

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS
DOUTORADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

PAULO ROBERTO REGO SILVA

**EFEITO DA MICROESTRUTURA E TEMPERATURA NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS EM FLUIDO A BASE DE
IMINODIACETATO DISSÓDICO**

SÃO CRISTÓVÃO, SE / BRASIL
AGOSTO DE 2025

PAULO ROBERTO REGO SILVA

**EFEITO DA MICROESTRUTURA E TEMPERATURA NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS EM FLUIDO A BASE DE
IMINODIACETATO DISSÓDICO**

Tese apresentada à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Sandra Andreia Stwart de Araujo Souza

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a Michelle Cardinale Souza Silva Macedo

SÃO CRISTÓVÃO, SE / BRASIL

AGOSTO DE 2025

**FICHA CATALAGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Silva, Paulo Roberto Rego.
S586e Efeito da microestrutura e temperatura na resistência à corrosão de aços inoxidáveis em fluido a base de iminodiacetato dissódico / Paulo Roberto Rego Silva; orientadora Sandra Andreia Stewart de Araújo Souza. – São Cristóvão, SE, 2025.
114 f.: il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2025.

1. Engenharia de materiais. 2. Aço - Corrosão. 3. Aço inoxidável. I. Souza, Sandra Andreia Stewart de Araújo, orient. II. Título.

CDU 66.017

EFEITO DA MICROESTRUTURA E TEMPERATURA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS EM FLUIDO A BASE DE IMINODIACETATO DISSÓDICO

PAULO ROBERTO REGO SILVA

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO
DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DOS MATERIAIS.

Aprovada por:

Documento assinado digitalmente
 SANDRA ANDREIA STWART DE ARAUJO SOUZA
Data: 01/09/2025 16:01:30-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

Profa. Dra. Sandra Andreia Stwart de Araujo Souza

Documento assinado digitalmente
 ANA ISABEL DE CARVALHO SANTANA
Data: 29/08/2025 19:04:05-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

Profa. Dra. Ana Isabel de Carvalho Santana

Documento assinado digitalmente
 WILMA CLEMENTE DE LIMA PINTO
Data: 29/08/2025 19:40:33-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

Profa. Dra. Wilma Clemente de Lima Pinto

Documento assinado digitalmente
 SANDRO GRIZA
Data: 30/08/2025 06:39:41-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

Prof. Dr. Sandro Griza

Documento assinado digitalmente
 WILTON WALTER BATISTA
Data: 01/09/2025 08:32:15-0300
Verifique em <https://validar.itd.gov.br>

Prof. Dr. Wilton Walter Batista

SÃO CRISTÓVÃO, SE / BRASIL
AGOSTO DE 2025

Resumo da Tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)

EFEITO DA MICROESTRUTURA E TEMPERATURA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS EM FLUIDO A BASE DE IMINODIACETATO DISSÓDICO

Paulo Roberto Rego Silva

Agosto/2025

Orientadora: Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza

Co-orientadora: Michelle Cardinale Souza Silva Macedo

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

A corrosão de aços inoxidáveis em soluções alcalinas contendo complexantes orgânicos representa um desafio em diversas aplicações industriais. Nesta tese, avaliou-se o efeito da microestrutura e da temperatura na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis AISI 316L, 2205 e 430 em meio contendo iminodiacetato dissódico. Ensaios eletroquímicos foram realizados para investigar a estabilidade da película passiva, complementados por análises microestruturais para identificação de fases e alterações morfológicas. Os resultados indicam que o aço duplex 2205 apresentou comportamento superior, com maior estabilidade da película passiva mesmo sob temperaturas de 80 °C e 100 °C. Por outro lado, o 316L e o 430 demonstraram maior suscetibilidade à corrosão localizada e à formação de microfissuras e porosidade. Este estudo aprofunda o entendimento sobre o papel da microestrutura e da temperatura nos mecanismos de corrosão e oferece informações relevantes para a seleção de materiais e mitigação de mecanismo de corrosão em meios alcalinos.

Palavras Chaves: Aços inoxidáveis, corrosão em meio alcalino, iminodiacetato dissódico.

Abstract of Thesis presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (Ph.D.)

EFFECT OF MICROSTRUCTURE AND TEMPERATURE ON THE CORROSION RESISTANCE OF STAINLESS STEELS IN DISODIUM IMINODIACETATE-BASED FLUID

Paulo Roberto Rego Silva

August /2025

Advisor: Sandra Andreia Stwart de Araujo Souza

Co-Advisor: Michelle Cardinale Souza Silva Macedo.

Postgraduate Program in Materials Science and Engineering

The corrosion of stainless steels in alkaline solutions containing organic complexing agents represents a challenge in various industrial applications. In this thesis, the effect of microstructure and temperature on the corrosion resistance of AISI 316L, 2205, and 430 stainless steels in a medium containing disodium iminodiacetate was evaluated. Electrochemical tests were carried out to investigate the stability of the passive film, complemented by microstructural analyses for phase identification and morphological changes. The results indicate that the duplex stainless steel 2205 exhibits superior behavior, with greater passive film stability even at temperatures of 80 °C and 100 °C. On the other hand, 316L and 430 showed higher susceptibility to localized corrosion and the formation of microcracks and porosity. This study deepens the understanding of the role of microstructure and temperature in corrosion mechanisms and provides relevant information for material selection and mitigation of corrosion in alkaline media.

Keywords: Stainless steels, corrosion in alkaline media, disodium iminodiacetate.

ÍNDICE

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	4
2.1 Objetivo geral.....	4
2.1.1 Objetivos específicos	4
3. Revisão Bibliográfica	5
3.1 Corrosão dos aços inoxidáveis em meios alcalinos	5
3.1.1 Corrosão intergranular	5
3.1.2 Corrosão por pites	7
3.1.3 Corrosão acelerada por fluxo	11
3.2 Influência das fases na corrosão dos aços inoxidáveis	13
3.3 Análise eletroquímica nos processos de dissolução metálica	17
4. Materiais e Métodos.....	22
4.1 Seleção e coleta de amostras de aço inoxidável 316L em ambiente industrial	22
4.1.1 Origem das amostras.....	22
4.1.1.1 Aspecto do local de extração das amostras	23
4.2 Seleção de aços inoxidáveis para avaliação do comportamento corrosivo	25
4.3 Meio corrosivo	25
4.4 Técnicas de caracterização	26
4.4.1 Espectroscopia de emissão óptica	26
4.4.2 Difração de raios-X	27
4.4.3 Microscopia óptica	27
4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura	28
4.5 Ensaios para avaliação do mecanismo de corrosão	28
4.5.1 Ensaios eletroquímicos	28
4.5.1.1 Preparação dos eletrodos para os ensaios eletroquímicos	28
4.5.1.2 Sistema dos Ensaios Eletroquímicos	29
4.5.2 Ensaio de imersão	30
5. Resultados e Discussão.....	31
5.1 Análise morfológica das amostras extraídas do ambiente industrial.....	31
5.1.1 Análise eletroquímica: influência da temperatura no processo corrosivo.....	41
5.2 Análise microestrutural dos aços inoxidáveis 316L-R, 2205 e 430	44
5.3 Ensaios Eletroquímicos.....	49
5.3.1 Polarização	49
5.3.2 Voltametria.....	51
5.3.3 Cronoamperometria	61
5.4 Ensaio de imersão	82
6. Conclusão.....	87

Referência Bibliográfica	90
--------------------------------	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Pites a partir do ensaio de polarização no aço inoxidável 316L em meio de NaOH 0,1M com KOH 0,1M. a) pH 9, b) pH 11, c) pH 13 [31].	8
Figura 3.2: Pites em amostras de aço inoxidável 2205 imersas por 480h em meio de NaOH com 10% de NaCl: a) pH 10,5, b) pH 11,5 e c) pH 13,5 [33].	9
Figura 3.3: Curvas de cronoamperometria do aço inoxidável 304 em solução de 2M H ₂ SO ₄ de 400 e 700 mV [71].	18
Figura 3.4: Voltamogramas cíclicos do aço inoxidável 316 sensitizado a 923 K: a) em 61,2Ks; e b) em 158,4Ks [72].....	19
Figura 3.5: Cronoamperograma do aço inoxidável 316 sensitizado a 923 K durante 158,4 Ks no potencial de 0,4V [R62].....	20
Figura 3.6: Curvas de cronoamperometria do aço inoxidável 904L a 25, 40 e 70°C em potencial de 580 mV [73].	21
Figura 4.1: Fluxograma geral do processo de formulação do fluido a base de iminodiacetato dissódico.....	22
Figura 4.2: Aspecto de um tubo com falha apresentando perda de contenção em (a) e após limpeza em (b). Visão geral do tubo de aço inoxidável 316L removido para análise de falha após 20 anos de operação em (c), mostrando em (d) que sua superfície interna contém regiões escuras e claras, as quais possuem diferentes espessuras (e).	24
Figura 4.3: Fluxograma de liberação de amostras de DSIDA da área industrial.....	26
Figura 4.4: Padrão do corpo de prova utilizado no ensaio de corrosão.....	29
Figura 4.5: Sistema utilizado nos ensaios eletroquímicos.	30
Figura 4.6 Esquemático do teste de imersão. a) Dimensões das amostras, b) Fixação das hastes na tampa do tanque, c) Disposição de instalação dos corpos de prova.	30
Figura 5.1: Difratogramas de raio-X das amostras de referência, 316L-R (a), da região clara, 316L-RC (b), e da região escura, 316L-DE (c).	33
Figura 5.2: Micrografias da amostra 316L-RC no plano da superfície, evidenciando a existência de corrosão localizada, tanto nos contornos dos grãos (a), quanto dentro do grão (b) na matriz austenítica.	35
Figura 5.3: Imagens SEM da camada de óxido da amostra 316L-RE, mostrando seu aspecto morfológico e danos identificados (a-d). As seções transversais (e-f) apresentam a profundidade dos danos e uma estimativa da espessura da camada, respectivamente.	37
Figura 5.4: Imagens SEM (a,b,d) da superfície interna do tubo de aço inoxidável 316L após falha em serviço (c). A imagem em (a) corresponde a uma zona de transição entre as regiões escura (amostra 316L-RE, vista em Fig. 6) e clara (amostra 316L-RC, apresentada em (b) e (d)). Os triângulos em azul, vermelho e verde indicam as localizações das imagens no tubo, e as setas em (a) e o círculo em (d) evidenciam a presença de “pites na forma de ferraduras” (também destacados no canto superior esquerdo de (b)) e de finos scallops, respectivamente.	39
Figura 5.5: Curvas de polarização anódica para as amostras 316L-RE, 316L-R e 316L-RC em meio de DSIDA nas temperaturas de 80°C e 100°C.	42
Figura 5.6: Micrografia do aço inoxidável 316L-R na condição como fabricado (amostra de referência).....	44

Figura 5.7: Micrografia do aço inoxidável 2205 como fabricado (a) Metalografia do aço inoxidável 2205 com ataque behara b) e seu respectivo difratograma de raios-X em (c).	46
Figura 5.8: Micrografia do aço inoxidável 430 como fabricado (a) com seu respectivo difratograma de raios-X em (b).	48
Figura 5.9: Curva de polarização anódica e catódica em meio DSIDA nas temperaturas de 80°C e 100°C para as amostras de 430, 316L-R e 2022.....	49
Figura 5.10: Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de DSIDA para os aços 316L-R, 430 e 2205, nas temperaturas de 80°C e 100°C.....	51
Figura 5.11: Ampliação da faixa de potencial entre -1,2 e 0,3V do voltamograma obtido para os aços em meio de DSIDA a 80°C, apresentado na Figura 5.10.....	52
Figura 5.12: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-Cr-Ni- H ₂ O a 300°C. Adaptado de [118].....	54
Figura 5.13: Ensaio de voltametria Cíclica (3° ciclo) no fluido DSIDA a temperatura de 100°C para Al 316L, 430 e 2205.....	57
Figura 5.14: Caracterizações após voltametria cíclica a) 430 - 80°C b) 430 -100°C c) 316L-R – 80°C d) 316L- 100°C e) 2205 -80°C e f) 2205-100°C.	60
Figura 5.15: Ampliação da região de transpassivação da curva de polarização do aço inoxidável 316L-R.	63
Figura 5.16: Monitoramento da densidade de corrente do aço 316L-R a 80°C, nos potenciais de -0,12V; +0,36V e +0,1V.....	63
Figura 5.17: Monitoramento da densidade de corrente do aço 316L-R a 100°C, nos potenciais de -0,12V; +0,36V e +0,1V.....	64
Figura 5.18: Caracterização das superfícies após os ensaios de cronoamperometria: a) -0,12V- 80°C, b) +0,1V- 80°C, c) +0,36V- 80°C, d) -0,12V-100°C, e) +0,1V-100°C; f) +0,36V-100°C.	65
Figura 5.19: Microscopia ótica da amostra após ensaio de cronoamperometria a - 0,12V a 100°C do aço inoxidável 316L.	66
Figura 5.20: Morfologia da dissolução metálica encontrada na temperatura de 100°C a -0,12V (a), morfologia da dissolução metálica encontrada na amostra de campo 316L-RE. (b)	67
Figura 5.21: Difratogramas de raio-X da amostra 316L-R após a cronoamperometria: (a) 80°C (b) 100°C.	68
Figura 5.22: Perfis de nucleação de filmes de óxidos anódicos.	69
Figura 5.23: Ampliação da região de transpassivação da curva de polarização do aço inoxidável 2205 nas temperaturas de 80°C e 100°C.	70
Figura 5.24: Monitoramento da densidade de corrente do aço 2205 a 80°C, nos potenciais de -0,12V; +0,19V e +0,4V.....	71
Figura 5.25: Monitoramento da densidade de corrente do aço 2205 a 100°C, nos potenciais de -0,16V; +0,11V e +0,36V.....	71
Figura 5.26: Caracterização das amostras de cronoamperometria via microscopia eletrônica de varredura (MEV), a) -0,12V-80°C, b) +0,19V-80°C, c) +0,40V- 80°C, d) - 0,16V- 100°C; e) +0,11V-100°C; f) + 0,36V-100°C.....	73
Figura 5. 27: Morfologia da dissolução metálica encontrada nas amostras de 2205 (a) 0,36V a 100°C e (b) 0,4V a 80°C.....	73

Figura 5.28: Difratogramas de raio-X da amostra 2205 após a cronoamperometria: (a) 80°C (b) 100°C.....	75
Figura 5.29: Ampliação da região de transpassivação da curva de polarização do aço inoxidável 430.....	75
Figura 5.30: Monitoramento da densidade de corrente do aço 430 a 80°C, nos potenciais de -0,24V; +0,16V e +0,43V.....	76
Figura 5.31: Monitoramento da densidade de corrente do aço 430 a 100°C, nos potenciais de -0,13V; +0,07V e +0,39V.....	77
Figura 5.32: Caracterização das amostras após ensaio de cronoamperometria via microscopia eletrônica de varredura: a) -0,16V-80°C, b) -0,24V-80°C, c) +0,43V- 80°C, d) -0,13V- 100°C; e) +0,07V-100°C; f) + 0,39V-100°C.....	78
Figura 5.33: Difratogramas de raio-X da amostra 430 após a cronoamperometria: (a) 80°C (b) 100°C.....	79
Figura 5.34: Aspecto visual das amostras após ensaio de imersão. Após imersão de 9 meses a) AI 316L, b) AI 2205, c) AI 430 e após imersão de 18 meses d) AI 316L, e) AI 2205, f) AI 430.....	82
Figura 5.35: Amostras do AI 316L (a) e (b) Após imersão de 9 meses, (c) e (d) Após imersão de 18 meses.....	84
Figura 5.36: Amostra de AI 2205 a) Após imersão de 9 meses, b) Após imersão de 18 meses.....	85
Figura 5.37: Amostra de AI 430 a) e b) Após imersão de 9 meses, c) e d) Após imersão de 18 meses.....	86

1. Introdução

A população mundial vem apresentando, desde o século passado, um crescimento contínuo e acelerado e deve atingir cerca de 10,3 bilhões de pessoas nas próximas décadas [1]. Esse fato traz, entre outros problemas, o alto consumo de alimentos, levando os países a aumentar a produção deste setor que, segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura, cuja sigla popularmente conhecida como (FAO), sofrerá um acréscimo de 70% em 2050 [2]. Diante dessa demanda, o uso de defensores agrícola se torna cada vez mais necessário, pois os mesmos controlam o crescimento de ervas daninhas que competem com o cultivo de diferentes produtos na lavoura, permitindo um maior controle da produção.

Dentre os muitos defensores agrícolas, o glifosato é, sem dúvida, um dos herbicidas mais utilizados mundialmente, devido a sua elevada eficiência, baixo custo e estabilidade física e química [3], devendo ser cuidadosamente controlado durante sua etapa de produção [4], que pode seguir diferentes formulações e conter como constituinte principal, o iminodiacetato dissódico (DSIDA). Nesse aspecto, deve-se ressaltar que tais defensores agrícolas são fluidos corrosivos, portanto, os materiais utilizados em suas plantas químicas precisam ser devidamente selecionados e constantemente monitorados a fim de minimizar problemas relacionados a falha precoce. Neste cenário, tem-se como materiais amplamente utilizados, os aços inoxidáveis, uma vez que possuem propriedades mecânicas excelentes e elevada resistência à corrosão em virtude da sua capacidade de formar óxidos com natureza protetora [4-5]. No entanto, estes aços não são totalmente imunes, desde que o ambiente industrial normalmente impõe condições operacionais que podem potencializar a severidade do meio, como vistos nas mudanças de temperatura [6, 7].

Para este estudo, o meio corrosivo utilizado foi um fluido de processo a base de DSIDA fornecido pela unidade da Bayer, localizada em Camaçari-BA. Este produto tem caráter alcalino e é estocado em tanques e transportado por tubulações de aço inoxidável do tipo 316L. Nessas condições, o material metálico é também submetido as variações de temperatura impostas durante o processo de formulação. Aqui, é importante destacar que, na literatura, é difícil encontrar estudos avaliando a resistência à corrosão de aços inoxidáveis em fluidos com características físico-químicas e condições operacionais próximas ao DSIDA, embora alguns estudos possam ser encontrados em sistemas igualmente alcalinos [8-9].

Desde que o aço inoxidável 316L é utilizado nos equipamentos responsáveis pelo processamento, armazenamento e transporte deste fluido, tal liga foi considerada

como material de partida para análise dos processos corrosivos. É evidente que não só os aços inoxidáveis austeníticos, como também os duplex e ferríticos dividem a maior parte das aplicações industriais. Dessa forma, é de grande importância, definir e detalhar o comportamento desses materiais em fluidos utilizados na produção de defensores agrícolas, como o DSIDA, mantendo as condições de operação o mais próximo possível da situação real.

Além disso, cabe salientar que o fator microestrutural é crucial na iniciação de diversos processos corrosivos, como naqueles vistos em falhas ocasionadas pela corrosão sob tensão [10], corrosão acelerada por fluxo [11] e no trincamento por hidrogênio induzido por tensão [12]. Para materiais passiváveis, os locais mais prováveis são os pontos considerados como ativos, tais como inclusões, partículas de segunda fase e contornos dos grãos [13-14]. CONEJERO *et al.* [15], por exemplo, analisaram uma placa de aço inoxidável 316L submetida a um ambiente de ácido sulfúrico e identificaram que a falha foi devido ao efeito deletério da precipitação das fases δ e σ , as quais foram responsáveis por remover o Cr e Mo da matriz austenítica. ARIFIN *et al.* [16], por sua vez, investigaram a falha de tubos soldados de aço inoxidável 304 utilizados na transmissão de CO₂ em uma fábrica petroquímica. A falha intergranular foi motivada pela sensitização nos contornos dos grãos, que foi evidenciada pela existência de carbonetos. Em outra planta petroquímica, MOHAMMADI ZAHRANI *et al.* [17], mostraram que a causa da falha do tubo de aço do tipo 316L foi a corrosão por pites, a qual foi oriunda da presença de ferrita δ e de altos níveis de inclusões ricas em Al, Si e S nas regiões soldadas.

No que diz respeito à corrosão por pites, esta é frequentemente vista em aços inoxidáveis e pode apenas configurar como um ponto de partida para atuação de outros modos de corrosão [18-19]. Nestes materiais, a taxa de corrosão por pites pode sofrer um aumento acentuado, se o potencial, a concentração da solução ou a temperatura forem apenas ligeiramente alterados [6]. Nesse caso, convém ressaltar que as temperaturas críticas de pite para muitos aços inoxidáveis se situam no intervalo de 10 a 100°C [20]. Para o presente estudo, foram analisadas as temperaturas de 80 e 100°C, as quais são condizentes com situações experienciadas em sistemas de recirculação de fluido a base de DSIDA.

Dessa forma, é importante conhecer o comportamento corrosivo dos materiais para evitar que vazamentos ocorram com possíveis perdas de material tóxico, o que causaria graves problemas para a saúde de trabalhadores, além das questões ambientais. Muito embora as tecnologias de monitoramento vêm sendo otimizadas ao longo dos anos, existem ainda mecanismos de corrosão que não são de fácil identificação ou, quando são encontrados, estão em estágios avançados, logo o

entendimento das características da corrosão associado ao fluido de processo e às condições operacionais são determinantes para um correto mapeamento, o que torna possível a criação de estratégias de acompanhamento customizadas para cada tipo de corrosão existente numa unidade industrial. Portanto, neste estudo, foram avaliados o comportamento de três aços inoxidáveis: 316L (austenítico), 2205 (austeno-ferrítico) e 430 (ferrítico), com o intuito de compreender a influência das microestruturas e da temperatura no mecanismo de corrosão atuante, bem como de sua evolução ao longo do tempo. As análises microestruturais foram realizadas com o objetivo de interpretar e apoiar os mecanismos eletroquímicos observados.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Investigar de forma sistemática os processos corrosivos que ocorrem em diferentes grupos de aços inoxidáveis 316L (austenítico), 2205 (austeno-ferrítico) e 430 (ferrítico) em meio de fluido a base de DSIDA, a fim de avaliar o efeito microestrutural e das temperaturas a 80°C e 100°C, alcançadas em condições operacionais no ambiente industrial.

2.1.1 Objetivos específicos

- Compreender o ambiente industrial através da análise de amostras extraídas de componentes de aço inoxidável que operaram por longos anos, a fim de mapear os danos causados pelo fluido de DSIDA;
- Avaliar as microestruturas dos aços inoxidáveis 316L, 2205 e 430 para identificar o aspecto dos grãos cristalográficos e verificar se há ocorrência de fases secundárias;
- Comparar o desempenho dos três tipos de aço, quanto a resistência à corrosão em meio DSIDA sob variação de temperatura;
- Investigar as morfologias dos óxidos formados sobre as superfícies dos materiais após ensaios eletroquímicos, correlacionando-as com as características microestruturais e os parâmetros encontrados nas curvas de polarização e voltametria;
- Avaliar a estabilidade da camada passiva e sua evolução ao longo tempo através de ensaios de cronoamperometria, identificando os tipos de óxidos formados;
- Investigar a ocorrência de perda de massa em ambiente industrial através de ensaios de imersão.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Corrosão dos aços inoxidáveis em meios alcalinos

Essa seção trata de alguns modos de corrosão que podem ser identificados em aços inoxidáveis austeníticos, duplex e/ou ferríticos, os quais podem trazer aspectos relevantes na busca de respostas para o comportamento dos materiais investigados. Nesse sentido, vale ressaltar que os estudos foram direcionados para meios alcalinos em pHs iguais ou próximos ao fluido a base de DSIDA, de aproximadamente 11,7, cujo número de publicações é mais reduzido, uma vez que o ataque em meios ácidos é a forma comum de corrosão.

3.1.1 Corrosão intergranular

A corrosão intergranular é um ataque localizado que ocorre ao longo dos contornos dos grãos, sendo geralmente associada às diferentes concentrações de elementos de liga existentes nessas regiões ou em consequência da formação de eutéticos, os quais possuem baixos pontos de fusão, podendo ser originados a partir de elementos segregados durante a solidificação, que se acumulam preferencialmente nestes locais [21].

Esse tipo de corrosão é comumente encontrado em aços inoxidáveis austeníticos, particularmente naqueles com 18% de Cr e 8% de Ni, quando submetidos à condições operacionais na faixa de susceptibilidade, entre 500 e 800°C [21]. Isso também pode ocorrer em função da necessidade de um tratamento térmico durante a fabricação ou de uma etapa de soldagem, levando, dessa forma, a formação de carbonetos de Cr do tipo Cr_{23}C_6 nos contornos de grão. Desde que o Cr se difunde lentamente nestas temperaturas, somente as regiões adjacentes aos contornos de grãos são usadas como fornecedores de Cr para a formação destes precipitados, o que gera uma zona empobrecida de tal elemento de liga, a qual se constituirá como uma região de ataque preferencial.

Os aços inoxidáveis ferríticos também apresentam susceptibilidade a esse modo de corrosão e, assim como no tipo austenítico, as fases intermetálicas e os carbonetos e nitretos de Cr podem ser precipitados nos contornos dos grãos. Seu mecanismo, em princípio, é o mesmo dos aços austeníticos, embora os ataques ocorram em um espectro mais amplo de ambientes e com menores teores de C e N devido a menor solubilidade dos elementos intersticiais na matriz ferrítica [22]. Além disso, a faixa crítica de temperaturas que os tornam suscetíveis pode chegar até 925°C.

Em aços inoxidáveis, a corrosão intergranular pode ocorrer com uma maior frequência em ambientes ácidos do que em meios alcalinos, principalmente em altas temperaturas e na presença de íons agressivos como os íons de Cl^- , gerando, portanto, uma desestabilização da camada passiva [23]. No caso de meios alcalinos, estudos abordam que as soluções de NaOH e KOH podem promover, em conjunto, formas específicas de corrosão intergranular por meio de lixiviação seletiva do Cr e consequente ativação localizada de áreas anódicas a partir da desestabilização da camada passiva. BOZZINO *et al.* [24], por exemplo, testaram o NaOH entre 80°C e 120°C em aço inoxidável austenítico e observaram regiões com característica de corrosão intergranular, sendo o processo atribuído à presença de Cr_{23}C_6 e fases deletérias como sigma (σ), chi (χ) e Laves, as quais apresentam diferentes potenciais. Nessa condição, as fases deletérias se tornaram anódicas, gerando uma corrosão preferencial com dissolução dos elementos menos nobres, por exemplo o Cr, ao longo dos contornos dos grãos.

O ataque preferencial nos contornos dos grãos pode também vir acompanhado por outros modos de corrosão, como a corrosão sob tensão que, em meios alcalinos, pode ocorrer em pH a partir de 11, especialmente quando combinado com tensões provenientes de soldagem, conformação ou até mesmo do processo de fabricação do material. Esse modo de corrosão é encontrado em componentes de equipamentos industriais, tanques de armazenamento e tubulações industriais [25]. Como observado por CHALRAPANI *et al.* [26], que analisaram a falha de uma seção cônica de um tubo de aço inoxidável austenítico 316L em meio alcalino, denominado de polpa branqueada com pH próximo a 11. Este componente fraturou prematuramente após dois anos em serviço e a análise apontou para fissuras de corrosão intergranular e corrosão sob tensão, iniciadas em regiões sensitizadas próximas às soldas existentes. Em outro estudo, abordado por HUANG *et al.* [27], foi investigada a falha de um depurador Venturi em planta de purificação de gás natural. Nesse caso, foi também observado durante análise, dois modos de corrosão: um em função do ataque intergranular, motivado por áreas sensitizadas nos contornos dos grãos, e outro por corrosão erosão.

Em ambientes alcalinos com pH elevado, os aços inoxidáveis ferríticos apresentam uma boa estabilidade do filme passivo (Cr_2O_3), entretanto, quando postos em condições de serviço que envolvem temperaturas moderadas, as tensões residuais e a concentração de íons agressivos (como cloreto) podem torná-los susceptíveis a corrosão localizada [28]. Segundo estudo realizado por FATTAH-ALHOSSEINI *et al.* [28], em uma tubulação de limpeza química fabricada em aço inoxidável ferrítico 430, a corrosão intergranular se manifestou após 18 meses de operação a 95°C em meio

de NaOH a 20%, sendo a falha iniciada a partir de microfissuras encontradas nos contornos de grãos. KIM *et al.* [29] também investigaram a exposição de um aço inoxidável ferrítico em uma solução de NaOH a ~100°C e verificaram uma degradação intergranular, especialmente quando o material foi submetido a ciclos térmicos de soldagem em torno de 1200°C, que resultaram na precipitação de carbonetos ou nitretos nos contornos dos grãos, promovendo a formação de microcélulas galvânicas.

As estratégias que são aplicadas para mitigar a corrosão intergranular de aços inoxidáveis em meios ácidos, podem ser adotadas em meios alcalinos e, nesse aspecto, uma das principais ferramentas é o tratamento de solubilização para remover precipitados e carbonetos. Embora esse método seja eficaz, existe uma grande dificuldade quando aplicado em equipamentos industriais ou peças de grandes dimensões em decorrência da complexidade de se montar uma estrutura e equipamentos necessários para viabilizar esse tratamento térmico. Outra opção é o uso de aços inoxidáveis estabilizados com Nb e Ti, como o Al347, ou de aços inoxidáveis duplex [26].

