critical Pitting Temperature and Pit Chemistry. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 1, p. C71–C77, 2014.

NASCIMENTO, A. M. et al. Pitting corrosion resistance of cast duplex stainless steels in 3.5%NaCl solution. **Materials Characterization**, v. 59, n. 12, p. 1736–1740, 2008.

NEWMAN, R. C. Understanding the corrosion of stainless steel. **Corrosion**, v. 57, n. 12, p. 1030–1041, 2001.

NILSSON, J. O. Super Duplex Stainless-Steels. **Materials Science and Technology**, v. 8, n. 8, p. 685–700, 1992.

OSOZAWA, K. The Effect of Nitrogen on the Corrosion Resistance of Stainless Steels. **the Japan Society for Heat Treatment**, v. 36, n. 4, p. 206–212, 1985.

OUTOKUMPU OYJ. **Duplex and high-strength stainless steels**, datasheet. 2016. Disponível em: <<https://www.outokumpu.com/SiteCollectionDocuments/Outokumpu-Forta-Range-stainless-steel-datasheet.pdf>>. Acesso em: 15/4/2018.

OVARFORT, R. Critical pitting temperature measurements of stainless steels with an improved electrochemical method. **Corrosion Science**, v. 29, n. 8, p. 987–993, 1989.

PALLOTTA, C. et al. The influence of temperature and the role of chromium in the passive layer in relation to pitting corrosion of 316 stainless steel in NaCl solution. **Electrochimica Acta**, v. 31, n. 10, p. 1265–1270, 1986.

PEGUET, L. et al. Statistical study of the critical pitting temperature of 22-05 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 60, p. 280–283, 2012.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.

SABOURI, M.; HOSEINY, H. Passive layer stability of 2205 duplex stainless steel in oilfield-produced water: potentiostatic critical pitting temperature test and wavelet analysis. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 48, n. 4, p. 2104–2113, 2017.

SALINAS-BRAVO, V. M.; NEWMAN, R. C. An alternative method to determine critical pitting temperature of stainless steels in ferric chloride solution. **Corrosion Science**, v. 36, n. 1, p. 67–77, 1994.

SANTOS, D. C. DOS. **Estudo da formação de sigma e sua influência no potencial de pite em solução 0,6M cloreto de sódio do aço UNS S31803 envelhecido a 850 E 900°C**. 2010. 190 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Centro Universitário da FEI. 2010.

SANTOS, D. C. DOS; ANDRADE, D. A. DE; MAGNABOSCO, R. Critical pitting temperature (CPT) determination from potentiodynamic polarization tests of a duplex stainless steel. *EUROCORR. Anais...* . p.1–9, 2016.

SANTOS, D. C. DOS; MAGNABOSCO, R.; MOURA-NETO, C. DE. Influence of sigma phase formation on pitting corrosion of an aged uns s31803 duplex stainless steel. *Corrosion*, v. 69, n. 9, p. 900–911, 2013.

SASAKI, K.; BURSTEIN, G. T. The generation of surface roughness during slurry erosion-corrosion and its effect on the pitting potential. *Corrosion Science*, v. 38, n. 12, p. 2111–2120, 1996.

SEDRICKS, A. J. Effects of Alloy Composition and Microstructure on the Passivity of Stainless Steels. *Corrosion*, v. 42, n. 7, p. 376–389, 1986.

SEDRICKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. New York: Wiley, 1996.

SHIBATA, T.; TAKEYAMA, T. Stochastic theory of pitting corrosion. *Corrosion-NACE*, v. 33, n. 7, p. 243–251, 1977.

SRIRAM, R.; TROMANS, D. Pitting corrosion of duplex stainless steels. *Corrosion*, v. 45, n. 10, p. 804–810, 1989.

SUN, Y. T.; et al. A comparative study on potentiodynamic and potentiostatic critical pitting temperature of austenitic stainless steels. *Materials and Corrosion*, , n. June 2017, p. 44–52, 2017.

TIAN, W. et al. Effects of applied potential on stable pitting of 304 stainless steel. *Corrosion Science*, v. 93, p. 242–255, 2015.

TSUTSUMI, Y.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions. *Corrosion Science*, v. 49, n. 3, p. 1394–1407, 2007.

WEST, J. M. **Electrodeposition and Corrosion Processes**. 2nd ed. London: D. Van Nostrand, 1970.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1st ed. São Paulo: EDUSP, 2003.

ZAKERI, M.; MOAYED. M.H. Investigation On the Effect of Nitrate Ion On the Critical Pitting Temperature (CPT) of Duplex Stainless Steel Using Pencil Electrode. *ECS Meeting Abstracts*, v. 85, p. 222–231, 2013.

ZAKERI, M.; MOAYED, M. H. Investigation on the effect of nitrate ion on the critical pitting temperature of 2205 duplex stainless steel along a mechanistic approach using pencil electrode. **Corrosion Science**, v. 85, p. 222–231, 2014.

ZHANG, L. et al. Effect of temperature change rate on the critical pitting temperature for duplex stainless steel. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 10, p. 1703–1708, 2009.

ZIOUCHE, A. et al. Microstructure, corrosion and magnetic behavior of an aged dual-phase stainless steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 2018.