Em relação aos duplex, apesar de sua notória resistência à corrosão quando comparado com os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, existem ainda casos na literatura que abordam sobre falhas destes materiais em meios alcalinos, como no caso de um componente de aço inoxidável duplex 2205 que operava em uma planta de celulose. Tal falha foi observada em uma tubulação de trocador de calor exposta a um licor de mistura de NaOH e Na₂S com pH em torno de 11. Assim, após 3 anos em operação, foram identificadas trincas intergranulares levando a paradas de emergência, que culminaram em seu rompimento, o que foi motivado pela dissolução seletiva do Cr ao longo dos contornos de grãos [29.1].

Portanto, embora a corrosão intergranular seja mais frequentemente em meios ácidos, sua ocorrência em meios alcalinos não pode ser negligenciada, sobretudo em aplicações industriais, onde a combinação de pH elevado, temperaturas moderadas ou altas e presença de íons agressivos, pode favorecer à corrosão localizada, levando a falha prematura dos componentes.

3.1.2 Corrosão por pites

A corrosão por pites é outro tipo de corrosão localizada que ocorre nos aços inoxidáveis e produz múltiplos furos, normalmente entre 0,1 mm e 2 mm, em superfícies que estejam em contato com um eletrólito ou fluido de serviço [30]. Embora sejam furos de pequenos diâmetros, estes são bastante profundos, sendo a perda de massa do material muito pequena, o que impede a detecção usando modos de

inspeção convencional. Além disso, sua penetração pode avançar através da espessura do componente, sem perda aparente da resistência mecânica.

Esse tipo de corrosão é observado, na maioria dos casos, em soluções aquosas contendo cloretos, sendo significativamente influenciada pela temperatura, que acelera o processo de instabilidade da camada passiva devido ao aumento da difusão de íons agressivos [31]. Para os aços inoxidáveis, é possível encontrar, em determinadas condições, pites metaestáveis, os quais ocorrem abaixo do potencial de pite (E_{pit}). Estes pites apresentam instabilidade transitória da corrente e são inativados a partir do momento que a taxa de formação dos óxidos protetores, tal como Cr_2O_3 , supera o processo de dissolução localizada [29.1].

A corrosão por pites pode ocorrer tanto em meios alcalinos, quanto ácidos, sendo este último mais amplamente discutido. Para meios alcalinos, tem-se, como exemplo, o estudo de ASGARI *et al.* [31], que testaram amostras de aço inoxidável austenítico 316L em soluções de NaOH 0,1M com KOH 0,1M com diferentes pHs (9, 11 e 13), as quais tiveram a adição de NaCl a 0,3 e 10% em cada uma delas. Assim, os autores identificaram que, com o aumento do pH da solução, a camada passiva se tornou mais resistente, resultando em pites como menores tamanhos, como observado na Figura 3.1. Estes pites surgiram em diferentes potenciais de acordo com os valores de pH do meio ($E_{pit} = 0,15$ para pH 9 até $E_{pit} = 0,45$ para pH 13).

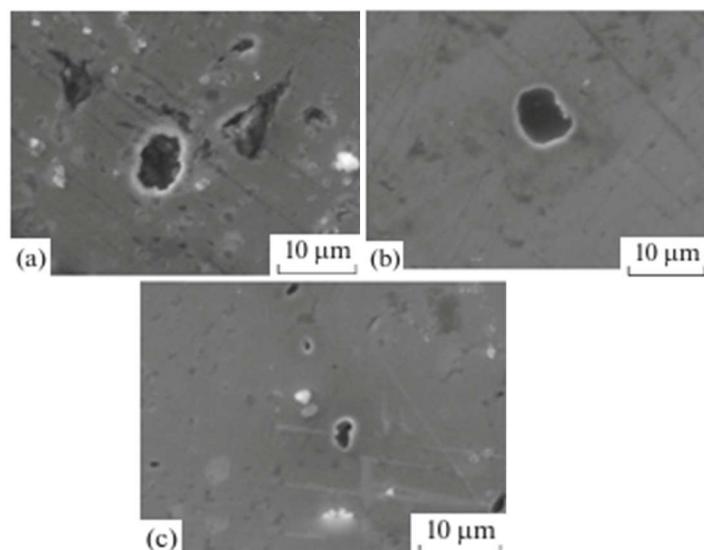


Figura 3.1: Pites a partir do ensaio de polarização no aço inoxidável 316L em meio de NaOH 0,1M com KOH 0,1M. a) pH 9, b) pH 11, c) pH 13 [31].

Para aços inoxidáveis ferríticos, é verificado que LUO *et al.* [32] avaliaram amostras do tipo 430 em solução de NaOH 0,1M com 10% de NaCl, cujo pH foi de ~13. Seus resultados de ensaios eletroquímicos indicaram um rompimento da camada passiva no potencial em torno de 0,20 V seguido de um rápido aumento da corrente. Além disso foi observado um aspecto poroso da camada atribuída ao surgimento de picos transientes ao longo da zona de passivação, identificados na curva de polarização, demonstrando a ocorrência de pites metaestáveis. Segundo os autores, a nucleação dos pites ocorreu em função da desestabilização da camada de Cr₂O₃ por adsorção de OH⁻, o que levou a acidificação local no fundo dos pites, criando um microambiente favorável para a dissolução do Fe e Cr.

LUO *et al.* [33] também estudaram o comportamento de aços inoxidáveis duplex 2205 em meio alcalino e, para isso, foram preparadas soluções de NaOH com pHs de 10,5, 11,5, 12,5 e 13,5, contendo 10% de NaCl. Nessas condições, pites estáveis foram observados no potencial de -0,10 V para pH de 10,5 até 0,90 V para pH de 13,5, os quais seguiram o mesmo mecanismo de formação relatado no estudo acima [32]. Vale salientar que estes pites ocorreram na austenita próximos aos contornos γ/δ ou inclusões, sendo que, após um longo período de imersão, seu número e tamanho aumentaram com a diminuição do valor do pH. A Figura 3.2 mostra as superfícies de algumas destas amostras contendo pites, onde é nítido o ataque mais acentuado na fase γ.

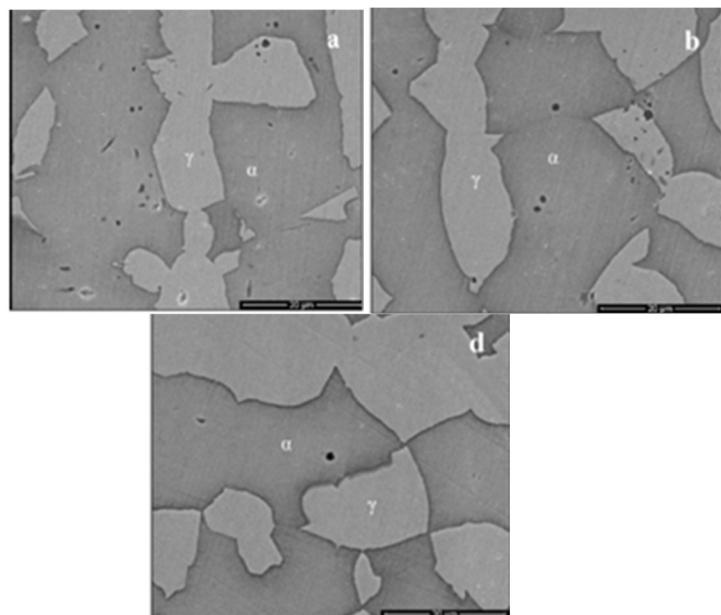


Figura 3.2: Pites em amostras de aço inoxidável 2205 imersas por 480h em meio de NaOH com 10% de NaCl: a) pH 10,5, b) pH 11,5 e c) pH 13,5 [33].

Embora a presença de íons Cl^- seja importante no surgimento de pites, a influência dos íons OH^- , principalmente em meios alcalinos, deve ser considerada, desde que sua quantidade poderá direcionar o potencial de pite para valores mais positivos. Em pHs mais elevados, o filme passivo se torna mais estável, dificultando sua ruptura, entretanto, essa característica pode não ser mais eficaz caso o pite tenha sido iniciado, uma vez que os íons OH^- disponíveis não conseguem reduzir de forma significativa a taxa de dissolução. Isso acontece porque o OH^- compete com o Cl^- (ou outro complexo químico presente) pela adsorção na interface metal-óxido, mantendo a probabilidade de que alguns pites metaestáveis possam evoluir para estáveis [34].

A presença de pites em meios alcalinos sem cloretos pode ser explicada pela formação de um depósito de óxido sobre o metal, gerando uma região de deficiência de oxigênio, o que leva a formação de pites através de uma reação catódica envolvendo o O_2 , sendo um mecanismo amplamente visto em tubos de trocadores de calor em plantas industriais. Em aços inoxidáveis, a ocorrência desse tipo de dano é menos frequente e proveniente da formação de carbonetos ou regiões onde a presença de fases deletérias não permitiram a estabilização da camada passiva. Por outro lado, não pode ser descartada a formação de pites por compostos complexos formulados para processos específicos [35].

Em aços inoxidáveis, os pites poderiam servir de “porta de entrada” para outros mecanismos. Em se tratando dos pites, os ensaios de polarização tornam possível sua identificação, mas a evolução de outros mecanismos partir deles é um fator fortemente dependente do tempo de exposição. Dentre os diferentes caminhos que conduzem a outras formas de corrosão, pode-se destacar os processos de percolação de eletrólito, cujo ataque localizado tende a se conectar com descontinuidades presentes no material, gerando uma dissolução contínua até a saturação do eletrólito com as espécies dissolvidas. Assim, quando o ataque alcança o contorno de grão, a propagação intergranular gera vazios que, interconectados, tendem a produzir o destacamento dos grãos, acelerando, com isso, o processo corrosivo devido a conexão de múltiplas regiões localizadas de pites [36]. Esse comportamento foi observado no estudo de Luo *et al.* [33] sobre aços inoxidáveis duplex em meios alcalinos, onde os pites estáveis formaram canais de penetração que se estendiam ao longo dos contornos dos grãos, evidenciando o desenvolvimento de uma corrosão intergranular iniciada a partir destes pites. Um estudo similar feito por FATTAH-ALHOSSEINI *et al.* [37] também revelou, a partir das micrografias, que os pites criaram canais contínuos que permitiram a percolação de Fe^{2+} e Cr^{3+} , estendendo o ataque para regiões mais profundas.

3.1.3 Corrosão acelerada por fluxo

A corrosão acelerada pelo fluxo (FAC) é um mecanismo de ataque onde o movimento do fluido remove, de forma contínua, a camada de óxido protetora da superfície metálica, expondo o metal a um novo processo de oxidação. Nesse aspecto, uma interação competitiva entre a taxa de formação de óxido protetor e a taxa de dissolução, provoca sucessivas quebras de sua camada, o que leva, após um longo tempo de exposição, ao afinamento das paredes dos componentes de equipamentos e tubulações, causando vazamentos e falhas catastróficas.

Nesse modo de corrosão, a microestrutura do material, as variáveis hidrodinâmicas, o pH, a temperatura e a concentração de oxigênio dissolvido desempenham papéis importantes [38]. Na literatura, é verificado que a taxa da FAC aumenta linearmente com o aumento da velocidade do fluxo [39], mas é importante destacar que em zonas de alta velocidade de fluxo, a tensão de cisalhamento da superfície torna-se significativamente elevada a ponto de gerar uma quebra da camada de óxido ou sua remoção mecânica. Nesse caso, a degradação é considerada como erosão-corrosão [40].

Embora a FAC seja comumente encontrada em aço-carbono, em função da baixa estabilidade da camada de Fe_2O_3 , certos aços inoxidáveis, em condições específicas, não são imunes a isso. Para que esse modo de corrosão aconteça, alguns parâmetros são necessários, como um pH menor que 6,5 ou maior que 9,5, o que leva a uma redução na estabilidade da camada passiva de Cr_2O_3 . A temperatura, como dito anteriormente, também desempenha um papel crítico para seu surgimento e, na literatura, tem sido observado que acima de 150°C, existe um aumento da difusão iônica na película passiva, aumentando a passagem de corrente elétrica através desta camada, o que resulta em quebras aleatórias ao longo da superfície [41].

Em relação aos estudos sobre a FAC em aços inoxidáveis, pode-se citar o trabalho de WHARTON *et al.* [42], que aborda a influência do fluxo na resistência à corrosão de uma tubulação de aço do tipo 304 em fluido clorado. Esse material foi submetido a uma faixa controlada de condições hidrodinâmicas em regime estático, laminar e turbulento, sendo, os pites metaestáveis, identificados nos três regimes, enquanto os pites estáveis foram mais evidentes no estático e laminar, o que foi atribuído à capacidade difusional dos íons de Cl^- e, em meios alcalinos, a presença de OH^- . Também foi verificado que a mudança do regime de escoamento tende a mudar a concentração e o equilíbrio iônico.

Em outro trabalho, MA *et al.* [43] avaliaram o aço inoxidável 316L a 565°C em uma mistura de nitrato e nitreto em solução contendo sal sob diferentes taxas de fluxo: 0,6 m/s, 1,3 m/s e 2 m/s. Nesse caso, foi observado que seus valores de perda de massa por corrosão, aumentaram com o aumento da taxa de fluxo. Para zonas de fluxo intermediário, houve a formação de uma camada escura de óxido sobre a superfície do material com a presença de Fe_2O_3 e óxidos espinéis de FeCr_2O_4 , os quais foram responsáveis pelo aumento da porosidade da camada.

Em se tratando de óxidos formados, nota-se que sua natureza é muito importante para determinar o quanto um material pode ser suscetível a esse modo de corrosão. Baseado nisso, FUJIWARA *et al.* [44], abordaram o efeito dos teores de Cr, de 0,03% a 0,3% em massa, e do pH da água, que variou entre 7,0 e 9,8, com relação às taxas de FAC em tubos de caldeira de aço-carbono submetidos às soluções aquosas a 150°C. Os resultados mostraram que em baixos teores de Cr, a camada de óxido apresentou Fe_2O_3 em sua composição, mas para valores $\geq 0,15\%$, observou-se uma interação do Cr com o Fe, havendo a formação de óxidos espinélicos do tipo $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, que propiciaram uma redução de 5% da porosidade da camada. Segundo os autores, esse efeito benéfico reduz a possibilidade de descompactação, fenômeno no qual a camada sofre um desprendimento, gerando vazios que aumentam sua taxa de permeabilidade.

Ao contrário da constatação anterior, pode-se, de outro modo, ocorrer transformações que levam ao surgimento de uma camada mais porosa e permeável em óxidos estáveis, como Cr_2O_3 . Nessa perspectiva, SUN *et al.* [45], notaram a presença de Fe_3O_4 no aço inoxidável 304, o que o fez mais suscetível à FAC, em função da alta porosidade deste óxido. Por outro lado, no aço inoxidável 316L houve a formação de espinélicos do tipo $(\text{Fe,Cr,Mo})_3\text{O}_4$, produzindo uma camada passiva mais compacta e menos solúvel, gerando uma barreira iônica que elevou sua resistência a esse modo de corrosão em comparação ao 304. Nesse caso, o Cr_2O_3 , principal óxido protetor, foi transformado, a partir de seu processo de dissolução, em diferentes espinélicos que, combinados em intercamadas com o Fe_3O_4 , pôde reduzir a resistência à FAC.

A formação de óxidos espinélicos é um processo complexo e pouco abordado na literatura, contudo, a transformação do Cr_2O_3 nestes tipos de óxidos, traz uma influência direta no comportamento do material, quando submetido a uma condição de fluxo. KUANG *et al.* [46], por exemplo, avaliaram o mecanismo de formação dos óxidos de aços inoxidáveis austeníticos do tipo 304 expostos a 294°C em um eletrólito com diferentes teores de oxigênio. Nesse estudo, o filme protetor consistiu em uma camada interna de espinélio enriquecida em Cr ($\text{Cr}(\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4)$), coberta por uma

camada externa de Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 e espinélios de Fe-Ni. Embora o filme fosse quimicamente mais estável, foram observados microfissuras e poros ao longo de sua espessura que, segundo os autores, formam canais interconectores que aumentam a permeabilidade de eletrólito, mantendo o processo de dissolução ativo. Tal condição foi abordada por MATTHEWS *et al.* [47] em um aço inoxidável austenítico 316L, onde a camada de óxido, contendo espinélios do tipo FeCr_2O_4 , apresentaram poros e microtrincas, o que demonstra que estes óxidos podem apresentar vulnerabilidades. Vale ressaltar que esses defeitos, quando combinado com o fluxo, trazem a ruptura frágil dos óxidos por tensões.

3.2 Influência das fases na corrosão dos aços inoxidáveis

Para uma compreensão completa do comportamento corrosivo dos aços inoxidáveis, é essencial levar em consideração seus aspectos microestruturais, desde que as fases existentes também desempenham um papel importante e decisivo na manutenção ou redução de sua resistência.

Nos aços inoxidáveis austeníticos, sua matriz γ é conhecida por possuir um filme passivo de Cr_2O_3 estável e autorregenerativo, sendo tal estabilidade reforçada em função do Ni que, embora apresente apenas uma pequena quantidade de Ni(II) na camada passiva, concentrando-se na liga metálica sob o óxido [48,49], é ainda capaz de retardar a penetração dos íons de Cl^- , elevando o potencial de pite (P_{pit}). A fase ferrítica (α), por sua vez, apresenta teores de Cr variando entre 11 e 30% e não possui praticamente Ni em sua composição. Muito embora forme Cr_2O_3 , seu filme passivo tende a ser menos denso e menos compacto, tornando esta fase mais suscetível à corrosão do que a austenítica [50].

Outro aspecto importante a ser considerado na resistência à corrosão de γ e α , são os contornos de grãos, onde sua energia de superfície é mais elevada, o que as tornam regiões preferenciais para precipitação de fases intermetálicas e processos de segregação de elementos que ocasionam falhas no filme passivo. Segundo QI *et al.* [51], a matriz γ dos aços inoxidáveis 316L possui uma baixa fração de C (<0,03%), o que reduz de forma significativa a formação de carbonetos do tipo M_{23}C_6 nos contornos dos grãos, entretanto, se forem feitos tratamentos térmicos durante a fabricação da liga de forma inadequada, estes podem favorecer a precipitação localizada de Cr_{23}C_6 , havendo dissolução de Cr nas vizinhanças, o que leva a iniciação do ataque intergranular. TERADA *et al.* [52] também afirmam que a formação e coalescência de inclusões não metálicas, como MnS, geradas a partir de um processo de segregação nos contornos dos grãos, produz regiões de descontinuidade do filme,

iniciando pites metaestáveis que podem evoluir para estáveis, a depender das condições de permeabilidade do fluido na camada passiva.

Em um estudo sobre aços inoxidáveis ferríticos envelhecidos feito por HUA *et al.* [53], foi identificada a corrosão intergranular em ambientes neutros, evidenciando que a heterogeneidade de composição ao longo dos contornos de grão pode comprometer a estabilidade do filme passivo. Assim, através de ensaios de imersão, ensaios eletroquímicos e caracterização microestrutural, os autores demonstraram que a segregação de Cr e C nos contornos de grãos, responsáveis pela nucleação de carbonetos de Cr, promoveu o surgimento de regiões com empobrecimento de Cr, que foram preferencialmente atacadas. Este ataque nos contornos de grãos aumentou com o aumento do tempo de envelhecimento, que foi de 2, 20 e 200h a 450°C.

Outra fase que pode estar presente nos aços inoxidáveis é ferrita delta (δ), que se forma em alta temperatura. Esta fase possui uma maior energia de contorno de grão em relação à ferrita α , e isso ocorre devido a sua morfologia vermicular, maiores parâmetros de rede ($\approx 0,292$ nm) e maior solubilidade de impurezas (S, P) [54,55,56]. O efeito da quantidade e morfologia da ferrita δ foi investigado por DE SOUZ SILVA *et al.* [57], em amostras de junta soldada de aço inoxidável 316L que foram submetidas a uma solução de 2 M H_2SO_4 + 1,5 M HCl em célula micro-droplet. Foi observado que, após a soldagem, sua quantidade variou de 5% a 10% na matriz austenítica. No ensaio de imersão no eletrólito proposto, a fase γ apresentou dissolução preferencial e redução do potencial de pite, enquanto a ferrita δ se manteve intacta até potenciais anódicos elevados, evidenciando sua maior resistência naquele meio agressivo. Assim, foi constatado que a ferrita δ reduziu as concentrações de Cr e Mo na matriz γ , o que intensificou a dissolução da austenita, mas manteve a ferrita como “ilha” resistente, retardando a propagação do ataque. Também foi observado que o aumento do aporte térmico, proporcionou uma taxa de resfriamento mais lenta, o que fez a austenita consumir a ferrita δ . Assim, a morfologia desta última se transformou de estruturas na forma de lâminas para esqueléticas ou vermiculares.

SUI *et al.* [58] estudaram ligas CF3 (austeníticas fundidas) tratadas termicamente com o objetivo de gerar ferrita δ em faixas de 2 % a 7 % e avaliaram, nesse caso, a sensibilidade à corrosão sob tensão. Após tratamentos de solubilização e envelhecimento, aplicaram testes de tração lenta (SSRT) em 3,5 % NaCl a 80 °C, medindo a redução de área e o tempo até fratura. Os resultados mostraram que a ferrita δ , a partir de uma fração de volume de 5%, foi capaz de aumentar a resistência à corrosão sob tensão deste material.

Muito embora a ferrita δ possa demonstrar uma maior resistência à corrosão por pites e corrosão sob tensão, sua composição e morfologia criam

regiões preferenciais de dissolução de Cr, principalmente nas regiões de interface γ/δ , o que pode resultar na precipitação de carbonetos de (Fe, Cr), como observado por KIM *et al.* [59]. Outro estudo que evidencia a propensão da ferrita δ a ter um papel de sítio preferencial de dissolução de Cr foi o realizado por REZAYAT *et al.* [60]. Os autores usaram um aço inoxidável com uma matriz austenítica com o objetivo de avaliar o efeito da ferrita δ retida, quando submetido a um tratamento térmico e durante o resfriamento após soldagem. Para isso, as amostras foram homogeneizadas a 1150°C por 6h, seguido de deformação a quente, entre 950 e 1150°C. Os resultados mostraram que os defeitos de rede introduzidos pela deformação termomecânica favorecem a remoção acelerada da ferrita δ , predominando o transporte de Cr e Fe ao longo das discordâncias. Isso é explicado através da energia de ativação para dissolução de ferrita δ que é de aproximadamente 131 kJ/mol, valor muito próximo à energia de ativação de pipe diffusion (difusão acelerada de átomos ao longo do núcleo de discordâncias cristalinas) em ferro (~134 kJ/mol).

ROSTAMI *et al.* [61], investigaram, na mesma linha, o efeito combinado de deformação a quente e rápido recozimento isotérmico sobre a cinética de dissolução da ferrita (δ) em aços inoxidáveis. Para isso, compararam dois protocolos: (a) homogeneização estática com recozimento convencional a 1000 °C e 1150 °C por até 3 h; e (b) tratamento termomecânico “hot compression” a 900 °C seguido de 10 min de recozimento nos mesmos patamares de temperatura. Os resultados demonstraram que os efeitos dos processos termomecânicos levaram a um aumento das discordâncias e consequente dissolução de ferrita delta, podendo assumir que essa dissolução ocorreu a partir do transporte de Cr e Fe ao longo das discordâncias modificadas principalmente na interface da γ/δ .

Em aços inoxidáveis duplex e super duplex, γ e α estão presentes em um balanço de 50% para cada fase. A interação entre estas fases e seus contornos de grãos são alvo de estudo, os quais revelam, em alguns casos, características diferentes daquelas vistas nos estudos feitos para cada fase separadamente. Em um aço duplex, por exemplo, como o 2205, os contornos de α/γ apresentam características híbridas que tendem a concentrar elementos de liga como N e Mo, fortalecendo, localmente, o filme passivo, o que reduz a dissolução preferencial de Cr e Fe nestes contornos de grãos [62]. A distribuição equitativa de γ e α em aços duplex, reduz também a possibilidade de surgimento de microcélulas galvânicas, diminuindo a susceptibilidade à corrosão uniforme. LUO *et al.* [32], mostraram que a variação de fração de volume de fases (45–55 % de α) no aço 2205, não altera significativamente a taxa geral de dissolução em meio alcalino, com valores de corrente de corrosão que

reduzem à medida que o pH aumenta (de 10,5 para 13,5) chegando a valores abaixo de $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, evidenciando a estabilidade da camada passiva.

Em relação à corrosão por pites, apesar da alta estabilidade da camada passiva neste material, LIU *et al.* [63], demonstrou que o potencial de ruptura da camada passiva (E_{pit}) na ferrita foi inferior ao da austenita. Esse comportamento foi atribuído a menor capacidade de absorção de N e Mo pela ferrita, o que enfraqueceu o filme passivo. Além da vulnerabilidade da fase ferrítica, que pode levar a formação de pites, tem-se a possibilidade de formação de fases intermetálicas nos contornos de grãos e em regiões adjacentes. Estas fases secundárias removem o Cr e o Mo da matriz criando regiões empobrecidas, tornando a camada passiva instável e preferencialmente atacada [64]. Alguns Estudos abordam que amostras sensitizadas podem conter até 50% mais fases intermetálicas do que amostras não sensitizadas a depender da morfologia o que leva a uma redução significativa na resistência à corrosão intergranular [65]. Muito embora os processos de sensitização sejam controlados não é possível eliminá-lo, ou seja, a depender do controle de qualidade dos aços é possível que regiões ou lotes contenham uma maior concentração de fases intermetálicas do que outras.

A presença de fases intermetálicas traz efeitos deletérios na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, como abordado por ZOU *et al.* [64]. Entretanto, isso pode ocorrer em todos os aços inoxidáveis, pelo fato de todos passarem por processos de fabricação que requerem algum tipo de tratamento térmico ou devido à exposição a altas temperaturas em função de sua aplicação.

CONEJERO *et al.* [66], investigaram a falha prematura do aço inoxidável 316L exposto a um meio contendo H_2SO_4 , e a correlacionaram à presença da fase σ que promoveu uma dissolução de até 40% de Cr e Mo nas áreas afetadas. Estas áreas foram preferencialmente atacadas nos contornos dos grãos na interface γ/γ com quebra localizada da camada passiva de Cr_2O_3 . Um resultado semelhante foi obtido por PARK *et al.* [67], que após o processo de soldagem por fricção, identificaram a fase σ , rica em Cr (~30%) e Mo (~5%), sendo que tais elementos foram removidos a partir da matriz adjacente, o que reduziu localmente a razão Cr/Fe na película passiva de $\approx 2,5$ para $\approx 1,2$.

A fragilização por fases intermetálicas foi também vista em aços inoxidáveis austeníticos estabilizados. CHANDRA *et al.* [68], analisaram o aço inoxidável 321 e observaram que os precipitados de fase σ , formados nos contornos de grãos γ/γ a 750°C após 200 h, consumiram o Cr da matriz adjacente. A formação de fase (σ) resultou em redução da resistência à corrosão, evidenciada por maior densidade de

corrente anódica nos ensaios eletroquímicos, demonstrando que a σ atua como sítio preferencial para ataque metálico.

A presença combinada das fases σ e χ também é vista na literatura, sendo que ambas podem ocorrer nos aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex. LLORCA-ISERN *et al.* [69] abordaram, de forma integrada, a precipitação destas fases e seus efeitos combinados na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex 2205 e 2507. Neste estudo, os autores mostraram que, após submeter os materiais a um envelhecimento isotérmico a 700°C e 900°C, houve, inicialmente, a precipitação da fase χ , a qual foi seguida pela fase σ , o que ocorreu predominantemente nos contornos α/γ . As análises de indicaram uma redução de 35% de Cr e de 20% de Mo nas zonas adjacentes a estas fases, o que evidenciou a dissolução preferencial de Cr, tornando-as, desse modo, anódicas em relação à matriz e levando a dissolução secundária do Fe. DOMÍNGUEZ-AGUILAR *et al.* [70], avaliou essas mesmas fases intermetálicas usando o ensaio pelo método galvanostático em 0,85M de NaCl a 50°C e observou que a combinação de $\sigma+\chi$ torna o pite mais estável e em maior quantidade, não especificada, reduz o potencial de corrosão de pite e à resistência à tenacidade a fratura do material.

Dessa forma, nota-se que, embora os aços inoxidáveis apresentem excelente resistência à corrosão, sua aplicação deve ser cuidadosamente avaliada, principalmente sob a perspectiva da interação das fases e de seus contornos de grãos com o eletrólito. Desde que tais processos de dissolução de elementos, a partir de regiões com presença de precipitados e fases intermetálicas, podem também ocorrer de médio a longo prazo, uma abordagem mais cuidadosa e customizada para cada aplicação se faz necessária.

3.3 Análise eletroquímica nos processos de dissolução metálica

A resistência à corrosão de ligas multifásicas, como os aços inoxidáveis, é, em sua maioria, determinada por ensaios de imersão, os quais buscam traduzir o comportamento da liga quando exposto a um determinado eletrólito. Entretanto, nem sempre é possível avaliar a evolução de um mecanismo de corrosão através desta técnica, principalmente se este possuir uma cinética lenta. Felizmente, estudos envolvendo processos de dissolução metálica em ligas multifásicas vem ganhando destaque nas pesquisas, onde fluidos específicos com composições complexas são aplicados. Diante desse cenário, o uso de técnicas eletroquímicas, que simulem a aceleração de um mecanismo de corrosão, traz resultados valiosos para os estudos dos materiais e suas aplicações.

Nesse sentido, OGLE *et al.* [71] investigaram amostras de aço inoxidável austenítico 304 em solução de 2M H₂SO₄ a 25°C, com o objetivo de avaliar os ciclos de ativação e passivação em 400 e 700mV, através de cronoamperometria, cujas curvas são apresentadas na Figura 3.3. Para os autores, tais valores correspondem a faixa onde, possivelmente, o potencial crítico (E_c) se encontra. Vale salientar que o E_c é considerado como o potencial a partir do qual os processos de dissolução anódica ocorrem. Assim, foi inicialmente observado, um pico transiente de corrente associado à quebra da camada passiva, seguido por um decaimento e consequente estabilização da corrente. Esse patamar de corrente de 10µAcm⁻², segundo os autores, está relacionado a um processo de repassivação gradual. Por outro lado, para os potenciais mais altos (~448V), a curva apresentou uma estabilidade sem a presença do pico transiente, apresentando uma dissolução de Cr e Fe por longo período de tempo.

Alguns estudos apresentados na seção anterior têm mostrado que as fases têm uma influência significativa no potencial eletroquímico, mas deve-se atentar que estas são, em muitos casos, um resultado dos tratamentos térmicos, sobretudo, naqueles aplicados durante a fabricação das ligas. Nesse caso, a sensitização, que leva a formação de Cr₂₃C₆ ou de fases deletérias, pode ocorrer, e a grande dificuldade está em identificar e avaliar sua contribuição nos mecanismos de corrosão. Em pequenas quantidades, onde o impacto nas propriedades mecânicas não é percebido, uma avaliação eletroquímica se torna necessária a fim de entender sua contribuição em mecanismos de corrosão onde a cinética é lenta, algo pouco abordado na literatura.

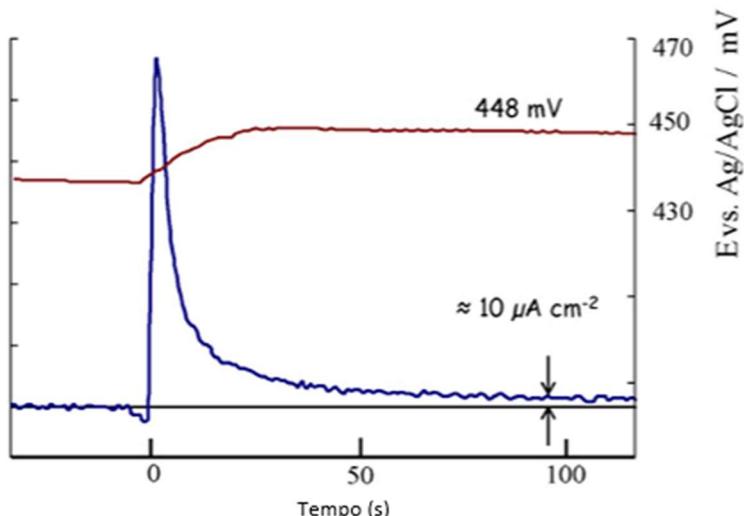


Figura 3.3: Curvas de cronoamperometria do aço inoxidável 304 em solução de 2M H₂SO₄ de 400 e 700 mV [71].

Nessa perspectiva, KANEMATSU *et al.* [72], avaliaram o comportamento corrosivo do aço inoxidável 316 sensitizado em uma solução de H_2SO_4 0,5 kmol·m⁻³ + KSCN 0,01 kmol·m⁻³ sem desaeração. Para isso, o aço inoxidável foi tratado termicamente em duas etapas: a 1323 K por 2,4 ks, seguido de resfriamento rápido; e a 923 K por períodos de tempo pré-determinados, a fim de gerar sensitização do material. A partir dos ensaios de voltametria cíclica, para uma faixa de varredura de -0,2V até 0,6V a 5mV/s, foi observado picos associados à oxidação, demonstrando o início da dissolução de Cr e Fe. Também foi notado que a densidade de corrente do pico anódico aumentou sistematicamente, de 50 μ A/cm² para 300 μ A/cm², para as amostras sensitizadas em diferentes tempos, como apresentado nos voltamogramas da Figura 3.4 para exposições em 61,2 e 158,4 Ks a 923K.

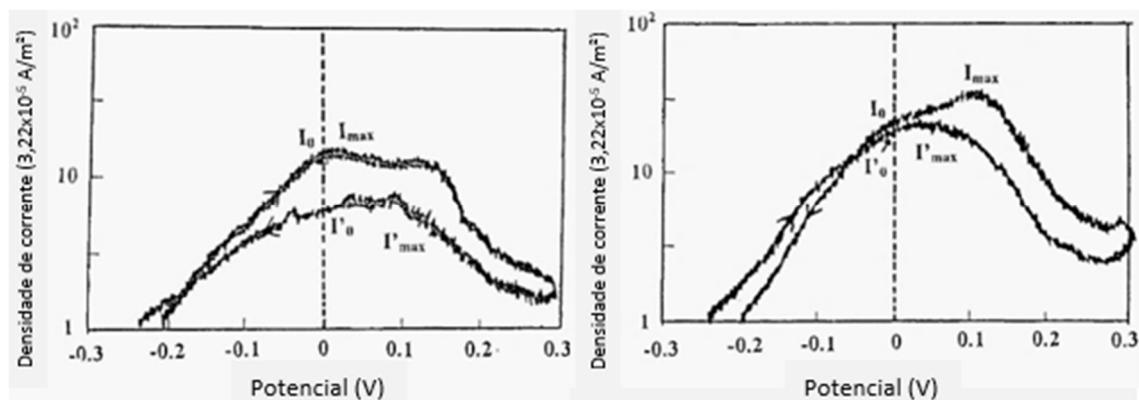


Figura 3.4: Voltamogramas cíclicos do aço inoxidável 316 sensitizado a 923 K: a) em 61,2Ks; e b) em 158,4Ks [72].

Outro fato identificado pelos autores, foi o deslocamento da curva para direita, demonstrando que os picos estão mais concentrados na zona transpassiva, a medida que os processos de sensitização ficam mais acentuados. No cronoamperograma, picos foram vistos no potencial de 0,4 V, os quais foram associados às dissoluções localizadas de Cr e Fe, sendo estes fenômenos representados por I₁ e I₂ na Figura 3.5. Para os autores, o estado constante de corrente não foi alcançado, contudo, é necessário ponderar que o tempo no qual o ensaio de cronoamperometria foi executado, não foi suficiente para verificar, de forma clara, seu comportamento a longo prazo.

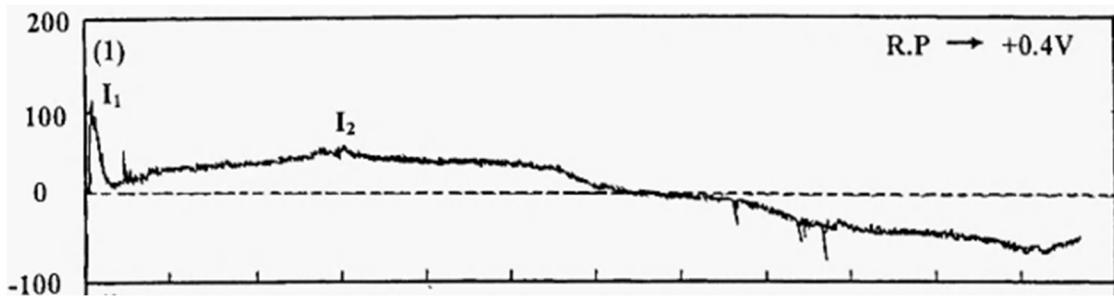


Figura 3.5: Cronoamperograma do aço inoxidável 316 sensitizado a 923 K durante 158,4 Ks no potencial de 0,4V [R62].

Seguindo a mesma proposta de identificação de mecanismos de corrosão através de ensaios eletroquímicos, Al KIEY *et al.* [73], avaliaram o aço inoxidável 904L em soluções aeradas de 1M de LiBr com pHs de 8,6 e 9,0 em diferentes temperaturas. Os picos de correntes foram avaliados usando polarização potenciodinâmica cíclica com varredura entre -700 a 700 mV a uma taxa de 5mV/s. Os resultados indicaram que a temperatura influencia o potencial de corrosão (E_{corr}) na zona ativa, o qual variou de -150 mV (25 °C) para -50 mV (70 °C), indicando uma menor passividade com o aumento da temperatura, enquanto na região passiva, essa variação foi de +100 mV e +300 mV, respectivamente. Quanto à densidade de corrente de passivação (I_{pass}), esta se elevou de $\approx 10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (pH 9, 25 °C) para $\approx 20 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (pH 8,6, 70 °C), indicando a existência de uma película mais “defeituosa” em condições menos alcalinas e quentes. Além disso, foi verificado que o potencial de pite (E_{pit}) se deslocou de +450 mV (25 °C) para +380 mV (70 °C), refletindo uma maior suscetibilidade em uma temperatura mais alta e pH mais baixos.

Ensaios de cronoamperometria foram também realizados neste material para um potencial de 580 mV a 25, 40 e 70°C, conforme observado na Figura 3.6. Um acréscimo de densidade de corrente foi somente notado a partir de 40°C, sendo que a 70°C, este acréscimo inicial de densidade corrente, foi seguido por uma estabilização da curva, gerando um estado constante entre ~100 e 600s, o qual, segundo os autores, está associado à instabilidade da camada passiva, embora tal afirmação tenha sido dada sem maiores detalhes.

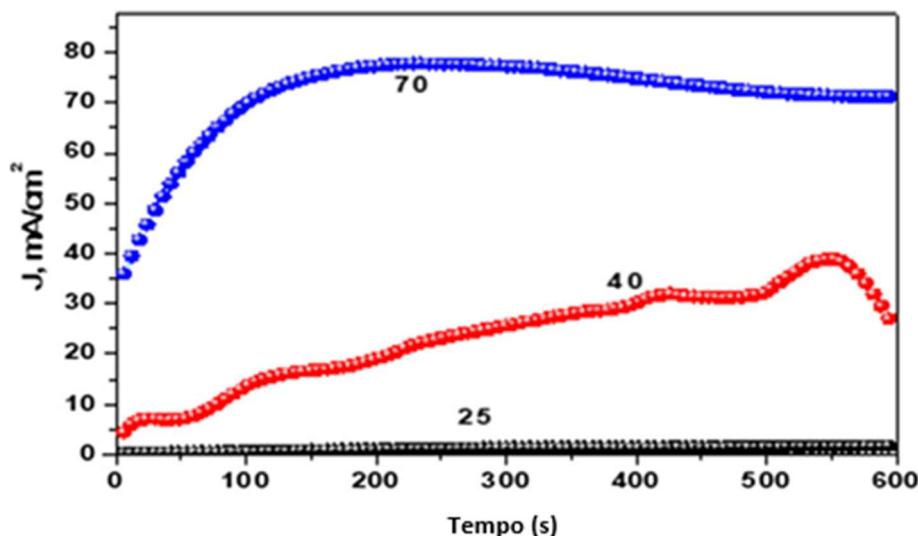


Figura 3.6: Curvas de cronoamperometria do aço inoxidável 904L a 25, 40 e 70°C em potencial de 580 mV [73].

A partir dos estudos citados, verifica-se que os ensaios eletroquímicos como polarização, voltametria cíclica e cronoamperometria são eficazes na identificação de parâmetros que traduzem as dinâmicas de quebra da camada passiva, como dissoluções preferenciais. Apesar das normas, como ASTM G48, fornecerem critérios valiosos para pites e sensitização, estas não capturam etapas que permitem a extração de parâmetros cinéticos essenciais, como os potenciais de corrosão (E_{corr}) e de pite (E_{pit}), além do comportamento da densidade de corrente ao longo do ensaio. Portanto, tais metodologias foram incorporadas na investigação dos aços inoxidáveis 316L, 430 e 2205 em meio alcalino da presente tese que, acompanhado das caracterizações microestruturais, aprofundará o entendimento do comportamento corrosivo destes materiais, o que também será bastante útil na detecção de mecanismos de corrosão que podem estar presentes nas temperaturas e meio estudados, pavimentando, dessa maneira, o caminho para a escolha de ligas inoxidáveis de desempenho superior.

4. Materiais e Métodos

4.1 Seleção e coleta de amostras de aço inoxidável 316L em ambiente industrial

4.1.1 Origem das amostras

Nesta primeira etapa do estudo foram utilizadas amostras provenientes da unidade da Bayer, localizada em Camaçari-BA. Esta unidade é responsável pela formulação de diferentes tipos de fluidos para proteção de cultivos. No caso em questão, as amostras foram obtidas a partir de um tubo de aço inoxidável 316L que pertencia ao sistema de recirculação da planta de formulação de um fluido de processo a base de iminodiacetato dissódico. Este fluido se constitui como um dos principais componentes para a formulação do herbicida glifosato e suas características são descritas na seção 4.3. O fluxograma simplificado do processo químico nesta parte da unidade é apresentado na Figura 4.1.

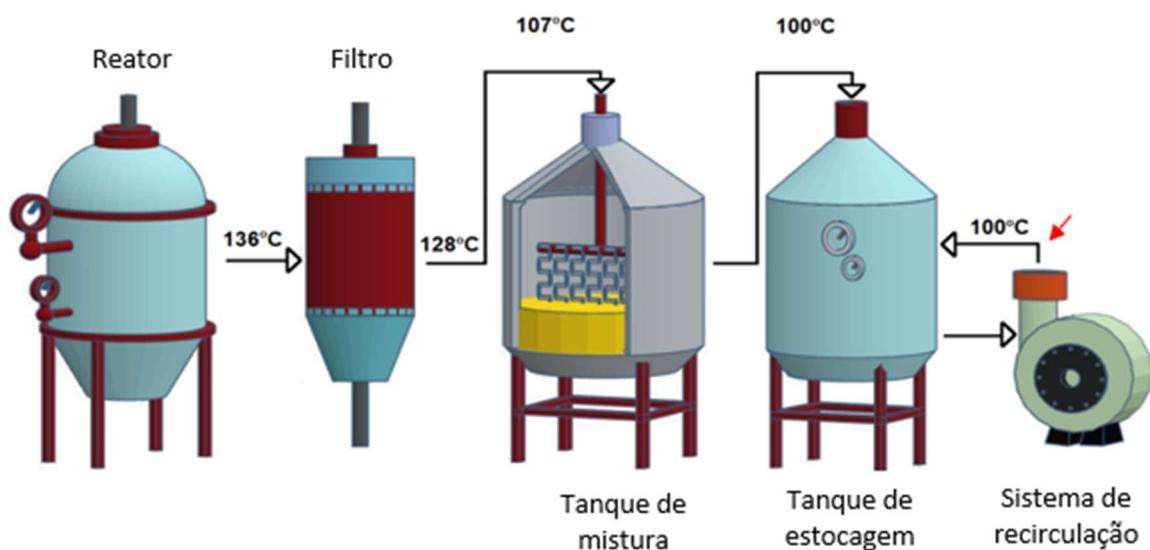


Figura 4.1: Fluxograma geral do processo de formulação do fluido a base de iminodiacetato dissódico.

Dessa forma, observa-se que a planta é constituída por um reator de processo, onde a reação química ocorre com a utilização de catalizadores, que auxiliam na redução de sua energia de ativação, minimizando a formação de subprodutos indesejáveis. Nesta etapa, a temperatura do produto alcança 136°C que, ao passar pelo processo de filtragem, com intuito de recuperar os catalisadores arrastados na corrente após a reação, atinge 128°C. Essa temperatura é levemente reduzida para 107°C em função da perda de carga, quando o fluido é transferido para o tanque de

mistura, onde ocorre sua homogeneização. A etapa subsequente se dá no tanque de estocagem, onde o fluido é recirculado através de um sistema de tubulação, com o objetivo de mantê-lo homogeneizado. Tanto no tanque de estocagem, quanto no sistema de recirculação, a temperatura é de 100°C. Para esta última etapa, é importante ressaltar que a planta de processo foi montada em 2001 e, até 2012, o sistema de recirculação operava com o uso de resfriadores, o que permitia atingir a temperatura de 80°C. A temperatura de 100°C acima citada, corresponde, portanto, a condição sem o uso de resfriadores, que permanece atualmente. Essa informação é relevante para análise das amostras deste estudo, as quais foram retiradas a partir de um tubo de processo, que falhou em 2021, após 20 anos de operação, cujo período abrange ambas as condições. A indicação do local da falha está sinalizada por uma seta vermelha no fluxograma da Figura 4.1 e uma descrição mais detalhada das condições das amostras é abordada na próxima seção.

4.1.1.1 Aspecto do local de extração das amostras

Os tubos de processo do sistema de recirculação são fabricados em aço inoxidável 316L (ASTM A-403 WPS 316L) com diâmetro de 3" e são revestidos por uma manta aluminizada, utilizada como isolante térmico para evitar a solidificação do fluido. O local escolhido para a extração das amostras foi na área ao redor da falha, onde houve perda de contenção, evidenciada pela presença de produto cristalizado na superfície externa do tubo, como mostra a Figura 4.2a. A Figura 4.2b apresenta uma trinca circundada por um marcador industrial a fim de ressaltar a falha, a qual foi registrada após remoção da manta aluminizada e limpeza com vapor de água.

Como dito anteriormente, as amostras foram retiradas de um tubo que falhou após 20 anos de operação, apresentado na Figura 4.2c, e em sua superfície interna são observadas duas regiões bastante distintas: uma escura e outra clara, sendo esta última caracterizada por uma elevada perda de espessura, como observado nas Figuras 4.2d e 4.2e. Portanto, foram obtidas amostras da região escura, designada como 316L-RE, e da região clara, designada como 316L-RC que estão distribuídas na região interna ao tubo em regiões disposta no sentido circumferencial e longitudinal.

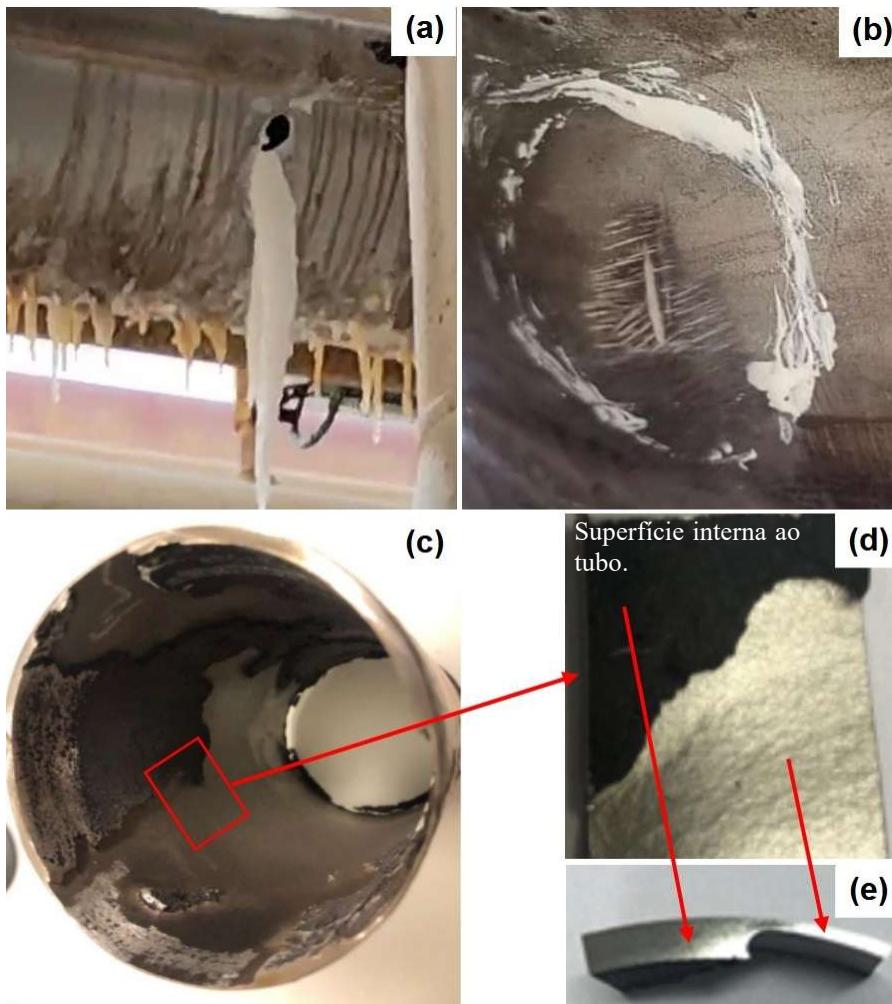


Figura 4.2: Aspecto de um tubo com falha apresentando perda de contenção em (a) e após limpeza em (b). Visão geral do tubo de aço inoxidável 316L removido para análise de falha após 20 anos de operação em (c), mostrando em (d) que sua superfície interna contém regiões escuras e claras, as quais possuem diferentes espessuras (e).

Nas regiões 316L-RE e 316L-RC foram efetuadas medidas de espessura de parede, cujos valores são apresentados na Tabela 4.1. Uma região do tubo sem danos aparente, designada como 316L-SDA, foi também analisada somente para comparação dos teores dos elementos da liga.

Tabela 4.1. Espessuras de parede das amostras selecionadas do tubo de aço inoxidável 316L após falha.

Amostra	Espessura de parede (mm)
316L-RE	$3,07 \pm 0,08$
316L-RC	$0,85 \pm 0,15$

4.2 Seleção de aços inoxidáveis para avaliação do comportamento corrosivo

Para comparação das amostras provenientes do ambiente industrial, foi utilizada uma amostra intacta de aço inoxidável 316L com a mesma especificação (ASTM A-403 WPS 316L) e mesma espessura de parede: 3,05 mm com tolerância dimensional de 12,5%. Este material foi tratado como amostra de referência, a qual foi designada como 316L-R. Desde que os aços inoxidáveis duplex ($\alpha+\gamma$) e ferríticos (α) são também amplamente utilizados em aplicações para equipamentos e tubulações de processo, foi também considerada a análise dos tipos 2205 e 430, respectivamente, a fim de avaliar o efeito de suas microestruturas sobre o comportamento corrosivo, comparando seus desempenhos com a amostra 316L-R, que possui uma matriz austenítica (γ). Além disso, uma análise sistemática do comportamento desses materiais em um ambiente industrial altamente agressivo e pouco estudado nos permitirá compreender melhor o mecanismo de falha e propor soluções viáveis de monitoramento, seleção de materiais e proteção dos aços inoxidáveis usados para este fim. No caso dos tipos 2205 e 430, as nomenclaturas utilizadas foram as mesmas dos materiais comercializados, sendo todos os aços inoxidáveis analisados no mesmo fluido de processo.

4.3 Meio corrosivo

O meio corrosivo utilizado foi um fluido de processo denominado DSIDA, visto que o composto principal, ao final de uma série de reações complexas, é o iminodiacetato dissódico. A pressão e temperatura das reações são em torno de 10,55 Kgf/cm²g e 160°C, respectivamente. Este composto principal corresponde a praticamente 40% da composição do fluido, o qual também possui NaOH na faixa de 1,3 a 1,5%. De modo geral, o fluido apresenta uma densidade de 1,32 g/cm³ (fluido viscoso), pH de aproximadamente 11,7, condutividade de 30,730 µS/cm e uma coloração esbranquiçada, sendo estável entre 80° a 100°C. Por se tratar de um processo industrial, maiores informações sobre as características físico-químicas, composição do fluido e reações envolvidas no processo, não foram autorizadas pela Bayer.

O DSIDA é o principal precursor para a fabricação do glifosato que é um composto organofosforado utilizado como princípio ativo de vários defensores agrícolas. A manipulação deste fluido exige uma série de protocolos e recomendações importantes para garantir a segurança daqueles que o manipulam, bem como para evitar que o DSIDA não sofra degradação durante o transporte para o laboratório e nem durante a realização dos ensaios. Portanto, na liberação de amostras de DSIDA

para o laboratório, foi necessário o cumprimento de uma série de exigências de segurança, as quais são apresentadas no fluxograma da Figura 4.3. Cada liberação teve uma validade de 90 dias com possibilidade de apenas duas renovações. Para este estudo foram necessárias novas liberações, o que demandou pedidos de renovações extraordinárias, as quais foram feitas mediante relatório de justificativa no sistema.

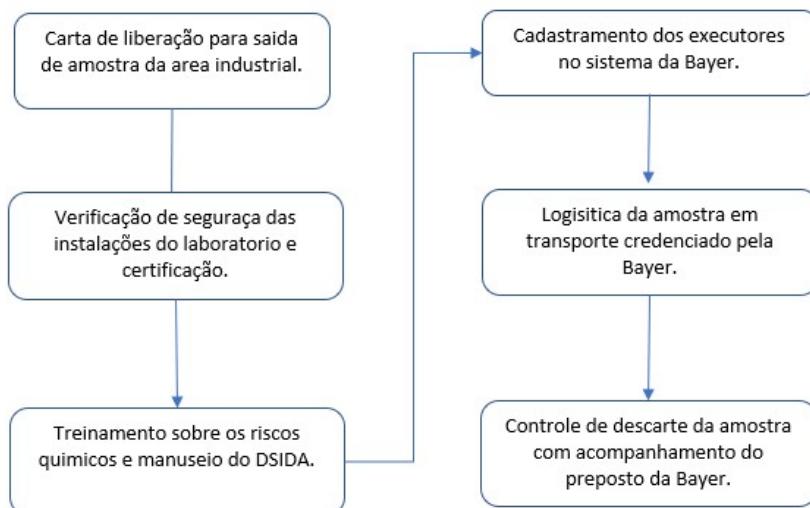


Figura 4.3: Fluxograma de liberação de amostras de DSIDA da área industrial.

Da saída do fluido do ambiente industrial até a chegada ao laboratório, o tempo máximo foi de uma hora em função dos riscos de cristalização deste produto, que foi acondicionado em garrafas térmicas devidamente especificadas, mantendo a temperatura em aproximadamente 90°C.

4.4 Técnicas de caracterização

4.4.1 Espectroscopia de emissão óptica

As composições químicas das amostras oriundas do ambiente industrial (316L-SDA, 316L-RE e 316L-RC) e em condições como fabricada (316L-R, 2205 e 430) foram determinadas por meio de um espectrômetro de emissão ótica da Hitachi, modelo Oxford Foundry – Master Série 44M0056. Na realização desta análise, todas as amostras foram limpas em banho ultrassônico com álcool isopropanol e acetona na proporção de 7:3 para remoção de impurezas e, em seguida, secas com ar quente.

4.4.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X foi empregada para a determinação das fases presentes no substrato e nas camadas de óxidos das amostras 316L-R, 2205 e 430 nas condições como fabricada e após ensaios de cronoamperometria e de ensaios de imersão. Na condição de campo (ambiente industrial) foram também analisadas as amostras 316L-RE e 316L-RC. Na obtenção de todos os difratogramas de raios-X foi utilizado o equipamento Shimadzu XRD 6000 com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e passo de varredura de 0,02°. Para análises de amostras contendo camadas de óxidos, as medidas foram realizadas em ângulo rasante (*Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXRD*), com ângulo de incidência de 1°.

A identificação das fases foi realizada através da utilização dos bancos de dados: *Crystallographic and Crystallochemical database for minerals and their Structural Analogues*, *Inorganic Crystal Structure Database*, *Crystallography Open Database* e *American Mineralogist Crystal Structure Database*.

4.4.3 Microscopia óptica

As micrografias das amostras 316L-R, 2205 e 430 foram obtidas através de um microscópio óptico Zeiss Scope.A1 com sistema *Infinity corrected* (ICS). Para isso, tais amostras foram submetidas a uma preparação metalográfica que consistiu de embutimento em resina de cura a frio, lixamento com lixas de SiC até grana 1200, polimento com pastas de diamante de 6,0 μm e 3,0 μm e ataque químico com águarégia (75% de HCl e 25% de HNO₃). A morfologia e a intensidade dos processos corrosivos foram também avaliadas através desta técnica com base na norma ASTM G46-94.

Para a revelação das fases presentes na microestrutura do aço inoxidável duplex 2205 foi utilizado o ataque químico por meio do reagente Behara. Esse reagente é tradicionalmente empregado na análise de aços duplex, pois apresenta elevada seletividade na diferenciação entre ferrita, austenita e possíveis fases intermetálicas, como sigma (σ) e chi (χ), as quais podem precipitar em condições de exposição prolongada a temperaturas intermediárias.

Após o polimento metalográfico até pasta de alumina 1 μm , as amostras foram submetidas ao ataque químico por imersão, em temperatura ambiente, durante aproximadamente 10 a 30 segundos, tempo suficiente para revelar os contornos de grão e permitir a identificação de fases.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura JOEL, modelo JSM-5700, com detector de Energia Dispersiva (EDS), foi utilizado para uma análise mais detalhada das superfícies das amostras de ambiente industrial (316L-RE, 316L-RC) e como fabricadas (316L-R, 2205 e 430) antes e após os ensaios eletroquímicos e de imersão a fim de identificar os mecanismos envolvidos nos processos corrosivos. Nesse sentido, foram obtidas imagens de elétrons secundários e realizadas análises pontuais nas camadas de óxidos para estimativa das composições químicas em determinadas regiões das amostras.

4.5 Ensaios para avaliação do mecanismo de corrosão

4.5.1 Ensaios eletroquímicos

4.5.1.1 Preparação dos eletrodos para os ensaios eletroquímicos

Inicialmente as amostras de aços inoxidáveis foram cortadas nas dimensões de 10mm x 10mm. Em seguida um fio de cobre maciço de 2mm de diâmetro foi soldado as amostras para garantir o contato elétrico durante os ensaios eletroquímicos. Com o objetivo de deixar apenas uma face das amostras em contato com o eletrólito, as amostras foram embutidas a frio com resina acrílica. Antes da realização dos ensaios, as superfícies das amostras foram devidamente preparadas. As amostras 316L-RE (Figura 4.4 b) e 316L-RC (Figura 4.4C), tiveram a superfície retirada de campo preservada. Estas foram limpas com acetona e mantida em banho com água quente na temperatura de 80°C por 1 h com o objetivo de remover resíduos de DSIDA impregnado. As demais amostras tiveram a superfície preparada através de lixamento com lixas de SiC até grana 1500. Posteriormente as amostras foram polidas em suspensão de alumina de 1, 0,3 e 0,05 µm para obter um acabamento espelhado e isento das marcas deixadas na etapa de lixamento. Após essa etapa as amostras foram desengorduradas em banho ultrassônico com álcool isopropanol e acetona, na proporção de 7:3. Mesmo após o polimento com alumina, as amostras ainda não apresentavam um bom acabamento de superfície e por este motivo um polimento eletrolítico foi realizado usando uma célula descontinua, onde as amostras de aços inoxidáveis atuaram como ânodo e uma haste de cobre eletrolítico, foi usada como cátodo. A distância entre os eletrodos foi de aproximadamente 5 mm e a solução eletrolítica utilizada foi composta de 60% de ácido fosfórico, 20% de ácido sulfúrico, 10% de glicerol e 10% de água. Os parâmetros aplicados em cada amostra foram: potencial de 4 V e tempo de 3 min. A Figura 4.4 mostra o eletrodo obtido após o embutimento.

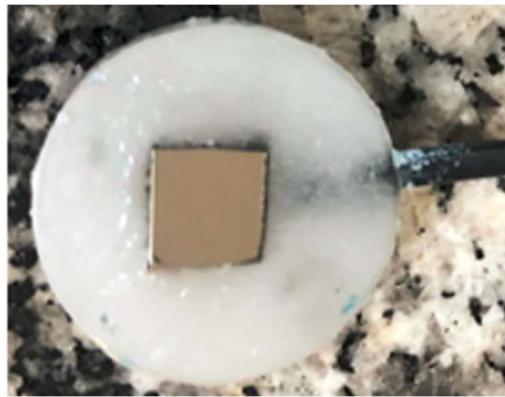


Figura 4.4: Padrão do corpo de prova utilizado no ensaio de corrosão.

4.5.1.2 Sistema dos Ensaios Eletroquímicos

As curvas de polarização, voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizadas com o auxílio de um Potenciómetro/Galvômetro PGSTAT 302N. Para os ensaios uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi utilizada, onde os eletrodos de trabalho foram as amostras 316L-RE, 316-RC, 316L-R, 2205 e 430. Para o contra eletrodo foi usado uma haste de platina e o eletrodo de referência foi o eletrodo de Ag/AgCl. Os ensaios eletroquímicos foram realizados nas temperaturas de 80°C e 100°C já que o DSIDA só se mantém estável dentro dessa faixa. Uma vez que as temperaturas são elevadas para manter a estabilidade do eletrodo de referência, os ensaios foram realizados com o eletrodo de referência fora do eletrólito e utilizando uma ponte de salina, conforme pode ser observado no arranjo da Figura 4.5. Embora o uso deste arranjo seja relatado na literatura em sistemas semelhantes a esse estudo, antes de adota-lo, testes foram realizados de modo a garantir que nenhum tipo de interferência provocasse alterações nos resultados.

Durante todo o ensaio as temperaturas foram monitoradas e o eletrólito não foi agitado mecanicamente. As curvas de polarização anódica foram iniciadas após a estabilização do OCP (potencial de circuito aberto) que ocorreu em 1h. As amostras foram polarizadas partindo do OCP até o potencial de -1500 mV no ramo anódico e do OCP até 1500 mV no ramo catódico. A velocidade de varredura adotada para o ensaio de polarização foi de 1mV/s e para o ensaio voltametria a taxa de varredura foi de 5mV/s com patamares de 1 mV. Os ensaios de cronoamperometria foram realizados nos potenciais -0,12V; 0,1V e 0,36V, esses potenciais foram selecionados com base na região de transpassivação das curvas anódicas. Todos os ensaios deste estudo foram realizados em triplicata.

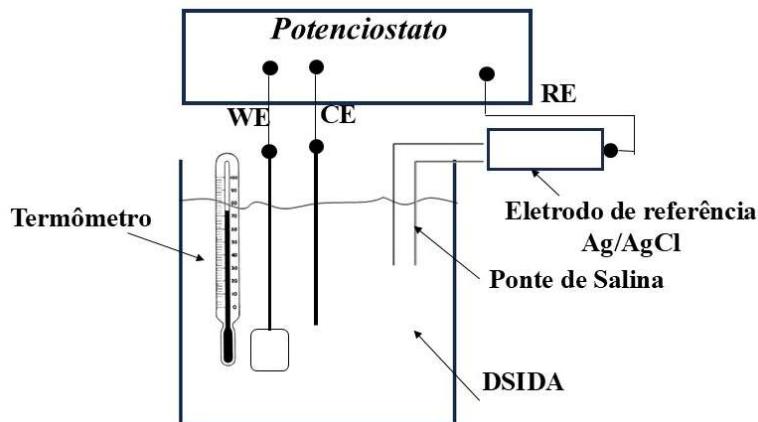


Figura 4.5: Sistema utilizado nos ensaios eletroquímicos.

4.5.2 Ensaio de imersão

Com o objetivo de compreender melhor o mecanismo de corrosão, ensaios de imersão foram executados nas amostras 316L, 430 e 2205 em ambiente industrial. Os corpos de prova foram fabricados e preparados de acordo com a norma ASTM G31. As bordas e os furos de fixação foram isolados com duas camadas de tinta epoxy totalizando uma película de proteção de 10 micras. O isolamento é importante para evitar corrosão por fresta nas amostras e mascarar os resultados. As amostras foram imersas por período de 9 e 18 meses que correspondia a tempos programados da abertura dos reservatórios de DSIDA. Os corpos de prova foram fixados com arames de liga de níquel (Ni) e as hastes fabricadas em aço inoxidável austenítico 316L, utilizada com suporte para os corpos de prova, foram fixadas usando soldagem na face da tampa do bocal de entrada do equipamento, conforme Figura 4.6 abaixo. Foram instaladas um total de 3 amostras para cada material em cada período de teste totalizando 18 amostras.

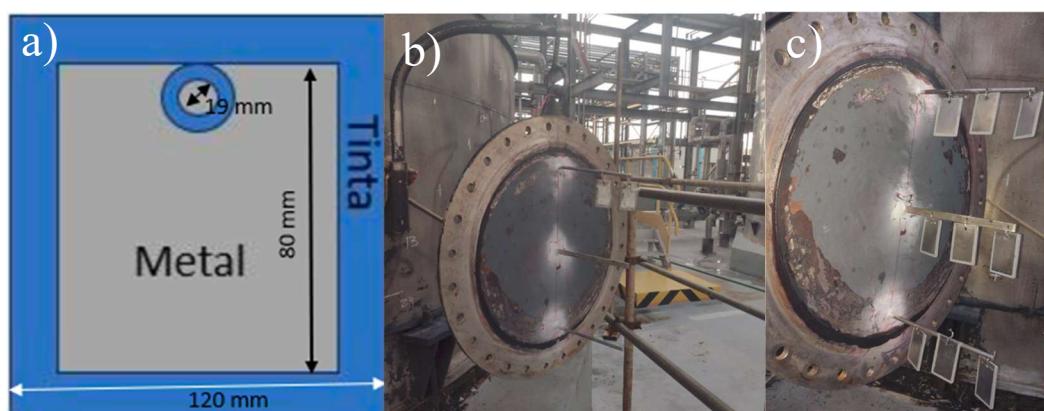


Figura 4.6 Esquemático do teste de imersão. a) Dimensões das amostras, b) Fixação das hastes na tampa do tanque, c) Disposição de instalação dos corpos de prova.

5. Resultados e Discussão

5.1 Análise morfológica das amostras extraídas do ambiente industrial

Os materiais discutidos nesta seção correspondem às amostras 316L-RE e 316L-RC e 316L-SDA, que foram extraídas de um tubo de processo (Figura 4.2c) pertencente ao sistema de recirculação da planta de formulação do fluido a base de iminodiacetato dissódico (Figura 4.1). Embora os aspectos morfológicos e corrosivos de tais amostras sejam o foco principal deste estudo inicial, a amostra de referência, 316L-R, foi também levada em conta na análise dos resultados para um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos.

A Tabela 5.1 mostra suas composições químicas, onde pode-se observar que a 316L-R possui teores de elementos de liga e de impurezas consistentes com a norma ASTM A 403/A 403M – 02 (ASTM, 2002) [74]. Considerando a 316L-RE, nota-se, por outro lado, uma variação bastante significativa dos elementos na região escura, onde há um enriquecimento especialmente de Cr, Mn, Si e C, enquanto que os teores de Ni e Mo são reduzidos. Nesta amostra, o valor bastante elevado de Cr é esperado pela maior afinidade do Cr com o oxigênio em comparação com o Fe, ocasionando a formação do óxido de cromo, mas o aspecto escuro e poroso da superfície desta amostra indica a existência de óxidos de outra natureza, a serem discutidos mais adiante.

Tabela 5.1: Composições químicas (% em peso, Fe balanceado) das amostras de aço inoxidável nas regiões escura (316L-RE) e clara (316-RC) do tubo degradado. As designações 316L-R e 316L-SDA correspondem à amostra de referência e à região do tubo sem danos aparente, respectivamente e 316L-ARE região após remoção da região escura.

Amostras	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo
Padrão ASTM (2002)	≤0,03 0	≤2,00 0	≤0,04 5	≤0,030	≤1,00 0	16,000- 18,000	10,000- 14,000	2,000- 3,000
316L-R	0,028	1,369	0,020	0,015	0,720	17,550	10,080	2,760
316L-SDA	0,300	1,950	0,016	<0,0007	0,610	17,000	12,200	2,170
316L-RE	0,800	4,820	<0,005	<0,005	2,660	>35,000	2,850	0,430
316L-RC	0,030	1,740	0,030	<0,0007	0,380	17,000	12,800	1,810

316L-ARE	0,025	0,89	0,029	<0,0007	0,430	17,52	11,01	2,00
----------	-------	------	-------	---------	-------	-------	-------	------

Para a região do tubo aparentemente sem danos, 316L-SDA, os teores são relativamente próximos ao da amostra 316L-R, exceto pelo teor de carbono de 0,3% em peso, que é ainda mais elevado em 316L-RE, podendo ser oriundo de uma possível contaminação inicial a partir do fluido ou do catalisador usado na reação. A amostra 316L-RC e 316L-ARE, por sua vez, apresentam uma composição de acordo com norma ASTM A 403/A 403M – 02 (ASTM, 2002) [74], apesar do teor de Mo ser levemente abaixo do mínimo requerido pela especificação na amostra 316L-RC. Nesta amostra é importante ressaltar que, pela Tabela 4.1, sua espessura de parede do tubo é de $(0,85 \pm 0,15)$ mm, o que mostra que houve uma grande redução, desde que na região escura, sua espessura é de $(3,07 \pm 0,08)$ mm, a qual é semelhante àquela corresponde a 316L-R. Isso indica que a falha se deve ao fato da espessura do tubo ter sido reduzida a um nível em que não foi mais possível suportar a carga operacional, sendo tal situação verificada em outros estudos [75,76]. De acordo com KAIN *et al.* [77], esse tipo de condição é normalmente observado em tubulações de aço-carbono expostos a água corrente ou vapor úmido e é caracterizado como uma corrosão acelerada por fluxo (FAC). No caso do aço inoxidável, é visto que este material é menos suscetível à FAC, sendo o grau 316L mais adequado, embora seja relatado que sua taxa de expansão térmica é cerca de 1,4 vezes maior do que à do aço-carbono, sendo também vulnerável aos cloretos que possam estar presentes no isolamento térmico [78]. Na presente investigação, o tubo degradado é um aço inoxidável 316L, que falhou após 20 anos de operação. Quando se trata da FAC, os principais fatores que a influenciam são: a microestrutura do material, as variáveis hidrodinâmicas, o pH, a temperatura e a concentração de oxigênio dissolvido [79]. Nesse aspecto, vale ressaltar que a FAC é considerada essencialmente um processo de corrosão eletroquímica auxiliado por dissolução química e transferência de massa [78]. Neste estudo, uma maior atenção foi dada à microestrutura das amostras, incluindo também aspectos relativos aos produtos de corrosão, bem como à corrosão eletroquímica em temperaturas nas quais o tubo operava no sistema de recirculação.

Assim, para a identificação das fases presentes no substrato e nas camadas de óxidos, análises por difração de raios-X foram realizadas nas amostras 316L-R, 316L-RE e 316L-RC, cujos difratogramas são apresentados na Figura 5.1. Na amostra 316L-R, Figura 5.1a, observa-se picos característicos das fases austenita (γ), ferrita (δ) e sigma (σ). Neste tipo de aço, a matriz austenítica se constitui como a microestrutura padrão [80], e um tratamento a 1040 °C com resfriamento rápido, para evitar a reprecipitação de carbonetos, é sugerido pela norma ASTM A312/A312M-01a [81]. A

ferrita δ presente neste aço sem costura (INOX S/C SCH 10S), deve ser oriunda do processo de solidificação da liga. De acordo com PADILHA *et al.* [82], uma vez que a ferrita δ tenha sido formada, sua completa eliminação durante o processamento termomecânico pode não ocorrer, sendo até mesmo possível sua sobrevivência após o tratamento térmico de solubilização. Nesse caso, vale salientar que se um aço inoxidável austenítico contiver ferrita δ , tal material é ainda mais suscetível à precipitação de σ [83], sendo este fato coerente com a identificação de ambas as fases no aço inoxidável 316L (Figura 5.1a). Segundo BARCIK *et al.* [83], a taxa de precipitação de sigma (σ) a partir da ferrita δ é cerca de 100 vezes mais alta do que a taxa de precipitação de sigma (σ) a partir da austenita (γ).

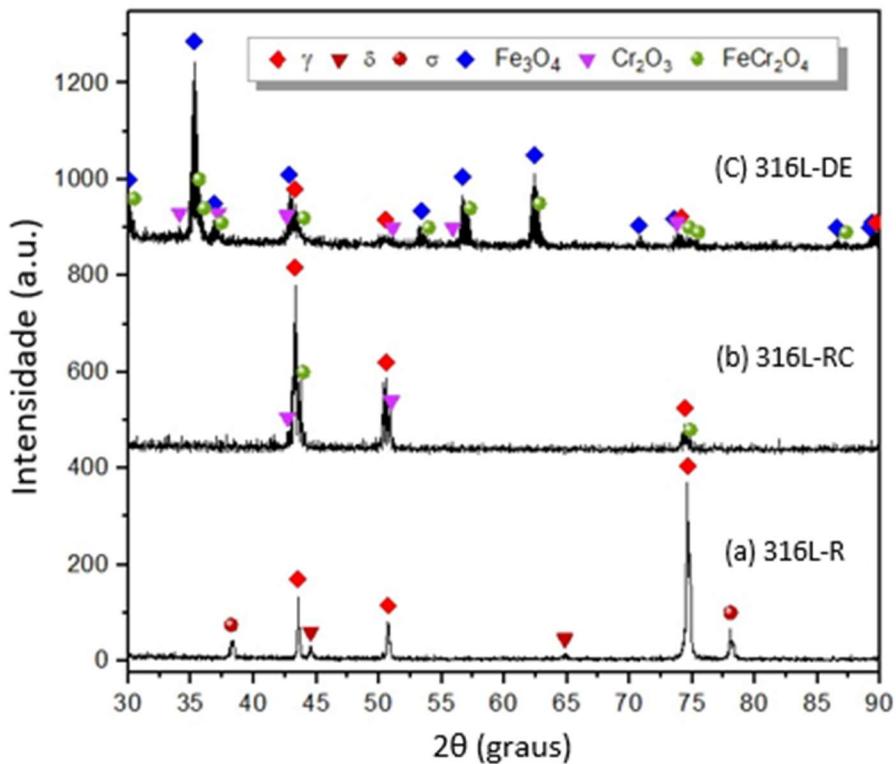


Figura 5.1: Difratogramas de raio-X das amostras de referência, 316L-R (a), da região clara, 316L-RC (b), e da região escura, 316L-DE (c).

Na amostra 316L-RC, Figura 5.1b, foi identificada a austenita (γ), mas nenhum pico da ferrita (δ) ou fase sigma (σ) foi encontrado. Por outro lado, nota-se que os picos de austenita (γ) são bastante largos e assimétricos evidenciando a presença de uma sobreposição de picos com outras fases minoritárias. Ao levar em conta as fases identificadas na amostra 316L-RE (Figura 5.1c), verifica-se que estes picos de menor intensidade, que circundam os picos de austenita (γ) em 316L-RC, são

correspondentes ao Cr_2O_3 e FeCr_2O_4 , os quais são mais numerosos na amostra 316L-RE. Para a região escura, deve-se ressaltar que os picos de maior intensidade são correspondentes ao Fe_3O_4 (magnetita) sendo, portanto, o óxido majoritário, cuja amostra ainda exibe picos atenuados da matriz austenítica. Os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 5.1b-c indicam, dessa forma, que na amostra 316L-RC, proveniente da região de falha, a magnetita deve ter sido dissolvida a ponto de expor uma superfície metálica quase isenta de óxidos, desde que esta amostra evidencia sobretudo picos correspondentes ao material metálico, tal como observado por KAIN *et al.* [78].

Os óxidos acima citados são relatados no estudo de BEHNAMIAN *et al.* [84], onde o aço inoxidável austenítico 310S foi exposto a um ambiente aquoso supercrítico na temperatura de 500°C por um longo tempo de exposição (20000 h). Os autores observaram a formação de Fe_3O_4 na camada externa, o espinélio $(\text{Fe},\text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$ na camada interna, e $(\text{Mn},\text{Cr})_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ na camada de transição no substrato. Aqui, vale lembrar que, na amostra 316L-RE, o Mn e o Si apresentaram teores acima do especificado pela norma ASTM A 403/A 403M – 02 (ASTM, 2002), de 4,82% e 2,66% em peso, respectivamente, como mostra a Tabela 5.1. Esta concentração de manganês indica que tal elemento pode estar presente na estrutura de ambos os óxidos, FeCr_2O_4 e Cr_2O_3 , tal como observado por BEHNAMIAN *et al.* [84]. Além disso, é visto que este elemento pode formar partículas de MnO sobre a superfície do Cr_2O_3 devido a sua maior difusão quando comparado ao cromo [85]. Para o Si, deve-se também considerar a possibilidade de uma combinação com o oxigênio para a formação do SiO_2 que, de acordo com os autores, foi detectado apenas em locais com presença de microtrincas nos contornos dos grãos.

Nas condições apresentadas é comum a ocorrência de alterações na composição química do material ao longo dos contornos dos grãos próxima à superfície exposta ao fluido BEHNAMIAN *et al.* [84], o que pode enfraquecer significativamente a resistência dos grãos e gerar danos, ocasionando o surgimento de microfissuras. Para HU *et al.* [86], a distribuição e constituição das fases desempenham um papel importante para sua iniciação e propagação no processo de corrosão acelerada por fluxo (FAC). Portanto, uma análise microestrutural foi realizada na amostra 316L-RC, conforme apresentado na Figura 5.2, onde pode-se observar o ataque nos contornos dos grãos e a presença de pites e escavações intra e intergranulares. Aqui, vale destacar que, embora a amostra corresponda à região clara, esta foi removida de uma área do tubo degradado próxima da região escura, sendo os sulcos mais profundos à esquerda e no canto superior esquerdo da Figura 5.2a, referentes a tais zonas de transição.

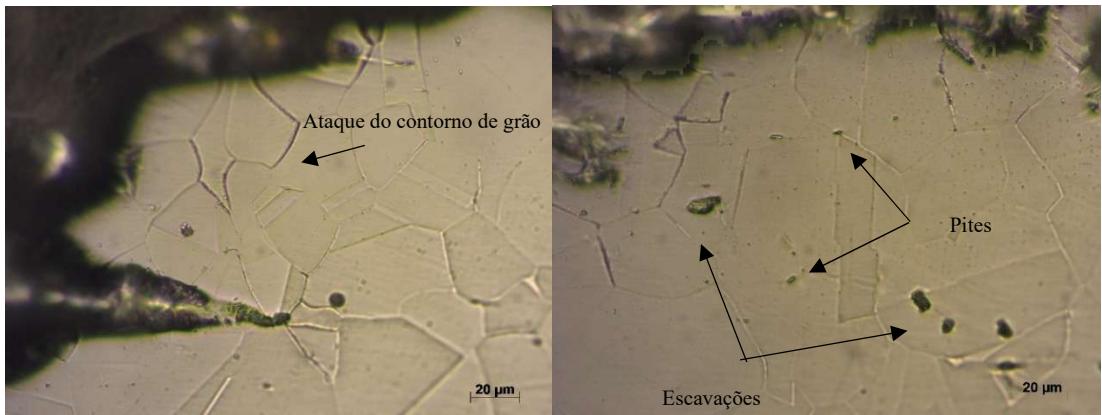


Figura 5.2: Micrografias da amostra 316L-RC no plano da superfície, evidenciando a existência de corrosão localizada, tanto nos contornos dos grãos (a), quanto dentro do grão (b) na matriz austenítica.

As evidências de corrosão localizada na amostra 316L-RC podem estar associadas a um novo ciclo de formação da camada escura, uma vez que a elevada perda de espessura, identificada na região clara, deve ser oriunda de ciclos anteriores do mesmo mecanismo. De acordo com HU *et al.* [86], em condições estáticas, isto é, sem movimentação do fluxo, a corrosão generalizada é o tipo dominante, mas em condições de fluxo dinâmico, a corrosão localizada torna-se o principal modo de falha uma vez que o fluxo tende a criar regiões de turbilhonamento, preferencialmente, em descontinuidades como os pites aumentando sua dimensão e atingindo camadas mais internas e localizadas. Alguns autores afirmam que os óxidos gerados podem preencher completamente os pites, restringindo seu crescimento, por outro lado, os mesmos argumentam que os pites iniciais poderiam ocasionar perturbações no fluxo, introduzindo microturbulências em torno das áreas anódicas, o que prejudicaria a formação das camadas protetoras.

Ao levar em conta o aço inoxidável 316L, é visto que as fases ferrita (δ) e sigma (σ) são prejudiciais para a resistência à corrosão, desde que ambas removem o Cr e Mo da matriz austenítica [81-87]. Além disso, a fase σ tende a nuclear principalmente nos contornos dos grãos, embora seja também observada em discordâncias, falhas de empilhamento, interfaces e heterogeneidades químicas, sendo estes locais também relacionados à ferrita [81-88]. Tais condições, especialmente de precipitação nos contornos dos grãos, são condizentes com a corrosão localizada observada nas micrografias da Figura 5.2. Contudo, deve-se salientar que δ e σ não foram identificadas na amostra 316L-RC (Figura 5.1b), mas é plausível admitir que se a corrosão localizada foi iniciada pela presença destas fases, as chances seriam reduzidas de encontrá-las, dadas as condições microestruturais observadas. Ademais, como dito acima, tais fases são ricas em Mo [82] e, nesse aspecto, já foi discutido que

seus teores estão abaixo do esperado na amostra 316L-RC (1,81% em peso), sendo ainda mais reduzido na amostra 316L-RE, o qual é de 0,43% (Tabela 5.1), embora nesta última exista uma camada de óxido, na qual a participação deste elemento parece ser bastante reduzida ou nula, considerando a natureza dos óxidos identificados na Figura 5.1c. De qualquer forma, pode-se inferir que este menor teor de Mo já detectado em 316L-RC, deve ser também uma consequência do ataque localizado com provável remoção das fases citadas.

A camada de óxido da amostra 316L-RE foi analisada por MEV/EDS e é apresentada na Figura 5.3, onde nota-se que sua superfície é bastante porosa. A Figura 5.3a, com uma menor magnificação, já evidencia a presença de danos dispersos ao longo desta camada, os quais possuem cavidades com diferentes tamanhos. Na Figura 5.3b, verifica-se ainda a ocorrência de fissuras e de zonas de fragmentação, como indicado pela linha contínua e área tracejada, respectivamente. Tais defeitos são normalmente observados quando a camada de óxido se torna mais espessa, o que aumenta a tensão interna, dando origem a fissuras que, por sua vez, facilitam a fragmentação [89, 90]. De acordo com WEI et al. [91], o efeito da velocidade do fluxo na FAC é normalmente transmitido por meio da tensão de cisalhamento da parede imposta à superfície do material e, tal tensão, cresce com o aumento da velocidade do fluxo [86]. Nesse caso, deve-se destacar que mesmo que a tensão de cisalhamento da parede seja insuficiente para provocar danos mecânicos na camada de óxido, é visto que esta pode intensificar sua fragmentação [86].

A Figura 5.3c mostra que toda a superfície da camada de óxido da amostra 316L-RE é constituída por cristais poligonais com facetas planas com tamanho de cristalito grosso em torno de 20 μm , enquanto o tamanho do cristalito fino é cerca de 7 μm . Estes cristais poligonais são condizentes com a formação do Fe_3O_4 , identificado por difração de raios-X (Figura 5.1c). Sua presença em toda a camada exterior foi observada POR BEHNAMIAN et al. [84], no aço inoxidável 310S, o que indica que o FeCr_2O_4 e Cr_2O_3 se encontram mais próximos do substrato. Nesse sentido, os autores afirmam que os cátions de Fe são transportados através do FeCr_2O_4 , ocorrendo uma reação posterior com o fluido que resulta na formação de uma camada espessa de magnetita. Além disso, é dito que a própria reação entre o Fe e o Cr_2O_3 ocasiona a formação do FeCr_2O_4 em uma etapa anterior. Também é notado que os filmes passivos se tornam mais ricos em óxidos de ferro à medida que o pH aumenta [92] e, neste estudo, vale enfatizar o pH do fluido é de 11,66.

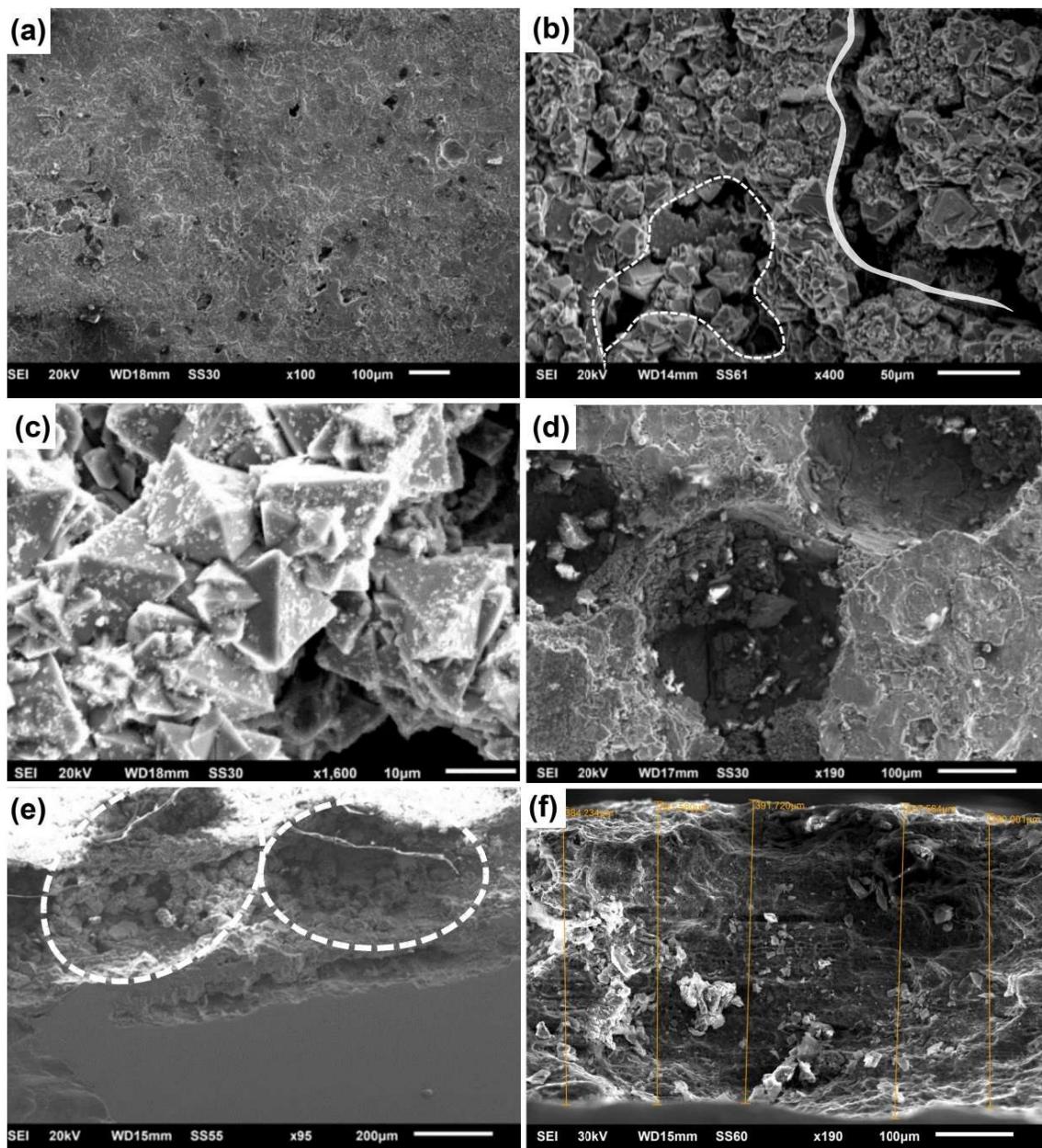


Figura 5.3: Imagens SEM da camada de óxido da amostra 316L-RE, mostrando seu aspecto morfológico e danos identificados (a-d). As seções transversais (e-f) apresentam a profundidade dos danos e uma estimativa da espessura da camada, respectivamente.

A Figura 5.3d mostra que a camada de óxido também possui cavidades arredondadas, o que pode estar relacionado a uma etapa posterior aos danos observados na Figura 5.3b, onde a movimentação do fluido nas áreas contendo óxidos fragmentados pode criar vórtices que aceleram a transferência de massa, gerando uma grave corrosão localizada. HU *et al.* [86], que estudaram o aço-carbono SA106B com diferentes velocidades de fluxo, consideraram que as pequenas cavidades adjacentes na camada de óxido podem se fundir em uma grande cavidade devido à

movimentação do fluido. No presente estudo, a tubulação operava com vazão de 20 m³/h.

A seção transversal da amostra 316L-RE foi também avaliada a fim de obter mais informações sobre estas áreas. Assim, nota-se, através da Figura 5.3e, que as áreas com perdas de material, indicadas pelos círculos brancos, possuem cavidades profundas que atingem praticamente o substrato. A partir destas áreas, o fluido tende a permear e continuar o processo de corrosão, dando sequência aos processos de dissolução da camada de óxido, o que pode explicar a evolução da perda de espessura do aço inoxidável, uma vez que esta diminui à medida que a corrosão avança. A Figura 5.3f mostra uma região onde os óxidos se mantêm intactos, evidenciando que se trata de uma camada bastante espessa, cujo valor médio é de (391,02 ±9,4) µm.

Na Figura 5.4a, é apresentada uma imagem correspondente a uma zona de transição entre as regiões escura e clara. Como discutido anteriormente, a camada externa da região escura é constituída pelo Fe₃O₄ e, nesse caso, tem sido observado que em componentes de aço-carbono sujeitos à corrosão acelerada por fluxo (FAC), este óxido de ferro se forma entre 95°C e 260°C [78]. Tal fato mostra que a retirada dos resfriadores, a qual fez o sistema de recirculação operar a 100°C, onde antes atingia 80°C, associada com um pH alcalino do fluido a base de iminodiacetato dissódico, proporcionou uma intensificação da formação de magnetita. Aqui, vale destacar que, dos 20 anos de vida útil deste tubo, os oito últimos se deram em condição de temperatura mais elevada.

Ainda na Figura 5.4a, nota-se uma mudança brusca na topografia da superfície interna do tubo, onde há uma alta perda de espessura, como indicado pelo triângulo azul da Figura 5.4c. Esta pequena região na zona de transição exibe um padrão de superfície típica da FAC com escoamento monofásico que, de acordo com KAIN et al. [78], é caracterizada pela sobreposição de “pites na forma de ferraduras”, sendo alguns deles apontados por setas. Esse processo corrosivo produz um aspecto conhecido como “casca de laranja”, normalmente visto em baixos aumentos, como apresentado na Figura 5.4b. Nesse sentido, pode-se afirmar que a região clara mostrada na Figura 4.2d, também possui uma morfologia consistente com o descrito.

A imagem no canto superior esquerdo da Figura 5.4b, correspondente à amostra 316L-RC com maior magnificação, confirma a presença de “pites em ferradura” na região de menor espessura, onde ocorreu uma dissolução acentuada da camada de óxido, cujo comportamento foi inferido pela análise de difração de raios-X (Figura 5.1b), desde que os picos mais intensos são da matriz austenítica. Com relação a tal morfologia dos pites, ABE et al. [93] também a identificaram, sendo

notada uma mudança para finos *scallops* em áreas mais distantes. No presente estudo, pode ser observado algo semelhante na Figura 5.4d, correspondente à área indicada pelo triângulo verde da Figura 5.4c, a qual é mais afastada dos “pites em forma de ferradura”, verificados na área apontada pelo triângulo vermelho. Esta formação de *scallops* é normalmente ligada à solubilização do ferro na camada limite entre o fluido e o óxido [94,95]. Na Figura 5.4d é destacada, por um círculo tracejado, uma área onde *scallops* ainda menores são notados.

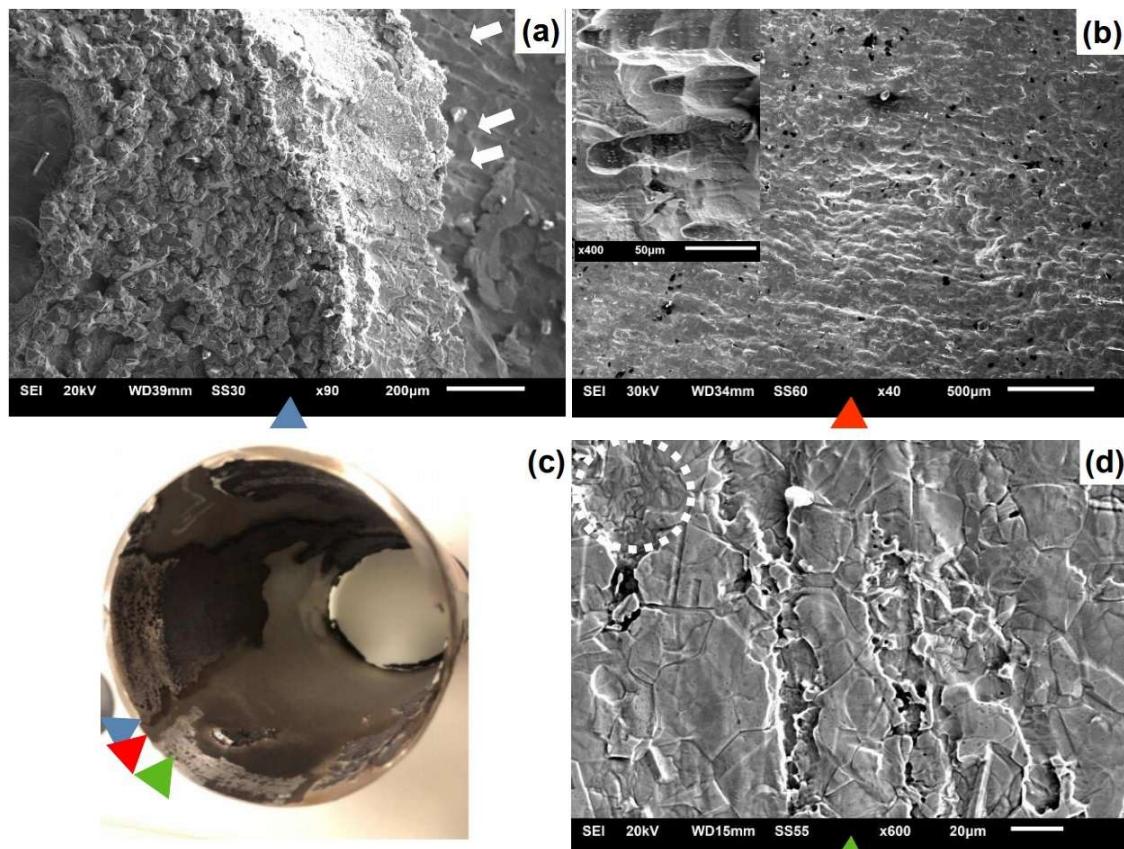


Figura 5.4: Imagens SEM (a,b,d) da superfície interna do tubo de aço inoxidável 316L após falha em serviço (c). A imagem em (a) corresponde a uma zona de transição entre as regiões escura (amostra 316L-RE, vista em Fig. 6) e clara (amostra 316L-RC, apresentada em (b) e (d)). Os triângulos em azul, vermelho e verde indicam as localizações das imagens no tubo, e as setas em (a) e o círculo em (d) evidenciam a presença de “pites na forma de ferraduras” (também destacados no canto superior esquerdo de (b)) e de finos *scallops*, respectivamente.

Como o tubo analisado é um aço inoxidável 316L, é importante considerar que a solubilidade do ferro na matriz é reduzida através da adição de Cr, ao promover a formação de FeCr_2O_4 , o qual apresenta uma menor solubilidade de espécies de Fe em relação ao Fe_3O_4 , diminuindo, dessa forma, a taxa da FAC [95]. Nesse aspecto, vale lembrar que o FeCr_2O_4 foi identificado por difração de raios-X na região escura (Figura

5.1c), sendo também notado alguns de seus picos na região clara (Figura 5.1b). Além disso, sendo o aço inoxidável 316L constituído por vários elementos de liga, estes também podem produzir efeitos benéficos por meio de mecanismos diferentes. Nesse sentido, CUBICCIOTTI *et al.* [95] notou, por exemplo, que no aço com Cu, este elemento não é oxidado, mas apenas o Fe, que forma o Fe_3O_4 ; assim, o Fe se dissolve no fluido, ao passo que o Cu permanece no metal, se acumulando em uma região subjacente à camada de óxido à medida que o Fe é removido por corrosão. Nessas condições, é proposto que o Cu impede mecanicamente a passagem do Fe para esta camada, o que ajudaria a retardar o processo corrosivo. Para o caso específico dos aços inoxidáveis, tem-se observado que o Ni também dificulta o acesso do Fe às camadas passivas, as quais se tornam mais isolantes à medida que o teor de Ni aumenta [96]. MAURICE *et al.* [97], por outro lado, verificaram que nos aços inoxidáveis austeníticos 304L e 316, há uma ocorrência de enriquecimento de Ni na fase metálica abaixo do filme passivo, cujo comportamento retarda a formação de Cr_2O_3 ao reduzir a taxa na qual o Cr metálico fica disponível para a passivação da superfície. Para a amostra 316L-RC, nota-se que o teor de Ni é de 12,8%, sendo, portanto, um pouco maior do que na amostra de referência (316L-R), de 10,08% de Ni, mas ainda dentro do especificado pela norma (10-14% de Ni, Tabela 2), ao passo que na amostra 316L-RE, seu teor é de 2,85%. Assim, ao levar em conta que o Ni é um elemento austenitzante e que seu teor é um pouco mais elevado em 316L-RC, pode-se supor que exista um eventual enriquecimento de Ni nesta amostra. No caso do 316L-RE, o valor bastante reduzido de níquel é coerente com a incorporação muito baixa de Ni^{2+} na camada de óxido em ligas austeníticas [97].

Quanto à morfologia observada na Figura 5.4d, acrescenta-se que, sendo a superfície solúvel, uma interação entre o fluxo e qualquer irregularidade desta superfície leva ao desenvolvimento das rugosidades denominadas de *scallops* e, sua formação e evolução, desempenharão um importante papel na taxa de afinamento do tubo [94]. Tais irregularidades na superfície são tratadas como defeitos por VILLIEN *et al.* [94] e, como nas regiões de perda de espessura, há praticamente uma remoção da camada de óxido, o substrato metálico é, portanto, exposto. Ao levar em conta que Hu *et al.* [86] consideram que a microestrutura é responsável pelo surgimento e propagação da FAC, então pode-se dizer que novos ciclos surgirão com as mesmas características dos estágios iniciais do processo corrosivo. Os mesmos autores, nesse caso, observaram que no aço-carbono SA106B, as regiões de perlita são sítios preferenciais para a corrosão localizada, devido ao forte efeito microgalvânico entre a ferrita α lamelar e o Fe_3C lamelar. Neste estudo, sulcos mais profundos são

observados em áreas próximas aos contornos dos grãos, onde as fases ferrita (δ) e sigma (σ) precipitam preferencialmente, como discutido anteriormente.

5.1.1 Análise eletroquímica: influência da temperatura no processo corrosivo

Para as amostras 316L-RC, 316L-RE e 316L-R foram obtidas as curvas de polarização anódica nas temperaturas de 80°C e 100°C, as quais são apresentadas na Figura 5.5. Estes resultados, inicialmente, mostram que aumento da temperatura acelera os processos corrosivos, uma vez que as curvas são deslocadas para regiões de maiores densidades de corrente a 100°C. Nesse aspecto, vale ressaltar que o sistema de recirculação operou 12 anos com o uso de resfriadores, que mantinham a temperatura em 80°C, e 8 anos sem o uso destes, o que provocou o aumento de 20°C, como informado na seção 4.1. Portanto, pode-se afirmar que o aumento da temperatura certamente influenciou a cinética dos processos eletroquímicos nas amostras em ambiente industrial, desde que associada a um pH alcalino, favorece a formação do Fe_3O_4 [98], podendo, dessa forma, ser considerada como um dos fatores que contribuíram para a falha do tubo de processo.

Com base nos parâmetros eletroquímicos aproximados, mostrados na Tabela 5.2, nota-se que, em 100°C, foram obtidos os maiores valores de corrente crítica (I_{crit}) e os menores valores de potencial de ruptura (E_b), com exceção da amostra 316L-RE100 que apresenta um potencial de ruptura um pouco mais elevado que a amostra 316L-RE80. Em relação ao potencial de corrosão, nenhuma mudança importante foi notada para as amostras nas duas condições avaliadas. Uma análise mais detalhada revela que a amostra 316L-RE, independente da temperatura, apresenta os maiores valores de I_{crit} , além de um considerável deslocamento das curvas para valores de densidade de correntes mais elevados que os observados para as amostras 316L-RC e 316L-R. Esse resultado corrobora com os difratogramas de raios-X, onde foi observado o Fe_2O_3 como o óxido majoritário nesta amostra, embora tenha-se observado o Cr_2O_3 e FeCr_2O_4 em menores proporções.

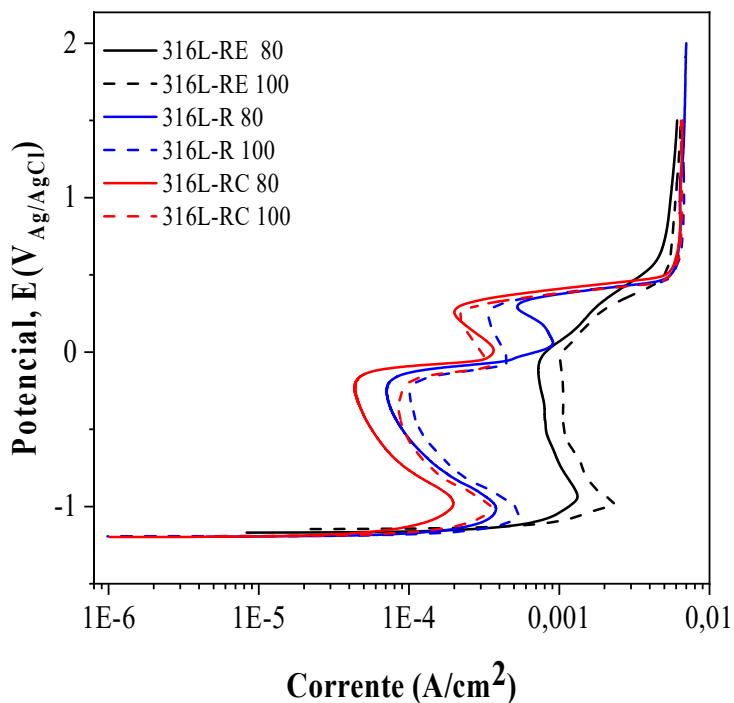


Figura 5.5: Curvas de polarização anódica para as amostras 316L-RE, 316L-R e 316L-RC em meio de DSIDA nas temperaturas de 80°C e 100°C.

Tabela 5.2: Parâmetros eletroquímicos aproximados das amostras de ambiente industrial, 316L-RE e 316L-RC, e da amostra de referência, 316L-R, a 80 e 100°C.

Amostras	$I_{crit}(A/cm^2)$	$E_b(mV)$	$E_{corr}(mV)$
316L-RE80	$1,32 \times 10^{-3}$	-39,82	-1.497,80
316L-RE100	$2,32 \times 10^{-3}$	-16,32	-1.496,73
316L-R80	$3,79 \times 10^{-4}$	-198,46	-1.195,07
316L-R100	$5,35 \times 10^{-4}$	-252,38	-1.194,15
316L-RC80	$1,97 \times 10^{-4}$	-184,45	-1.197,51
316L-RC100	$3,49 \times 10^{-4}$	-210,82	-1.193,54

As amostras 316L-RC e 316L-R apresentam, de modo geral, comportamentos eletroquímicos semelhantes e este fato também pode ser explicado através dos resultados de DRX e análise de suas composições químicas. Na amostra 316L-R foram identificadas as fases austenita (γ), ferrita (δ) e sigma (σ). Por outro lado, na amostra 316L-RC foi identificada a austenita (γ) e os óxidos Cr_2O_3 e $FeCr_2O_4$, mostrando estes últimos, picos menos intensos que os encontrados na amostra 316-RE. Vale lembrar que, de acordo com a FAC, a camada de magnetita (Fe_3O_4) é removida pelo fluido, deixando o material metálico novamente exposto ao meio para

dar início a mais um ciclo do processo corrosivo [98]. Desta forma, é esperado que a amostra 316L-RC apresente uma baixa intensidade dos picos de Cr_2O_3 e FeCr_2O_4 por se tratar de uma superfície onde a camada de magnetita foi removida e um novo ciclo está iniciando e, por este motivo, seu comportamento é semelhante ao da amostra 316L-R. Contudo, ainda pode-se perceber que as amostras 316L-RC apresentam um desempenho ligeiramente superior em relação às amostras 316L-R. Embora esse resultado seja contraintuitivo, o mesmo pode ser explicado levando em consideração três fatores: composição da amostra, ausência de fases deletérias (possivelmente removidas nos estágios iniciais da FAC) e formação da camada de óxido protetor. De acordo com a Tabela 5.2, a amostra 316L-RC apresenta em sua composição, um teor de Ni mais elevado. Este elemento é importante na melhoria da resistência à corrosão do material [99]. Além disso, as fases δ e σ , ricas em Cr, que poderiam provocar um efeito microgalvânico durante o ensaio, não foram detectadas e, por fim, tem-se ainda para amostra 316L-RC, uma superfície que já apresenta uma camada dos óxidos Cr_2O_3 e FeCr_2O_4 que possuem caráter protetor contra a corrosão, enquanto na amostra 316L-R, a camada de óxido iniciada é decorrente apenas do tempo de execução do ensaio eletroquímico e, possivelmente, é ainda muito fina e não recobre totalmente toda a superfície.

Dessa forma, pode-se dizer que os resultados obtidos nessa etapa do estudo permitiram um melhor entendimento dos mecanismos que levaram a degradação das amostras em ambiente industrial. Este primeiro conjunto de resultados, somado a revisão da literatura, indica a existência de lacunas no entendimento da interação dos aços inoxidáveis com o fluido de processo aqui avaliado, o que leva aos seguintes questionamentos: Qual o comportamento eletroquímico associado ao mecanismo de corrosão que aponta para a FAC? Qual a influência da microestrutura na forma de corrosão observada nas condições estabelecida para este estudo? É possível através dos ensaios eletroquímicos estabelecer critérios que direcione a seleção de materiais que atuem em condições operacionais semelhantes à deste estudo? Uma vez selecionado o material, os ensaios eletroquímicos podem contribuir para o monitoramento deste material evitando falhas precoces? A partir disso, buscou-se, então, aprofundar os aspectos microestruturais com acréscimos de novos ensaios corrosivos para a amostra de referência, 316L-R, de matriz γ , sendo também estabelecido um comparativo com outros aços inoxidáveis, 2205 ($\alpha+\gamma$) e 430 (α), para compreender o papel das fases existentes.

5.2 Análise microestrutural dos aços inoxidáveis 316L-R, 2205 e 430

A Figura 5.6 apresenta a microestrutura do aço 316L-R, que é constituída por grãos poligonais contendo maclas, os quais são típicos da fase austenítica. Sua estrutura cúbica de face centrada (CFC) é estabilizada principalmente pelo Ni, que possui um teor de 10,08% em peso, como apresentado na Tabela 5.1. Este tipo de aço possui uma excelente resistência à corrosão, tanto em meios ácidos, como alcalinos em função da estabilidade da camada passiva, formada predominantemente pelo óxido de Cr. Nesse aspecto, convém destacar que o teor de Mo (2,76%, Tabela 5.1) no 316L-R, confere uma melhoria na resistência à corrosão por pites e por corrosão sob tensão [100-101-102].

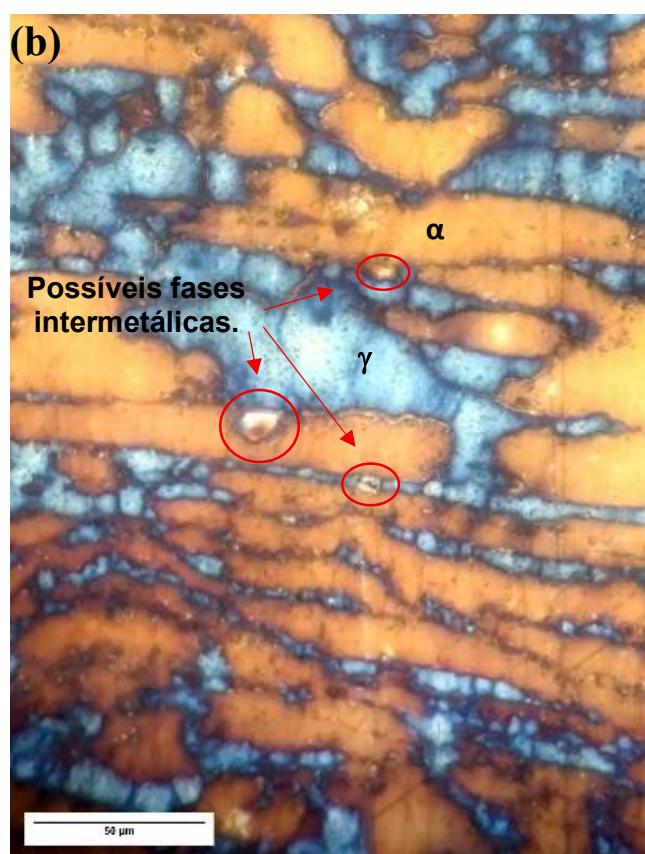
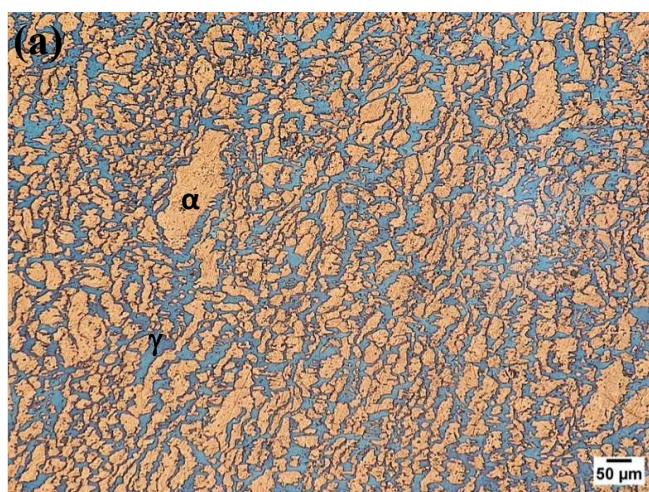


Figura 5.6: Micrografia do aço inoxidável 316L-R na condição como fabricado (amostra de referência).

O difratograma de raios-X correspondente à amostra 316L-R, é observado na Figura 5.1a que, apresenta, além da austenita, picos referentes às fases δ e σ . Como discutido anteriormente na seção 5.1, a ferrita δ é possivelmente oriunda do processo de solidificação da liga e, pela literatura, esta ferrita residual possui uma fração de volume entre 5 e 10% nesse tipo de aço, sendo 6% o valor mais comumente observado [103,104]. Aqui, deve-se atentar que a fase δ estimula a precipitação de σ e, em razão de ambas possuírem teores de Cr maiores do que o encontrado na matriz

γ , diferentes potenciais podem ser gerados entre as referidas fases, levando eventualmente a uma corrosão seletiva [101-105].

A microestrutura da amostra 2205 é apresentada na Figura 5.7a, onde nota-se a presença de grãos austeníticos e ferríticos. Sua composição química é de 66,31% de Fe, 22,36% de Cr, 5,79% de Ni, 2,97% de Mo, 1,54% de Mn, 0,47% de Si, 0,26% de Cu e 0,10% de Al (% em peso). Nesse tipo de aço, suas frações de volume são, em geral, de aproximadamente 50% para cada fase, cujo elemento Ni favorece a formação da austenita, como citado para o 316L-R, enquanto o Cr e o Mo promovem a formação da ferrita.



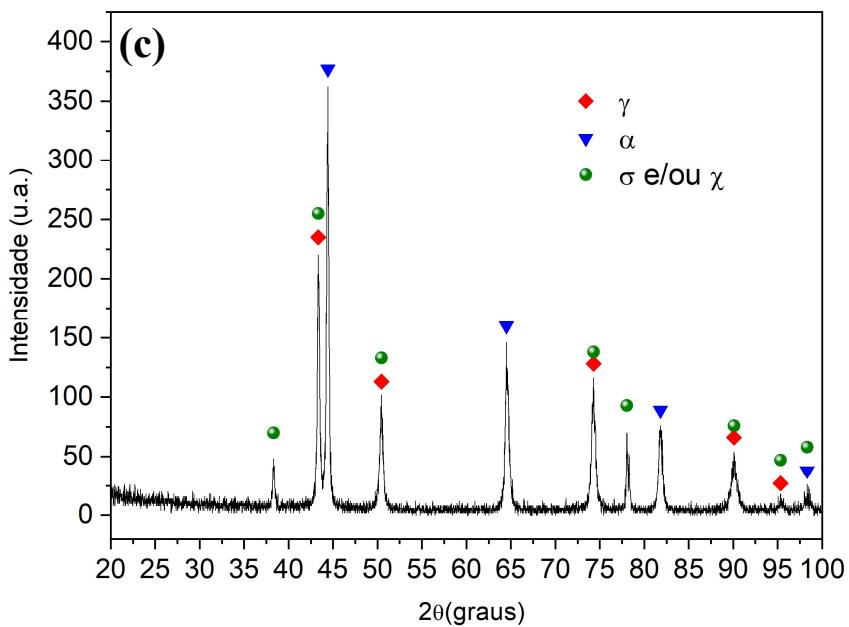


Figura 5.7: Micrografia do aço inoxidável 2205 como fabricado (a) Metalografia do aço inoxidável 2205 com ataque behara b) e seu respectivo difratograma de raios-X em (c).

A presença simultânea das fases γ e α traz uma maior resistência à corrosão localizada em comparação aos aços inoxidáveis austeníticos, entretanto, pode-se ainda ter uma dissolução seletiva do 2205 se o ambiente for muito alcalino, o que comprometerá a estabilidade da camada passiva [100,101,106]. O difratograma de raios-X da amostra 2205, Figura 5.7c, confirma a existência das fases γ e α , porém, outros picos, em $38,32^\circ$ e $78,10^\circ$, foram identificados, sendo estes coerentes com a precipitação da fase sigma (σ) e/ou chi (χ) que, devem ser provenientes do processo de fabricação, principalmente do tratamento de solubilização. Na metalografia feita da Figura 5.7 (b) regiões com possíveis fases intermetálicas destacadas na Figura demonstram coerência com os resultados encontrados na difração de raio-X. Nesse sentido, verifica-se que a fase χ pode anteceder a precipitação de σ , servindo como uma fase intermediária. Sua composição é também similar à de σ , mas ao contrário desta, a fase χ pode dissolver o carbono, sendo devido a essa propriedade, classificada no passado como um carboneto do tipo $M_{18}C$ [107].

No caso do DRX, Figura 5.7b, ainda é notada que a maioria dos picos de ambas as fases acima citadas, coincide com os picos de γ . Infelizmente, a confirmação de σ e/ou χ só pode ser alcançada através do uso de técnicas mais avançadas, como microscopia eletrônica de transmissão. De qualquer forma, é importante ressaltar que todos os aços inoxidáveis duplex têm uma forte tendência à formação de fases secundárias, tais como: σ , χ , além de nitretos e carbonetos de cromo [108,109] sendo,

de particular interesse, a fase σ , por causar uma redução significativa na ductilidade e aumentar a suscetibilidade à corrosão localizada devido ao acúmulo de Cr e Mo [110-111].

A micrografia da amostra 430 é, por sua vez, apresentada na Figura 5.8a, sendo constituída por grãos ferríticos, o que é confirmado pelo difratograma de raios-X na Figura 5.8b, o qual mostra apenas picos de α com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Este material possui uma composição química de 82,41% de Fe, 16,27% de Cr, 0,22% de Ni, 0,28% de Mn, 0,39% de Si e 0,22% de Co (% em peso). Como esperado, os teores de Cr e, especialmente de Ni, são abaixo daqueles observados na amostra de referência (316L-R), os quais são de 17,55% e 10,08%, respectivamente, como indicado na Tabela 5.1. Estes valores mais baixos, associados à ausência de Mo, permite que este aço seja somente usado em aplicações industriais que exigem moderada resistência à corrosão. Vale lembrar que, embora não tenha sido detectado nenhuma fase adicional no DRX, a solidificação deste aço com rede CCC resulta em baixa solubilidade para os elementos intersticiais (C e N), e a precipitação de carbonetos e nitretos pode, desse modo, ocorrer [112]. Por outro lado, nota-se que, em relação à fase σ , sua presença é estimulada em aços inoxidáveis ferríticos que possuem teores de Cr acima de 20% em peso [113], contudo, pode-se obtê-la em teores mais baixos, se o Mo for adicionado à liga. Estas características não são notadas na amostra 430, mas deve-se destacar que entre os três materiais analisados, o 2205 é o que possui a composição química mais propensa à formação de σ .



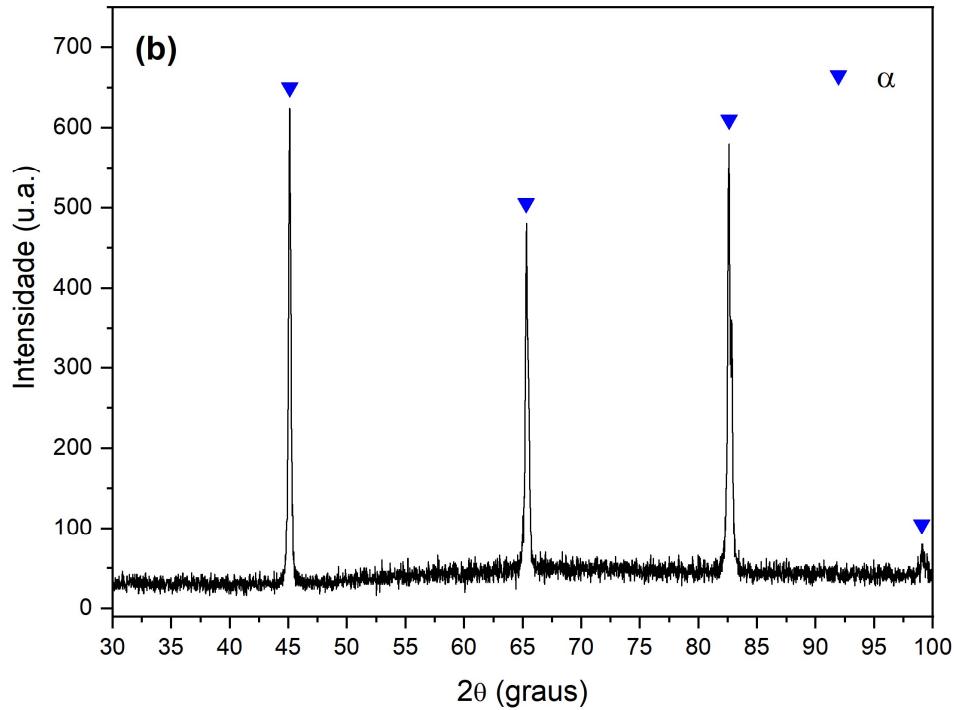


Figura 5.8: Micrografia do aço inoxidável 430 como fabricado (a) com seu respectivo difratograma de raios-X em (b).

Essa caracterização microestrutural dos materiais já permite avançar para a análise do comportamento corrosivo no meio proposto de DSIDA. Desse modo, nas seções seguintes serão discutidos os resultados dos ensaios eletroquímicos.

5.3 Ensaios Eletroquímicos

5.3.1 Polarização

A Figura 5.9 apresenta as curvas de polarização anódicas e catódicas em meio de DSIDA, para os três materiais avaliados neste estudo. As curvas foram desenvolvidas nas temperaturas de 80°C e 100°C conforme justificado anteriormente.

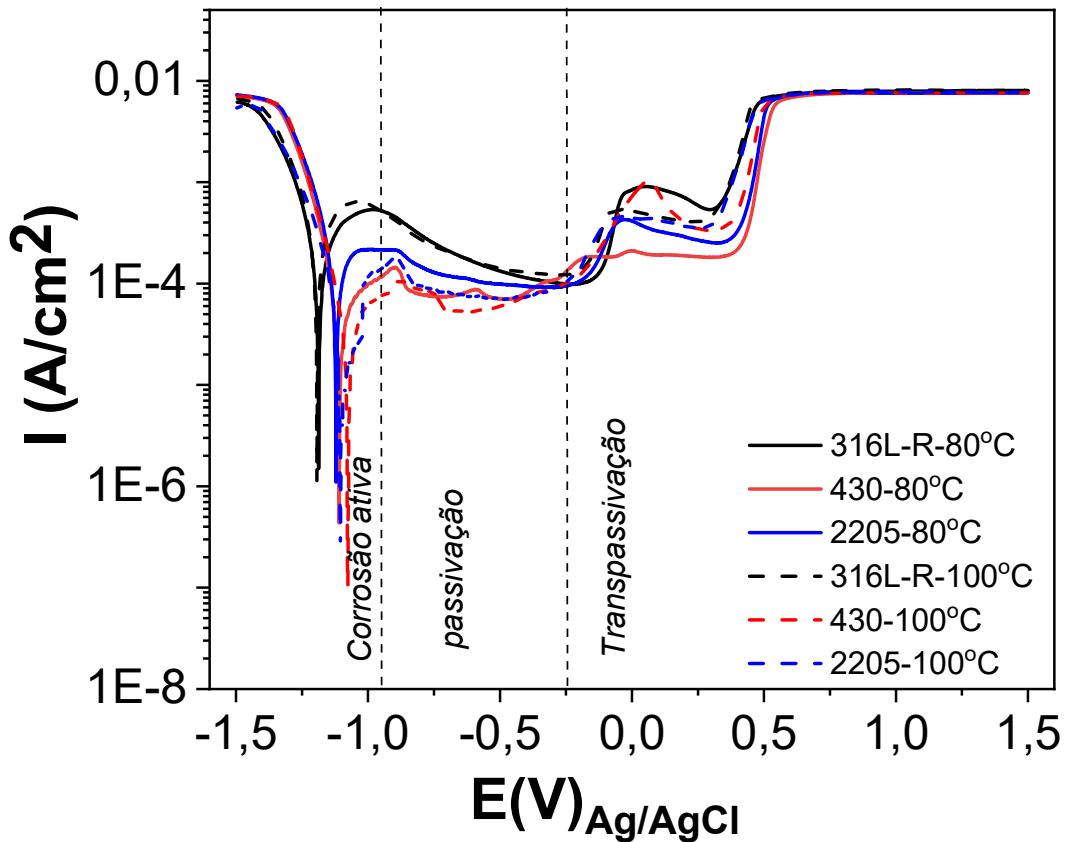


Figura 5.9: Curva de polarização anódica e catódica em meio DSIDA nas temperaturas de 80°C e 100°C para as amostras de 430, 316L-R e 2022.

Inicialmente as curvas apresentam comportamento clássico de materiais passiváveis, onde observa-se uma região de corrosão ativa, caracterizada pelo aumento da corrente desde o potencial de circuito aberto (PCA) até aproximadamente -0,9550V. Em seguida encontra-se uma região de passivação, onde um patamar de corrente é observado no intervalo de -0,9521V a -0,2451V, em função da formação de uma camada de óxido com caráter protetor, que impede o fluxo de corrente em direção do substrato metálico. Por fim, uma região de transpassivação é notada, caracterizada pelo aumento da corrente provocada pelo surgimento de defeitos na camada de óxido, com por exemplo, a presença de pites, esse aumento da corrente ocorre no potencial de aproximadamente -0,2451V. De modo geral, as curvas

apresentam perfis semelhantes independente da condição do ensaio, contudo pode-se notar que embora para as amostras 316L-R e 430 a temperatura não exerce inicialmente, uma grande influência sobre o comportamento dos processos de dissolução metálica, sobretudo até a região de passivação, para a amostra 2205 a distinção entre as curvas é mais pronunciada, mostrando que a 80°C os valores de corrente são ligeiramente maiores. Por outro lado, na região de transpassivação, pode-se notar um maior distanciamento entre as curvas de todas as amostras, especialmente para a 430, sugerindo que nesta faixa de polarização, a temperatura influencia mais fortemente os processos que ocorrem na interface metal/eletrólito. Vale ressaltar que dentro da região de transpassivação uma segunda passivação é observada em torno de -0,036V e rapidamente desfeita, ainda dentro desta região uma terceira passivação se inicia em torno de 0,5231V que é finalmente mantido até o final da polarização. HUANG *et al.* [98], observaram duas regiões de passivação quando avaliaram o comportamento eletroquímico do inconel 690 em meio alcalino em diferentes temperaturas. Para melhor compreender os processos redox que ocorrem nas camadas passivas formadas sobre as superfícies dos aços 316L-R, 2205 e 430 em meio de DSIDA, voltametrias cíclicas foram realizadas nas temperaturas de 80° e 100°C e serão discutidas no próximo tópico.

O comportamento encontrado nas curvas de polarização caracteriza o material quanto a sua estabilidade, seja na zona passiva quando na zona transpassiva mostrando indícios de quanto um material pode ser resistente e quanto a camada passiva pode ser estável. Esses resultados trazem possíveis influências da temperatura como visto para o AI 430, contudo o comportamento da estabilidade da camada passiva e picos anódicos podem surgir, logo a necessidade de avaliar através da varredura do potencial em ciclos sucessivos, avaliando não apenas a persistência da passividade, mas também identificar potenciais de reativação, dissolução seletiva de elementos de liga como o Cr.

5.3.2 Voltametria

As amostras de aço inoxidáveis foram submetidas a três ciclos, suficiente para obter informações sobre os picos de oxidação e redução, reversibilidade e cinética dos processos corrosivos. Conforme pode ser visto na Figura 5.10, as principais características dos voltamogramas são muito semelhantes para as três amostras nas duas temperaturas estudadas, onde três regiões distintas são observadas. De acordo com ABREU *et al.* [114], que avaliou o comportamento dos aços SAF 2205 e AISI 304L também em meio alcalino, essas três regiões que são atribuídas a oxidação do ferro (região I), passivação (região II) e os efeitos dos elementos de liga, observados na região III.

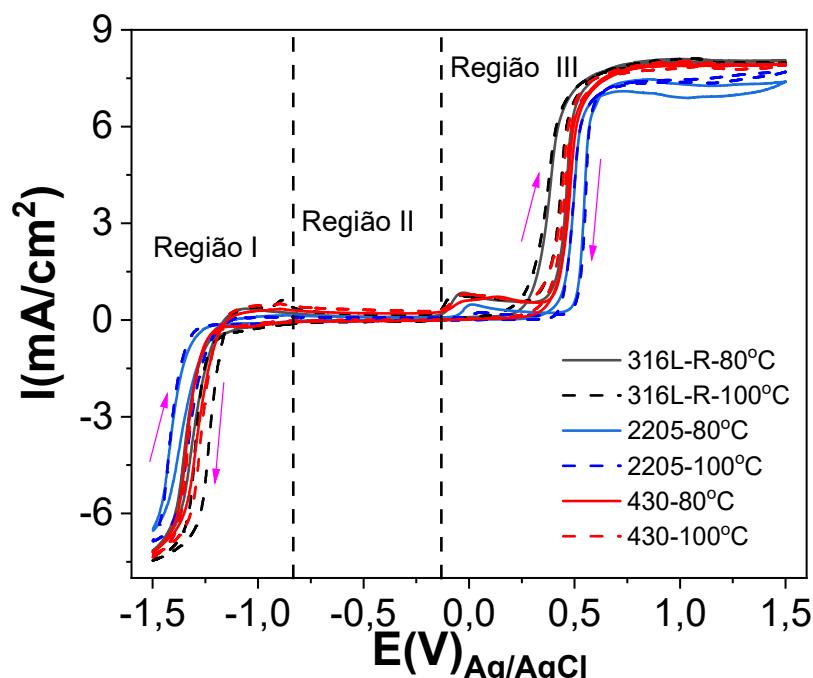


Figura 5.10: Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de DSIDA para os aços 316L-R, 430 e 2205, nas temperaturas de 80°C e 100°C.

Embora os perfis das curvas sejam semelhantes, conforme já relatado, alguns detalhes merecem ser destacados e por este motivo uma ampliação na faixa de polarização entre -1,2V e 0,3V é apresentado na Figura 5.11 para a temperatura de 80°C.

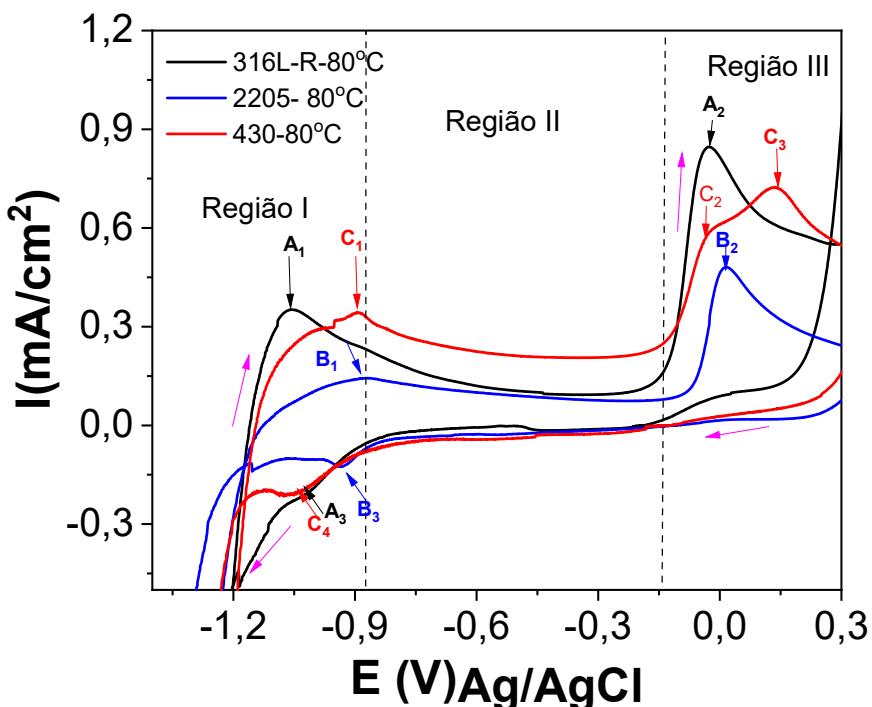
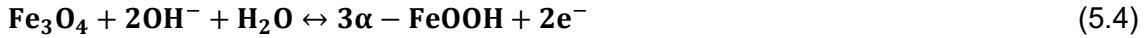
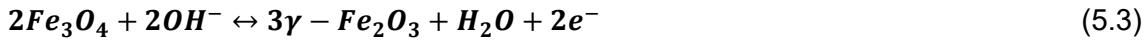
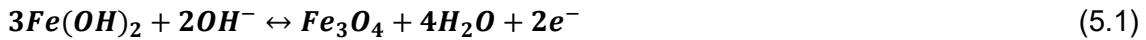


Figura 5.11: Ampliação da faixa de potencial entre -1,2 e 0,3V do voltamograma obtido para os aços em meio de DSIDA a 80°C, apresentado na Figura 5.10.

Analizando inicialmente os voltamogramas obtidos a 80°C, os resultados mostram que as menores densidades de correntes, sobretudo na região de passivação, são encontradas para o aço 2205, seguido do aço 316L-R e 430. Além disso, o aço 2205 também apresenta uma região de passivação mais ampla que os demais aços, conforme pode ser visto na Tabela 5.3. Esse resultado é esperado uma vez que o aço 2205 apresenta em sua composição teores mais altos de Cr e Mo que os demais aços deste estudo. Além disso, a presença das fases γ e α próximo a 50% de cada, mesmo encontrando fases intermetálicas como σ e χ no difratograma de raio-X, garante uma maior resistência a formas de corrosão localizada quando comparada aos aços austeníticos e ferríticos, conforme discutido no tópico 5.2.

Os picos da região I, são nomeados como A₁, B₁, C₁ (picos anódicos) e os picos A₃, B₃ e C₄ (região catódica), para os aços, 316L-R, 2205 e 430, respectivamente. Esses picos aparecem entre os potenciais de -1,0 V e - 0,9V e de acordo com a literatura estão associados aos processos redox entre o Fe⁰ e Fe²⁺ e Fe²⁺ e Fe³⁺ gerando os óxidos Fe₂O₃, Fe₃O₄ ou ainda a formação de óxido de ferro (II) hidratado, FeOOH, cujo suas formações estão representadas nas reações (5.1) a (5.4) [114 -115- 116].



É importante destacar que de acordo com os difratogramas das Figuras 5.1 somente a magnetita (Fe_3O_4) foi identificada nas amostras deste estudo. As correntes observadas para a formação da magnetita no aço inox 2205 é quase a metade dos valores alcançados para os demais aços, conforme pode ser visto na Tabela 5.3. Este fato está relacionado a menor espessura do filme do óxido gerado sobre a superfície do aço 2205, quando comparado as outras duas amostras. Estudos mostram que o principal constituinte do filme passivo nos aços inoxidáveis são os óxidos de ferro [98-84], desta forma a corrente mais baixa alcançada para o aço 2205 no pico de formação da magnetita é um indicio de que a camada formada é menos espessa, conforme foi visto por XPS no estudo de diferentes filmes passivos formados em aços inoxidáveis em meio alcalino, desenvolvido por Abreu *et al* [114].

A zona II representa a região de passivação onde ocorre a formação da camada de Cr_2O_3 que é uma camada fina, densa e aderente que protege, os aços inoxidáveis de ataques corrosivos. A oxidação do cromo (Cr) ocorre a partir da reação com o oxigênio (O_2) tendo a reação (5.5) como referência geral para a formação dessa espécie de óxido [117].



Em condições alcalinas a formação de Cr_2O_3 é favorecida em detrimentos a outras espécies de óxidos.[117] No entanto, vale ressaltar que os resultados de DRX revelaram a presença da cromita ($FeCr_2O_4$), formada através da reação (5.6). Embora não seja identificado um pico específico da cromita no voltamograma das amostras deste estudo e nem na literatura consultada, é razoável considerar que o mesmo (pico de cromita) pode estar sobreposto a outros picos. Huang *et al* [118] mostraram em seu trabalho um diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-Cr-Ni-H₂O a 300°C, onde os óxidos de espinélio ($Ni,Fe)Cr_2O_4$, são formados em uma ampla faixa de pH alcalino entre os potenciais de 0,2 a -1,4V. Embora as temperaturas de trabalho deste estudo tenham sido 80 e 100°C, o que pode provocar pequenos descolamentos das linhas de equilíbrio das espécies químicas no diagrama, a região de formação do $FeCr_2O_4$ é bastante ampla conforme pode ser visto na Figura 5.12. Desta forma, a formação do

FeCr_2O_4 identificado no DRX é justificado no diagrama de equilíbrio pH vs potencial do sistema Fe-Cr-Ni- H_2O . Vale ressaltar que a formação da cromita ocorre em potenciais onde também se observa a formação da magnetita, reforçando a possibilidade da sobreposição dos picos. Para a comparação dos potenciais de pico obtidos nos voltamogramas e o diagrama de Pourbaix, os valores foram convertidos da escala do eletrodo de referência de Ag/AgCl para a escala do eletrodo padrão de hidrogênio, de acordo com a equação (5.7) [118]. Onde E_{EPH} é o potencial em relação ao eletrodo padrão do hidrogênio, T é a temperatura experimental, T_0 é a temperatura ambiente (25°C), $+ 0,197\text{V}$ é o potencial do eletrodo Ag/AgCl em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio e E_{obs} é o potencial medido em relação ao eletrodo Ag/AgCl. Os valores convertidos foram somente usados para a verificação no diagrama de Pourbaix e não são apresentados neste estudo.



$$E_{EPH} = E_{obs} + 0,197 - 0,001(T - T_0) + 1,745 \times 10^{-7}(T - T_0)^2 - 3,03 \times 10^{-9}(T - T_0)^3 \quad (5.7)$$

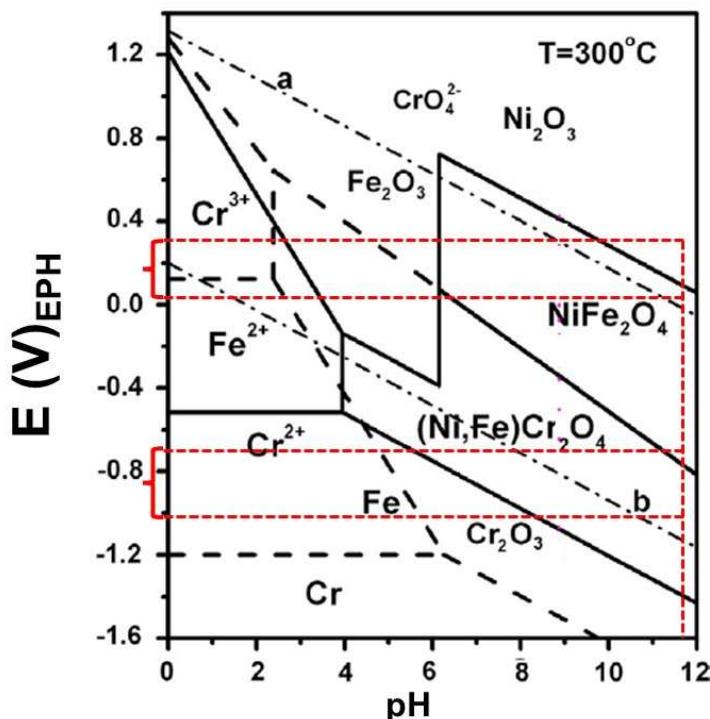


Figura 5.12: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-Cr-Ni- H_2O a 300°C . Adaptado de [118].

Os picos observados na região III são atribuídos ao comportamento eletroquímico dos elementos de liga (Cr, Ni e Mo), conduto a identificação dos

processos de oxirredução de todas as espécies não é uma tarefa fácil, pois muitas vezes ocorre sobreposição de picos e no caso do Mo em especial, sua contribuição é aumentar principalmente o efeito de outras espécies passivadora e não atua diretamente no processo de passivação em meios alcalinos [114]. Os picos A₂, B₂, C₂ e C₃ estão relacionadas as reações de oxidação do Cr. O modelo proposto para as reações de interface da camada de óxido de cromo com o eletrólito pode ocorrer de duas formas. A primeira, parte da reação onde o íon Cr³⁺ presente na camada de óxido na forma de Cr₂O₃ ou no hidróxido Cr(OH)₃ é transformado em Cr⁶⁺ dissolvido no eletrólito na forma aquosa dos íons CrO_4^{2-} ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, conforme mostrado na reação (5.8) [119-120-121]. A segunda, está associada a dissolução do Cr através de reações do estado sólido a partir da oxidação do Cr³⁺ em Cr⁴⁺ como representado na reação (5.9) e a oxidação do Cr⁴⁺ e Cr⁺⁶, levando a formação de íons de cromato CrO_4^{2-} que é representado na reação (5.10) [122].



Ainda na região III, um pico intenso de corrente pode ser observado em torno de 0,5V, este fato é melhor notado na Figura 5.9. Autores que estudaram o comportamento eletroquímico de aços inoxidáveis em meio alcalino, atribuem esse aumento da corrente ao processo de oxirredução das espécies Ni^{2+/Ni³⁺ [123-124]. De acordo com o diagrama de Pourbaix, Figura 5.12, no pH em torno de 12 (pH do DSIDA) e potencial 0,5V que corresponde ao potencial de 0,64V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, o composto Ni₂O₃ é formado, contudo esse óxido não foi identificado no difratograma de raio-x, apresentado na Figura 5.1.}

FREIRE *et al.* [116], observaram dois picos amplos de redução entre 0,6V e 1,2V vs ECS (eletrodo de calomelano saturado) quando investigaram o comportamento eletroquímico de filmes passivos em aços inoxidáveis em meio alcalino. Segundo os autores esses picos correspondem aos processos consecutivos de redução de Ni₃O₄ para NiO e NiO para Ni, que se sobrepõem à redução parcial do Fe₂O₃ para a magnetita e aos picos de redução de Fe₃O₄ para Fe²⁺ apresentados em -1,1V. Os resultados aqui apresentados mostram apenas um pico de redução em torno de -1,0 para todas as amostras, contudo é importante ressaltar que os picos catódicos são pouco visíveis na região I e desaparecem na região III. Esse comportamento sugere que as reações redox não são totalmente reversíveis no meio estudado. O DSIDA é

um eletrólito complexo que apresenta em sua composição basicamente iminodiacetato dissódico (em torno de 40 a 50%), hidróxido de sódio, água e outros impurezas em baixa concentração. O iminodiacetato dissódico é um ligante quelante que pode formar complexos estáveis com íons metálicos, os quais muitas vezes atuam com inibidores de corrosão. Embora a formação desses complexos não tenha sido investigada neste trabalho, o patamar de corrente observado na região de transpassivação da curva de polarização e o patamar de corrente formado na região III dos voltamogramas, sugerem um bloqueio na superfície do eletrodo que possivelmente pode ter ocorrido pela formação de uma camada protetora gerada pelos complexos formados entre o iminodiacetato dissódico e os íons metálicos provenientes dos processos de oxidação dos aços 430, 316L-R e 2205. A formação desses complexos também pode justificar porque os processos redox não são totalmente reversíveis neste meio.

Picos ou mudança de formato da curva de voltametria em meios alcalinos, como esse que foi utilizado (DSIDA), ocorrem geralmente na região de transpassivação onde é observado um aumento abrupto de densidade de corrente em potenciais elevados, indicando com isso um processo de dissolução do filme passivo. A oxidação de elementos responsáveis pela estabilidade da camada protetora como o cromo (Cr), para os aços inoxidáveis, pode levar a modos de corrosão combinados, principalmente, em aplicações industriais onde variáveis como temperatura, vazão e composição de fluido podem influenciar [125]. Na Figura 5.13 é apresentado a ampliação na faixa de potencial entre -1,4V e 0,3V para a temperatura de 100°C. Pode-se perceber mudanças nos voltamogramas em função do aumento da temperatura tanto em relação a elevação das densidades de correntes, conforme observado na Tabela 5.3, como pelo surgimento e desaparecimento de picos, sobretudo na região catódica, o que indica uma irreversibilidade das reações de oxirredução a 100°C. Na região I os picos A₁, B₁ e C₁ são atribuídos a magnetita, assim como foi observado na temperatura de 80°C. Contudo a 100°C o aumento nas densidades de corrente pode ser atribuído a desidratação das fases de hidróxidos geradas. Segundo REFAEY *et al.* [123], que investigaram a formação de óxidos sobre o aço inoxidável 304, em ambiente aquoso e altas temperaturas, a taxa de corrosão é controlada pela desidratação em temperaturas intermediárias entre 100° - 240°C. Embora com o aumento da temperatura a camada de óxido seja mais espessa, a compactação e a estabilidade dos filmes passivos são mais importantes para a proteção contra a corrosão. Além disso, a taxa de difusão dos íons metálicos aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura. SATO *et al.* [124] observou

quando estudou o mecanismo de corrosão aquosa em aços inoxidáveis, que o fluxo de difusão tende a dominar acima de 100°C -150°C e a taxa de crescimento do filme passivo se torna controlada pela difusão dos íons metálicos.

Em 100°C, pode-se observar o surgimento do pico B2 na amostra 2205. Esse pico pode ser atribuído à oxidação parcial da magnetita, obtendo-se geothita, conforme a reação 5.11 ou a formação de algum óxido de espinélio como por exemplo (Ni,Fe)Cr₂O₄ ou Ni-Fe₂O₄. Segundo cálculos termodinâmicos os compostos mais estáveis para a liga Fe-Cr-Ni é o Fe-Cr₂O₄/NiFe₂O₄ quando comparado com a mistura de Cr₂O₃/NiO com um óxido de ferro ou hidróxido [126-127]. Contudo os resultados de DRX (Figura 5.1) mostram a presença somente do FeCr₂O₄, cujo formação é representada na reação 4.

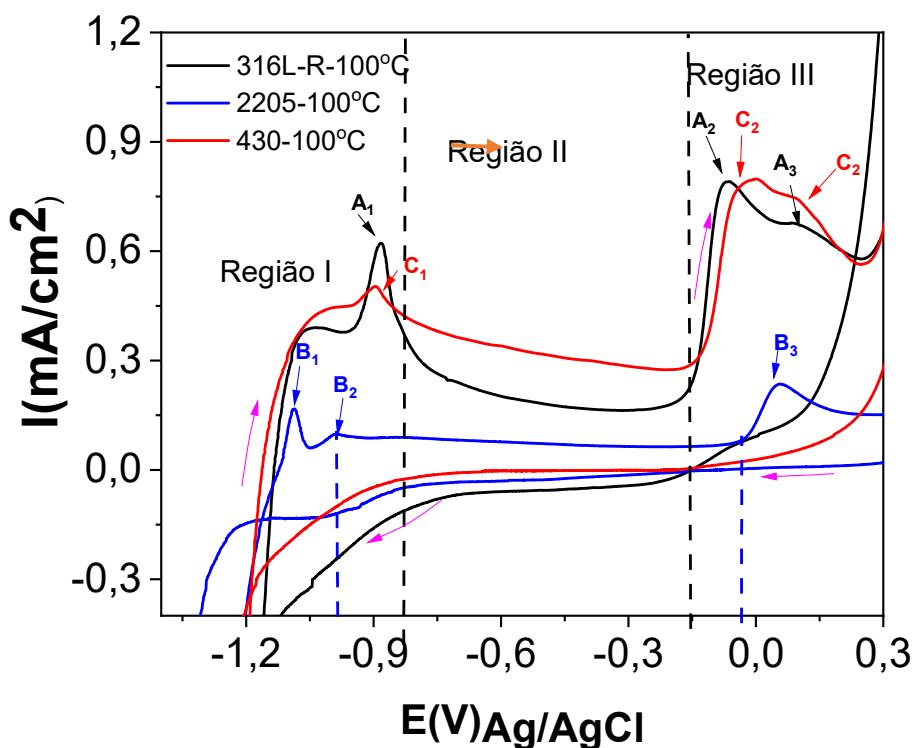


Figura 5.13: Ensaio de voltametria Cíclica (3º ciclo) no fluido DSIDA a temperatura de 100°C para Al 316L, 430 e 2205.

A faixa de passivação (Zona II) mostra que as densidades de correntes permanecem estável, sem picos, o que demonstra boa estabilidade na formação do óxido protetor. Vale ressaltar que os aços 316L-R e o 430 apresentam praticamente a mesma faixa de passivação nas duas temperaturas estudadas, mas o aço inoxidável

2205 amplia sua faixa de passivação em torno de 185 mV, na temperatura de 100°C conforme visto na Tabela 5.3.

Na zona III são identificados os picos de densidade de corrente A₂ e A₃ para o aço 316-L-R, os picos C₂ e C₃ para a aço 430 e somente o pico B₂ para o aço 2205. Segundo a literatura consultado esses picos são atribuídos aos processos de oxidação do Cr³⁺/Cr⁶⁺, conforme também visto na temperatura de 80°C [114-116-118]. Os ensaios de voltametria cíclica mostram que a temperatura exerce influência sobre os processos cinéticos que ocorrem nos aços inoxidáveis em meio do DSIDA. A elevação da temperatura aumenta os picos de densidade de corrente observados na região I, o que indica que a cinética de dissolução do ferro se torna mais intensa em temperaturas mais altas. Esse comportamento sugere que há uma maior mobilidade iônica e uma possível redução da barreira energética para os processos de oxidação.

Por outro lado, na região III, somente o aço 430 apresentou aumento nas densidades de corrente. Os aços 316L-R e 2205 mostraram redução nos picos de densidade de corrente a 100°C, esse comportamento pode estar relacionado a uma maior estabilidade da película passiva ou a mudanças nos mecanismos de transporte de carga e difusão de íons dentro da camada de óxidos, dificultando a dissolução eletroquímica [128].

Além disso, os aços 316L-R e 2205 possuem os elementos Cr, Ni e Mo em percentuais iguais ou bem mais alto que os encontrados no aço 430. Esses elementos melhoram a resistência a corrosão por gerarem óxidos mais resistentes e mais espessos com o aumento da temperatura. O crescimento da camada passiva com o aumento da temperatura foi descrito por WU *et al.* [129] quando avaliou a camada de óxido no aço inoxidável 2205 na temperatura de 30°C e 70°C em água de poço. Uma hipótese para o espessamento de camada está relacionada com a taxa de deposição de Cromo (Cr (III)) pelas fases ferrita(α) e austenita (γ). Uma vez que essa taxa seja maior que a taxa de dissolução do Cr a camada original formada por Cr₂O₃ e Fe₂O₃ é regenerada. De uma forma geral é importante salientar que em materiais cuja a predominância é de apenas uma fase como no caso do 430 e 316L a área que sofre ataque preferencial depende unicamente de um reservatório de Cr de forma que uma vez a camada rompida a taxa de passivação se torna limitada, por outro lado quando duas fases fazem o papel de fornecedor de Cr, como no 2205, ambas matrizes garantem o suprimento agindo na repassivação de áreas danificadas impedindo o avanço da dissolução.

Tabela 5.3. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos ensaios de voltametria cíclica.

Aços	Pico de corrente (mA/cm ²) Região I		ΔE de passivação (mV) Região II		Pico de corrente (mA/cm ²) Região III	
	80°C	100°C	80°C	100°C	80°C	100°C
316L-R	363,2 (A1)	611,9(A ₁)	665,9	669,4	836,8 (A2)	793,4 (A2) 676,6 (A3)
430	344,1(C1)	499,6 (C ₁)	673,2	669,4	593,4 (C2) e 717,5 (C3)	797,5 (C2) 745,9 (C3)
2205	149,9 (B1)	171,4 (B ₁) 98,01(B ₁)	762,0	946,9	483,2 (B2)	231,6 (B3)

Após os ensaios de voltametria cíclica as superfícies dos três aços foram caracterizadas por MEV e são apresentadas nas Figura 5.14 a-f. É possível identificar no aço 430 a 80°C e 100°C, Figura 5.14 a-b, respectivamente, as formações típicas de óxidos escurecidos ao longo do grão e em seu contorno sendo mais destacado na temperatura de 100°C. Para as amostras do aço 316L-R, foram identificadas pequenas dispersões de óxidos similares aqueles encontrados no aço 430 sem alterações significativas entre as amostras testadas a 80°C e 100°C, Figuras 5.14 c-d, respectivamente. No aço 2205 não foram identificados óxidos dispersos na temperatura de 80°C (Figura 5.14e), contudo foi identificado um *cluster* isolado de óxidos a 100°C (Figura 5.14 f). As imagens de MEV corroboram com os resultados observados na voltametria cíclica e curva de polarização, reafirmando a influência da temperatura na cinética dos processos corrosivos.

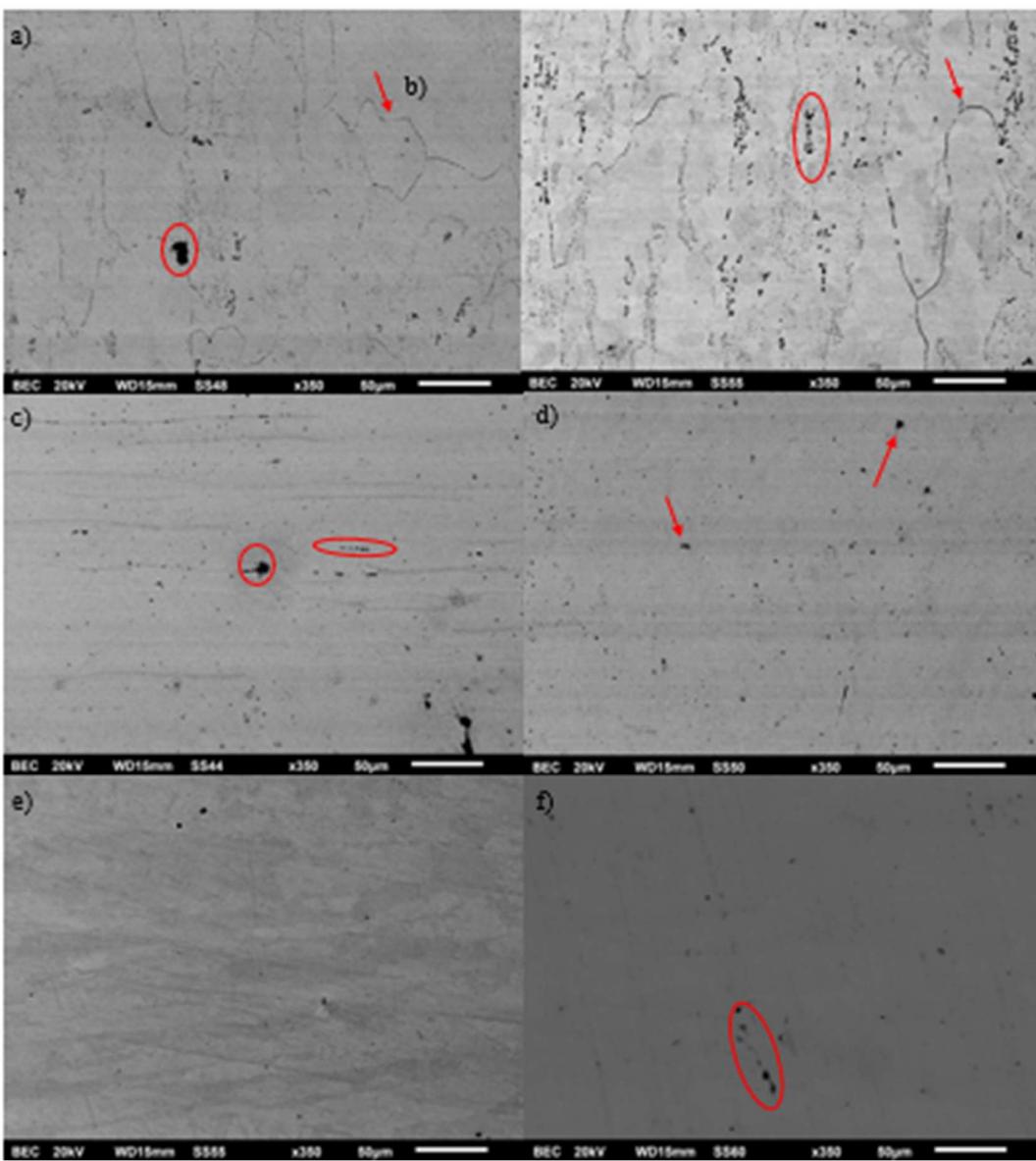


Figura 5.14: Caracterizações após voltametria cíclica a) 430 - 80°C b) 430 -100°C c) 316L-R – 80°C d) 316L- 100°C e) 2205 -80°C e f) 2205-100°C.

Analizando de forma qualitativa o comportamento dos óxidos encontrados é possível notar claramente uma atividade de dissolução mais intensa no 430 do que no 316L-R e 2205 sendo que esse último quase não apresentou dissolução ao longo da superfície. Os ataques no contorno de grão e dentro dos grãos apresentados pelo aço 430, demonstram evidências claras de ataque associados aos processos de dissolução representados pelos picos na voltametria, tanto ao longo dos contornos de grão quanto no interior dos grãos, indicando que a corrosão não se limita a um processo superficial uniforme. Pontos dispersos de óxidos formados no aço 316L-R podem também estar associados a dinâmica de dissolução do Cr e relacionados a

fases deletérias presentes, contudo em menor intensidade do que foi apresentado para aço 430.

Os resultados de voltametria sinalizam, que não necessariamente o aumento da temperatura promove um aumento da cinética, isso pode ser visto na diminuição da densidade de corrente a 100°C para o aço 2205, embora muitos autores apresentem de forma geral que o aumento da temperatura promove reações cinéticas que aceleram a dissolução metálica anódica gerando mudanças na composição da camada passiva tornando-a instável [130-131-132-133-134]. Muito embora as evidências encontradas nos resultados da voltametria sejam promissoras, ainda não é possível concluir se a cinética de dissolução governada pela temperatura influencia diretamente na evolução de formação dos óxidos instáveis. Desta forma, é necessária uma avaliação mais detalhada do comportamento da corrente em função do tempo para que as etapas da dissolução possam ser melhor compreendidas. Neste sentido ensaios de cronoamperometria foram realizados nas temperaturas de 80°C e 100°C e serão apresentados a seguir.

5.3.3 Cronoamperometria

Com o objetivo de melhor compreender o comportamento eletroquímico dos aços inox 316L-R, 430 e 2205 em meio do DSIDA, ensaios de cronoamperometria foram realizados em potenciais específicos da região de transpassivação da curva de polarização, uma vez que é nesta região que os efeitos dos elementos de liga são mais bem observados. Desta forma, foram escolhidos três potenciais para cada temperatura estudada. A seleção foi baseada em valores próximos ao potencial referente ao pico de densidade de corrente na região de transpassivação. Estudos mostram que o comportamento da corrente nesta região gera informações sobre o mecanismo de corrosão que o material pode sofrer em determinado meio, baseado no potencial crítico (E_c) [135]. O E_c corresponde ao valor do potencial eletroquímico que uma vez atingido, indica o início ou a intensificação de um determinado processo corrosivo. Podendo estes estar associado a diferentes mecanismos de corrosão tais como: corrosão por pite, corrosão galvânica, corrosão sob tensão, intergranular, corrosão seletiva, etc. A investigação deste potencial, bem como o comportamento da corrente em seu entorno é fundamental para avaliar o mecanismo da falha, durabilidade, segurança e formas de proteção de estruturas e componentes metálicos.

A Figura 5.15 representa uma ampliação da região de transpassivação da curva de polarização do aço 316L-R nas duas temperaturas estudadas. Uma vez que o comportamento das curvas é semelhante, os mesmos potenciais foram selecionados

para verificar a resposta da corrente e assim estabelecer o potencial crítico mais próximo do chamado potencial crítico teórico.

A Figura 5.16 mostra as respostas das correntes para o aço 316L-R nos potenciais de -0,12V, +0,1V e +0,36V em meio de DSIDA na temperatura de 80°C. As correntes foram monitoradas durante aproximadamente 5h e os resultados mostram que para essa temperatura as curvas apresentam característica diferentes. A curva obtida no potencial fixo de +0,36 V apresenta uma queda da corrente acentuada nos primeiros 25s de ensaio. Em seguida as correntes aumentam lentamente, tendendo a alcançar um patamar e em torno de 2h de ensaio a corrente cai. A tendência de crescimento da corrente pode ser melhor identificada através da reta tracejada, que corta a curva em um ângulo β . Esse aumento de corrente pode estar associado a um processo de dissolução metálica. Contudo uma correlação com as micrografias é necessária para tal conclusão, essa análise será realizada um pouco mais adiante.

Na curva obtida no potencial de + 0,1 V a corrente cai durante todo o ensaio com maior expressividade nos 30s iniciais. Um pequeno patamar de corrente é observado em torno de 2h e após esse período a densidade de corrente voltam a cair até o final do ensaio. Analisando o potencial de -0,12V a queda da corrente também é notada nos primeiros 30s de monitoramento. No entanto, uma grande instabilidade é observada com tendência a estabilização por volta de 2h de ensaio, quando uma queda mais acentuada de corrente é observada. Segundo SANCHEZ *et al.* [136], o comportamento das correntes observados nas curvas de +0,1V e +0,36V pode estar associado, quando não precedida de um pico de corrente transiente, a estabilização da camada passiva. Por outro lado, no potencial de -0,12V, um pico de corrente não muito bem estabelecido é observado por volta dos 30s de monitoramento. A grande instabilidade de corrente observada nesta condição de ensaio sugere um efeito paralelo da dissolução de camadas de óxido protetor e formação localizada de defeitos nesta camada. Em um determinado momento a corrente irá aumentar significativamente registrando prevalência do mecanismo de nucleação e crescimento desses defeitos, geralmente atribuídos a presença de pites [137].

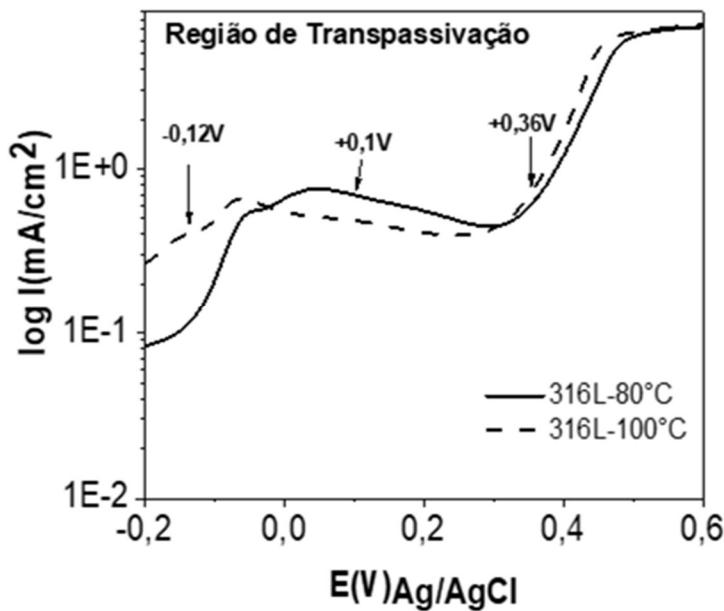


Figura 5.15: Ampliação da região de transpassivação da curva de polarização do aço inoxidável 316L-R.

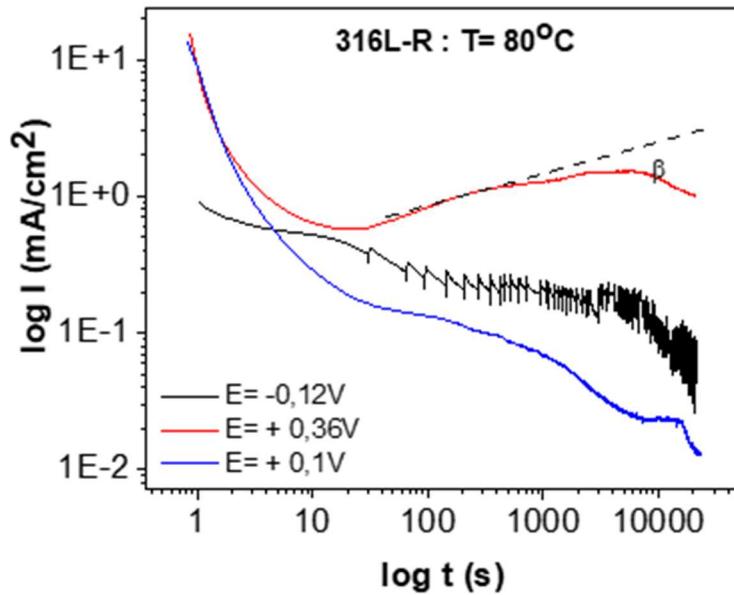


Figura 5.16: Monitoramento da densidade de corrente do aço 316L-R a 80°C, nos potenciais de -0,12V; +0,36V e +0,1V.

A Figura 5.17 apresenta o comportamento das correntes para a temperatura 100°C no aço 316L-R. Inicialmente é possível identificar o mesmo perfil observado na temperatura de 80°C para os potenciais de +0,36V e +0,1 V, contudo a curva em -0,12V mostra um pico de corrente nos primeiros 15s de ensaios, seguido de um patamar de corrente bem definido e amplo e uma queda em aproximadamente 2h de

monitoramento. De acordo com XU *et al.* [138] o comportamento da corrente observado no potencial de -0,12V é característico de um processo de corrosão seletiva. Para os autores, que estudaram a liga binária Al₂Au, três etapas na evolução da corrente, em um potencial estabelecido, devem ser observadas: I- um pico de corrente, II- estado constante de corrente, III- decaimento da corrente. O pico transiente de corrente ocorre inicialmente gerando um processo de nucleação e crescimento da camada anódica, o estado constante de corrente é importante para o crescimento da camada e o decaimento de corrente representa o fim da formação da corrosão seletiva. É importante ressaltar que embora a corrosão seletiva de componentes elementares tenha sido amplamente estudada para ligas binárias de metais nobres, como Ag-Au, Cu-Au e Zn-Cu [139], estudos mostram que essa forma de corrosão também tem sido observada em aços inoxidáveis em condições específicas [140-141]. Contudo é importante ressaltar que se tratando de aços inoxidáveis a corrosão seletiva geralmente se manifesta como corrosão intergranular ou lixiviação seletiva [142].

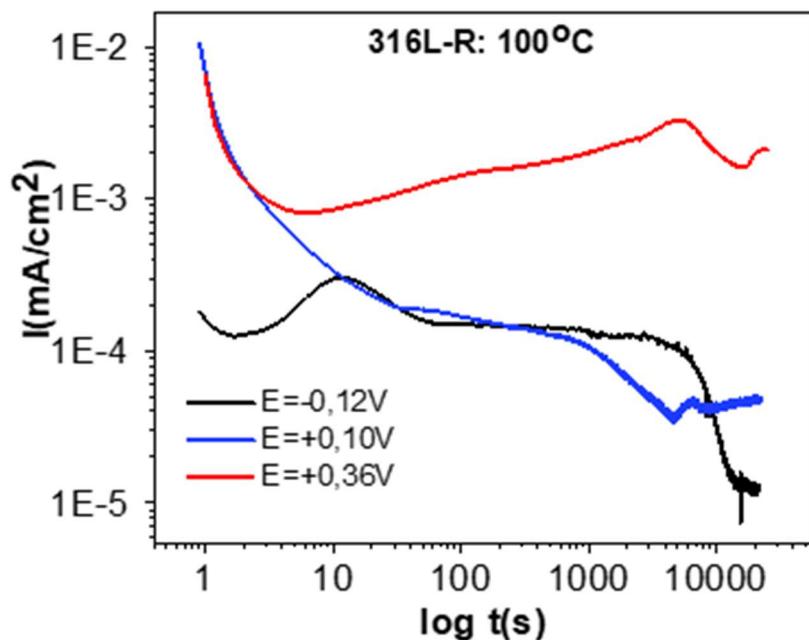


Figura 5.17: Monitoramento da densidade de corrente do aço 316L-R a 100°C, nos potenciais de -0,12V; +0,36V e +0,1V.

Com o objetivo de comprovar a forma de corrosão nas condições deste estudo, as superfícies das amostras foram investigadas via microscopia eletrônica de varredura, após os ensaios de cronoamperometria e são apresentados na Figura 5.18(a-f).

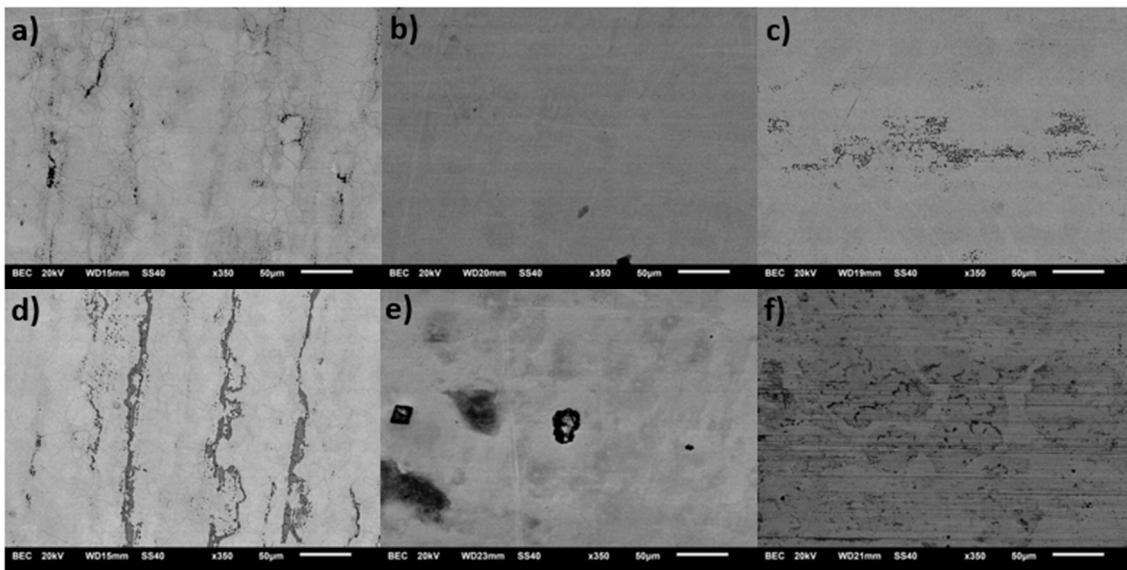


Figura 5.18: Caracterização das superfícies após os ensaios de cronoamperometria: a) -0,12V- 80°C, b) +0,1V- 80°C, c) +0,36V- 80°C, d) -0,12V-100°C, e) +0,1V-100°C; f) +0,36V-100°C.

As imagens das superfícies corroboram com o comportamento das correntes nos ensaios de cronoamperometria. Inicialmente pode-se notar que o aumento da temperatura potencializa os processos corrosivos, uma vez que as superfícies se mostram muito mais atacadas. Além disso, nos potenciais de -0,12V (Figuras 5.18 a-b) pode-se observar ataques preferenciais na região do contorno do grão, justificando uma das formas de corrosão seletiva dos aços inoxidáveis. Vale lembrar que foi identificado picos referentes as fases δ e σ no difratograma de raios-X do aço 316L-R antes da realização do ensaio (Figura 5.1). Sabe-se que a fase sigma se deposita preferencialmente no contorno do grão. Sendo esta deletéria a resistência a corrosão localizada, particularmente a corrosão por pite, pois apresentam teor de Cr mais elevado que a matriz, ainda que a amostra deste estudo não esteja sensitizadas, os resultados mostram que uma corrosão intergranular pode ser iniciada neste meio [101,105].

As superfícies geradas no potencial de +0,10V apresentam pites, principalmente na temperatura de 100°C, onde diâmetros maiores são notados provavelmente por resultado da coalescência de outros pites menores em função do aumento da cinética de dissolução. É importante ressaltar que os pites não estão distribuídos em toda a superfície do material e esse fato pode ser justificado pelo comportamento das correntes tanto na cronoamperometria, quanto na curva de polarização. As correntes caem durante boa parte do monitoramento e depois apresenta um aumento. O potencial de +0,10V está localizado no primeiro patamar de corrente dentro da região

de transpassivação, o que leva a crer que o material tenta se repassivar e por este motivo a corrente tende a cair. Por outro lado, no potencial de +0,36V, as correntes voltam a subir gerando superfícies severamente danificadas. Ainda é possível notar que embora o ataque agora seja distribuindo por todo o material, o contorno do grão sofre dissolução preferencial, conforme também foi visto por ZHANG *et al.* [143]. Através da microscopia ótica da Figura 5.19 é possível visualizar, também, regiões de dissolução metálica. Além disso, as imagens sugerem que existe região preferencial de ataque como os contornos de grão e pontos específicos na matriz do grão.

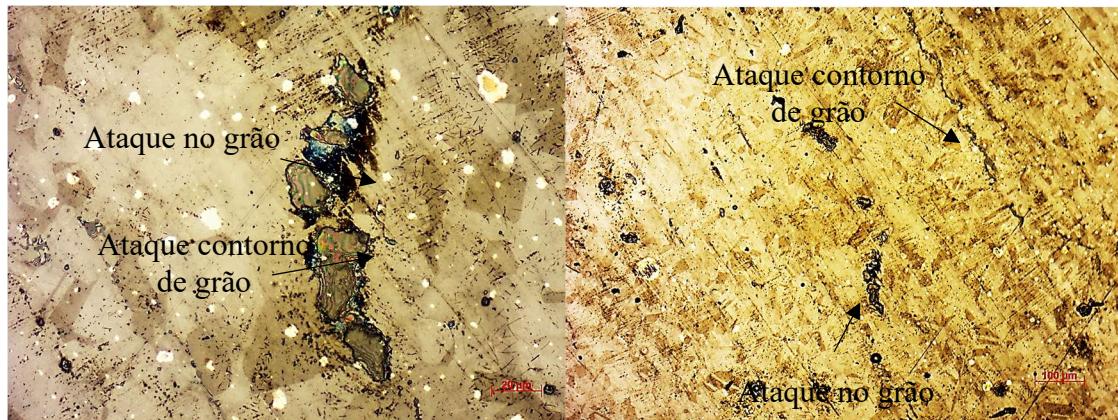


Figura 5.19: Microscopia ótica da amostra após ensaio de cronoamperometria a -0,12V a 100°C do aço inoxidável 316L.

Fazendo uma comparação dos potenciais de -0,12V para as temperaturas de 80°C e 100°C, vale ressaltar que embora as três fases do comportamento da corrente, característico do processo de corrosão seletiva não tenha sido efetivamente identificada a 80°C, as imagens de MEV sugere a presença deste evento ainda que com uma cinética mais lenta nesta temperatura de operação. A instabilidade da corrente observada a 80°C é explicada por GONZÁLEZ *et al.* [144] que afirmaram que esse tipo de comportamento é característico de processos de dissolução localizada com consequente formação de pits.

A Figura 5.20a, traz uma ampliação da superfície do aço 316L-R após o ensaio de cronoamperometria na temperatura de 100°C. O aspecto morfológico dessa dissolução do metal possui característica intergranular com degradação progressiva similares aquelas encontradas na amostra de campo do 316L-RE da Figura 5.20b demonstrando que o mecanismo de campo conseguiu ser replicado em laboratório e demonstrando a influência da temperatura de 100° nesse processo.

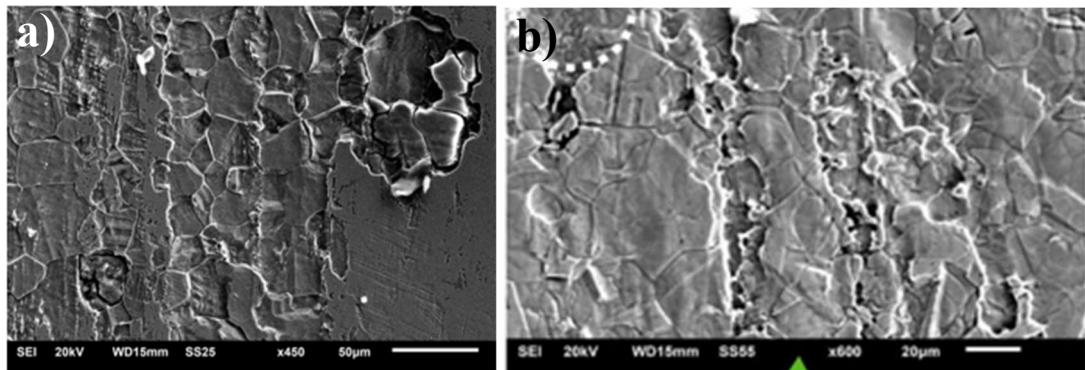
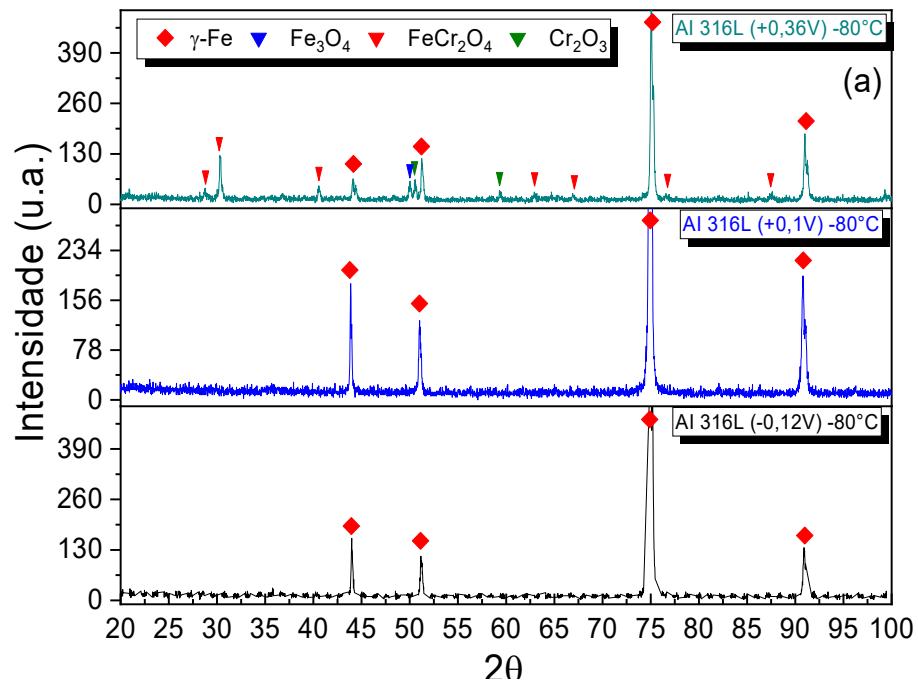


Figura 5.20: Morfologia da dissolução metálica encontrada na temperatura de 100°C a -0,12V (a), morfologia da dissolução metálica encontrada na amostra de campo 316L-RE.

Após o ensaio as superfícies das amostras também foram caracterizadas por DRX e os difratogramas são apresentados nas Figuras 5.21a -b, para as temperaturas de 80° e 100°C, respectivamente.



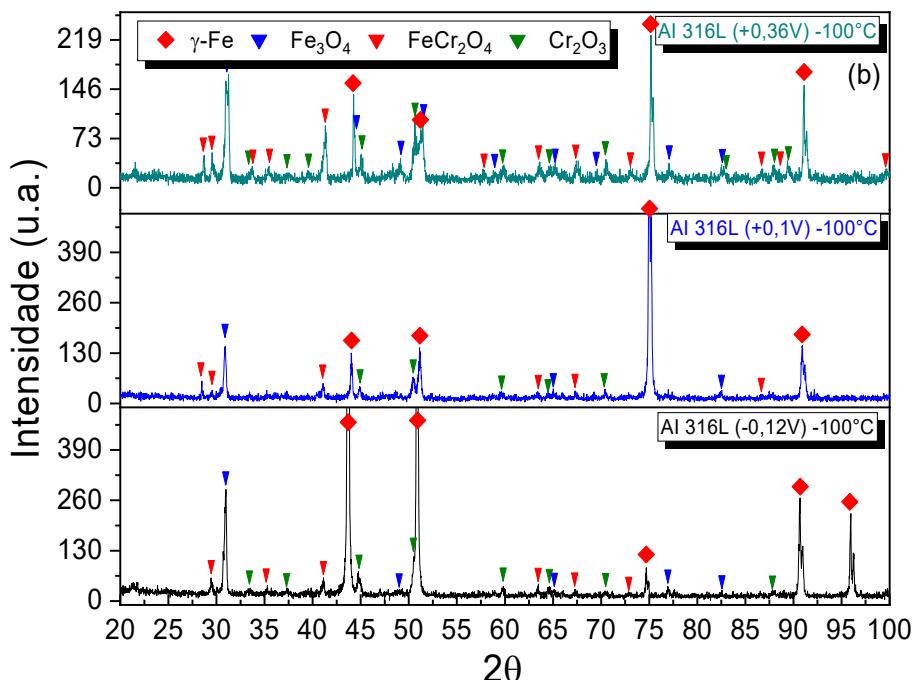


Figura 5.21: Difratogramas de raio-X da amostra 316L-R apés a cronoamperometria:
(a) 80°C (b) 100°C.

As análises de DRX mostram que para a temperatura de 80°C, somente no potencial de +0,36V ocorre, de forma muito discreta, a formação dos óxidos de Fe_2O_3 , Cr_2O_3 e FeCr_2O_4 , o que aparece de forma mais evidente no difratograma. Nos demais potenciais somente picos referentes a matriz γ -Fe é notado. No entanto, as imagens de MEV mostram evidências de ataque nestes potenciais, ainda que de maneira menos efetiva. Uma justificativa para que óxidos não tenham sido verificados e a espessura muito fina da camada, ainda que o ensaio tenha sido realizado em ângulo rasante este pode não ter sido baixo o suficiente para detectar a presença dos mesmos.

Por outro lado, os difratograma obtidos a 100°C, revela a presenças de Fe_2O_3 , Cr_2O_3 e FeCr_2O_4 em todos os potenciais avaliados comprovando mais uma vez a influência da temperatura na cinética de corrosão. Com a elevação da temperatura a camada de óxido se torna mais espessa ao ponto de ser detectada pelo analise de DRX em ângulo rasante. Vale ressaltar que o FeCr_2O_4 é o óxido mais presente na superfície independente da temperatura de ensaio. Embora a literatura relate a presença do Cr na superfície à formação de Cr_2O_3 , devido a sucessivas transformações ocorridas durante o ensaio de cronoamperometria o Cr associado com Fe e o O pode levar a formação de óxidos espinéis do tipo FeCr_2O_4 [145-146].

Através dos ensaios de cronoamperometria também foi possível identificar que tipo de nucleação descreve as etapas iniciais do processo corrosivo. Essa análise foi realizada apenas para a amostra 316L-R a 100°C, uma vez que somente está curva apresentou o pico de corrente transiente, Figura 5.17. As equações (5.12) e (5.13) descrevem, respectivamente a nucleação instantânea e progressiva [147].

$$\frac{I}{I_{max}} = \frac{t}{t_{max}} \exp \left(-\frac{t^2 - t_{max}^2}{2t_{max}^2} \right) \quad (5.12)$$

$$\frac{I}{I_{max}} = \frac{t^2}{t_{max}^2} \exp \left(-\frac{2(t^3 - t_{max}^3)}{3t_{max}^3} \right) \quad (5.13)$$

Onde I_{max} é a intensidade de corrente no pico transiente encontrado durante o ensaio, t_{max} é o tempo no qual o pico surgiu, I é corrente ao longo do ensaio na região de subida e descida do pico e t é o tempo associado a corrente I .

Na Figura 5.22 é possível identificar as curvas associadas a nucleação instantânea e progressiva para o aço 316L-R a 100°C no potencial de -0,12V. É possível observar que a mesma se ajusta melhor ao modelo de nucleação instantânea. Após nucleação a camada anódica tende a difundir no estado constante até o decaimento ocorrer. A nucleação instantânea ou nucleação homogênea indica que ocorre a formação rápida e simultânea de múltiplas microcélulas galvânicas (núcleos) ao longo da superfície do metal. Este evento marca o estágio inicial da formação de novas etapas do processo corrosivo, que levará a uma transformação da superfície.

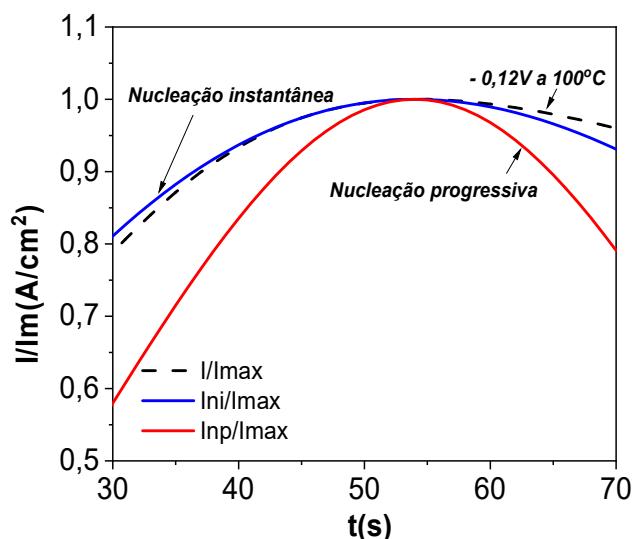


Figura 5.22: Perfis de nucleação de filmes de óxidos anódicos.

A Figura 5.23 mostra a região de transpassivação do aço 2205 nas temperaturas de 80°C e 100°C. Uma vez que as curvas apresentaram um maior deslocamento entre si, que o observado para o aço 316L-R, diferentes potenciais foram selecionados.

A densidade de corrente em função de tempo, para o aço duplex 2205, foi monitorado em meio de DSIDA durante aproximadamente 5h. Os resultados são apresentados nas Figura 5.24 e 5.25 para as temperaturas de 80°C e 100°C, respectivamente.

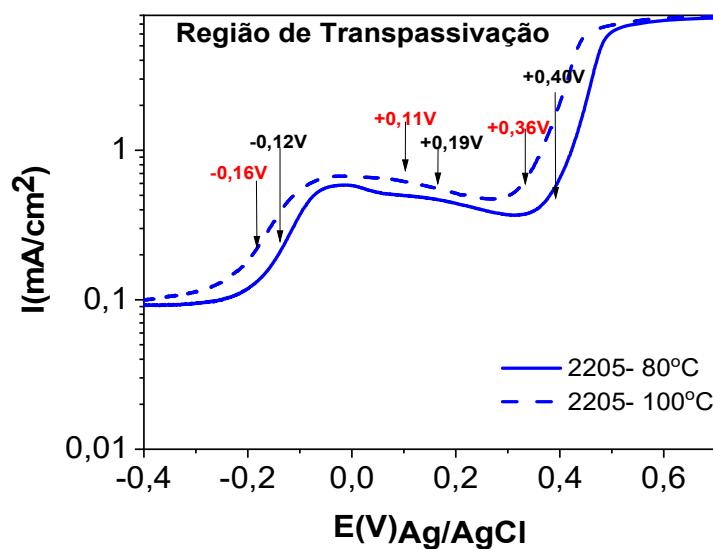


Figura 5.23: Ampliação da região de transpassivação da curva de polarização do aço inoxidável 2205 nas temperaturas de 80°C e 100°C.

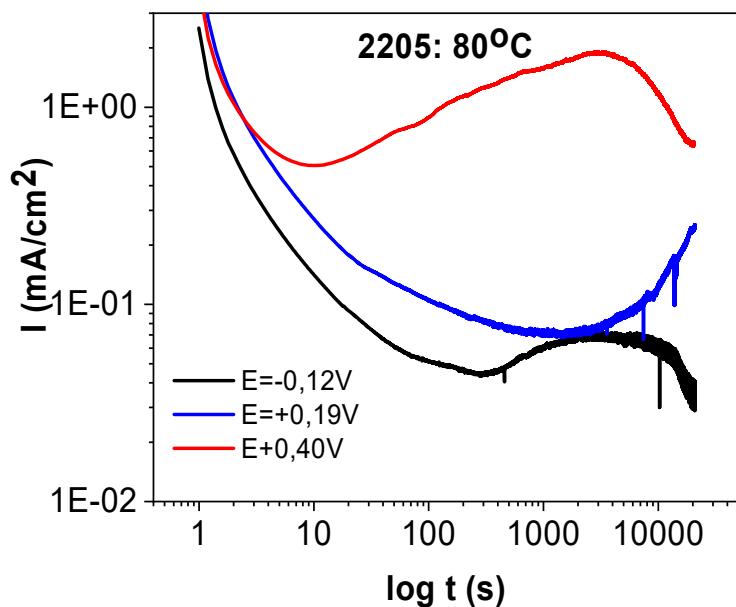


Figura 5.24: Monitoramento da densidade de corrente do aço 2205 a 80°C , nos potenciais de $-0,12\text{V}$; $+0,19\text{V}$ e $+0,4\text{V}$.

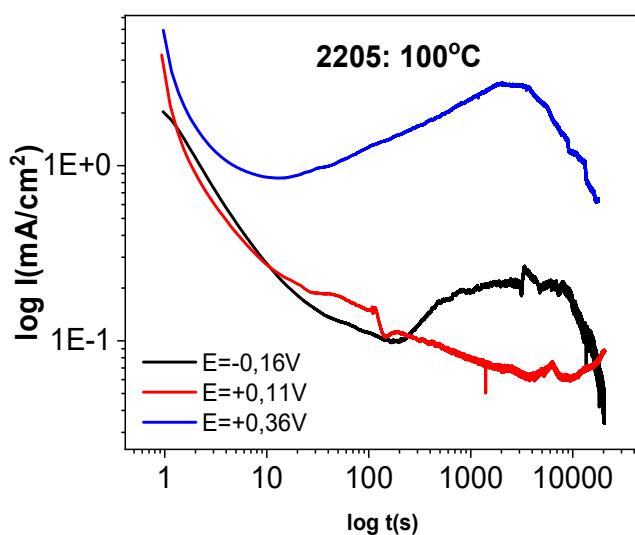


Figura 5.25: Monitoramento da densidade de corrente do aço 2205 a 100°C , nos potenciais de $-0,16\text{V}$; $+0,11\text{V}$ e $+0,36\text{V}$.

Nas curvas obtidas na temperatura de 80°C no potencial de $-0,12\text{V}$ a corrente cai continuamente até aproximadamente 1h de ensaio, em seguida atinge um patamar que se mantém até 3h, quando uma queda da corrente é registrada até o final do monitoramento. No potencial de $+0,19\text{V}$ a corrente cai continuamente nos primeiros 30

min e a partir de então aumenta até o final da curva. Finalmente no potencial de +0,40V o decaimento da corrente ocorre nos primeiros 6s da curva, seguido de um aumento expressivo da corrente com queda após 1h de ensaio.

Analizando as curvas obtidas a 100°C, novamente um decaimento da corrente no início do monitoramento é observado em todos os potenciais avaliados, no entanto no potencial mais positivo esse evento ocorre mais rapidamente. Um patamar de corrente só foi notado no potencial de -0,16V. O decaimento da corrente, observados nas duas condições de estudo, está associado a estabilização das camadas passivadora, formada ainda na primeira zona de passivação, por outro lado, o aumento de corrente pode estar vinculado a uma instabilidade da camada de óxido protetor, provocada pelo surgimento de pites dispersos na superfície [148-149].

Vale chamar atenção para o comportamento das correntes nos potenciais de +0,19V e +0,11V para as temperaturas de 80°C e 100°C, respectivamente. Nota-se que para estes potenciais não foi observado com a mesma nitidez que para os demais, o transiente de corrente no final do monitoramento. Este fato pode ser explicado olhando as curvas de polarização. Observa-se que os potenciais de +0,19V e +0,11V estão localizados em um pequeno patamar de corrente, sugerindo que nesta situação a superfícies da liga foi repassivada e por este motivo a resposta da corrente é mais lenta.

De acordo com as cronoamperometrias obtidas para o aço duplex, não foi observado para nenhum potencial aplicado e em nenhuma das temperaturas avaliadas para o tempo de 5h, um perfil de corrente que se enquadra na situação descrita por XU *et al.* [138] para um comportamento de corrosão seletiva. Para confirmar as observações feitas na cronoamperometria as superfícies das amostras foram avaliadas via MEV e os resultados são apresentados nas Figuras 5.26 (a)-(f).

As amostram revelam a microestrutura do material com as fases α e γ e algumas inclusões de óxidos provenientes do processo de fabricação. Também é possível verificar a presença de pites que se alargam aumentando o diâmetro, com a aumento do potencial e da temperatura. TLADI *et al.* [150] observaram no aço 2205 que a formação de pites está relacionada ao comportamento crescente da curva de cronoamperometria. Nos potenciais mais anódicos nas duas temperaturas investigadas Figuras 5.27 a-b, pode-se observar, com ataque preferencial ocorre na fase α , com o surgimento de pites bem pequenos na condição de +0,36V - 100°C e pites com diâmetros maiores, resultante da coalescência de outros pites na condição de + 0,40V- 80°C.

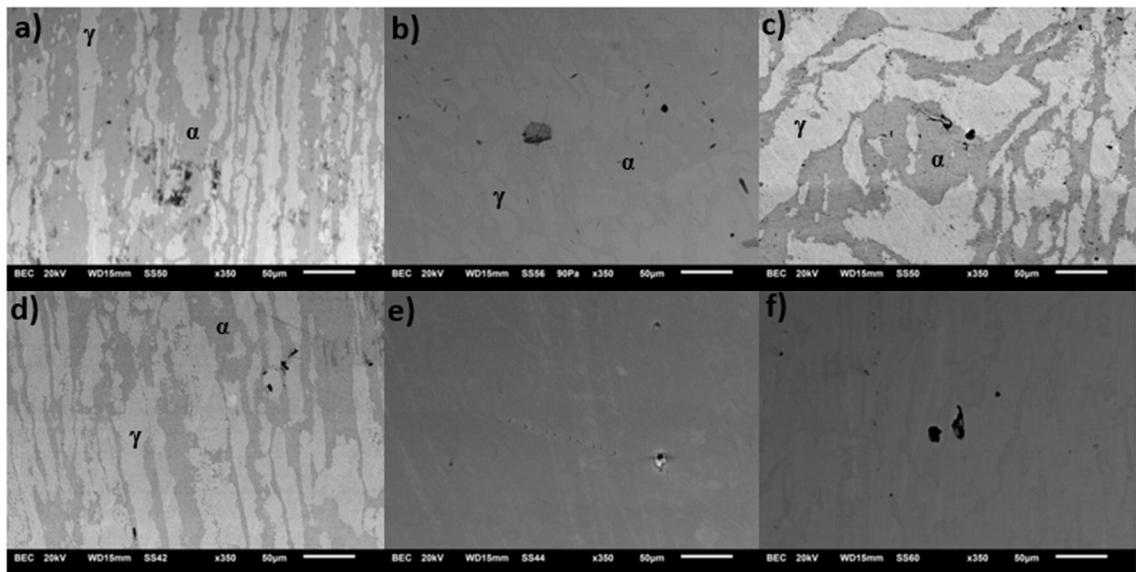


Figura 5.26: Caracterização das amostras de cronoamperometria via microscopia eletrônica de varredura (MEV), a) -0,12V-80°C, b) +0,19V-80°C, c) +0,40V- 80°C, d) -0,16V- 100°C; e) +0,11V-100°C; f) + 0,36V-100°C.

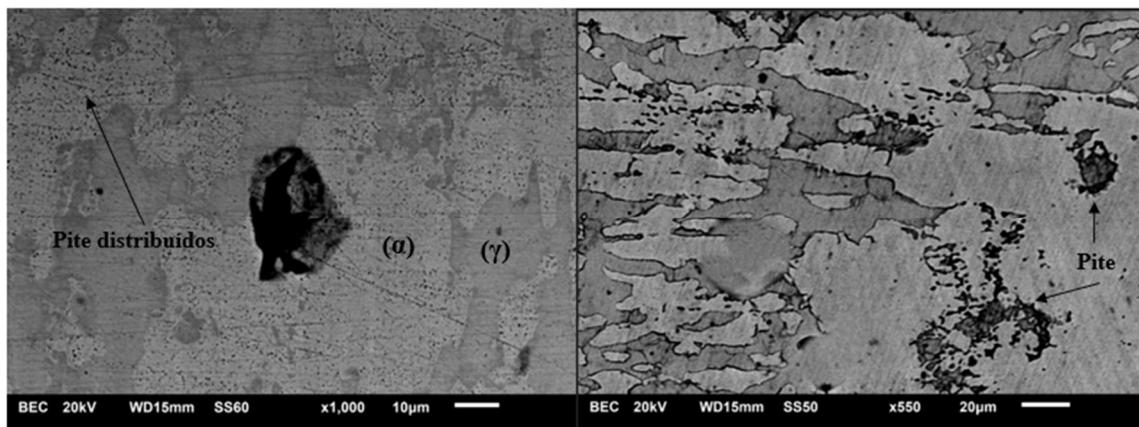


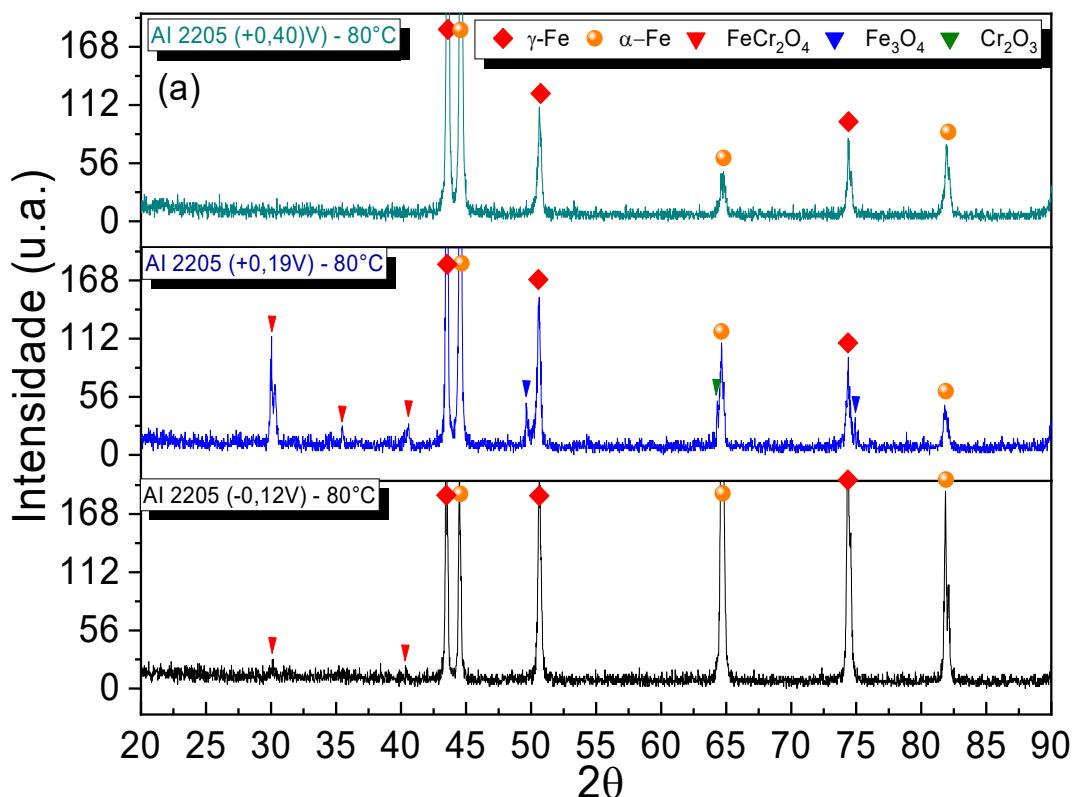
Figura 5.27: Morfologia da dissolução metálica encontrada nas amostras de 2205 (a) 0,36V a 100°C e (b) 0,4V a 80°C.

Os resultados das microscopias não apresentam regiões características de possível ataque por corrosão intergranular ou corrosão por lixiviação, mantendo as estruturas das fases de acordo como previsto na literatura. Contudo, a presença de pites preferencialmente na fase ferrita, não deve ser negligenciada e seria prudente tratar este fato como um possível processo inicial de uma corrosão seletiva [151-152]. A maior resistência à corrosão da fase austenita pode ser atribuída a presença do nitrogênio que diminui a segregação de cromo e molibdênio para a ferrita. Desta forma a energia de ativação para a dissolução da fase austenita é mais elevado quando comparada a fase ferrita [153]. Outra possibilidade está relacionada a presença do

nitrogênio do meio. Estudos mostram que é possível ocorrer uma reação entre o nitrogênio presente na fase austenita, com o nitrogênio do meio gerando amônio que aumenta o pH da solução e favorece a repassivação do material [154]. Contudo como o DSIDA já é um meio bem alcalino então a hipótese mais provável seria a primeira.

Os difratograma obtidos após as cronoamperometrias são apresentados nas Figuras 5.28 a-b para as temperaturas de 80°C e 100°C, respectivamente. Para ambas temperaturas praticamente só é possível observar picos referente as fases da matriz. Somente para o potencial de +0,19V, foi possível notar picos dos óxidos Cr₂O₃, Fe₃O₄ e FeCr₂O₄, sendo este último o único visto para a temperatura de 100°C, independente do potencial avaliado. Os óxidos observados após a cronoamperometria corroboram com os observados através do ensaio de voltametria cíclica.

Não foi possível obter as curvas que descrevem os perfis do tipo de nucleação de filmes de óxidos anódicos, uma vez que as correntes não apresentaram as três etapas necessárias para a realização deste estudo.



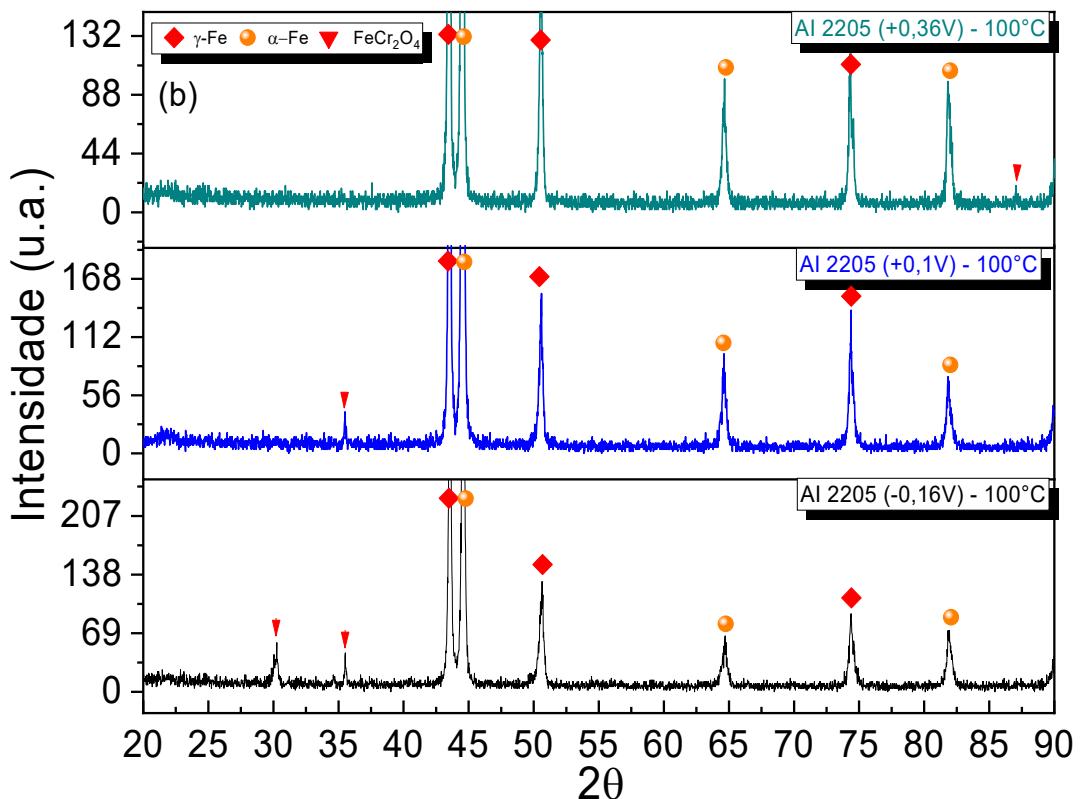


Figura 5.28: Difratogramas de raio-X da amostra 2205 após a cronoamperometria: (a) 80°C (b) 100°C.

A Figura 5.29 representa uma ampliação das curvas de polarização na região de transpassivação do aço inoxidável 430 nas duas temperaturas estudadas. Novamente três valores de potenciais foram selecionados.

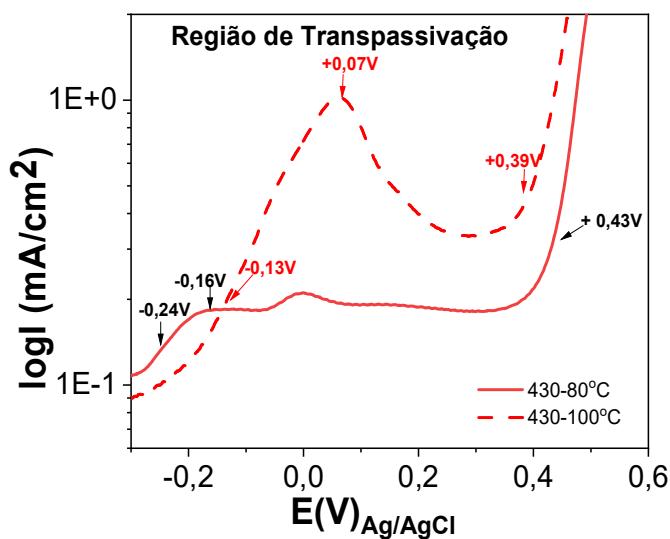


Figura 5.29: Ampliação da região de transpassivação da curva de polarização do aço inoxidável 430.

A Figura 5.30 apresenta os resultados de cronoamperometria para o aço inoxidável 430 em meio de DSIDA na temperatura de 80°C. As correntes foram monitoradas durante 5h. No potencial de -0,24V a corrente cai constantemente e uma grande instabilidade é observada a partir de 10min de ensaio. Essa instabilidade na corrente aumenta à medida que o monitoramento progride, indicada a presença de pites na camada do óxido.

Para o potencial de -0,16V o decaimento de corrente ocorre até aproximadamente 45min de ensaio, contudo após essa etapa um patamar de corrente com pouca instabilidade é observado até o final. Para o potencial mais anódico +0,43V, o comportamento se assemelha aquele visto para o potencial de -0,16V, no entanto a formação do patamar de correntes ocorre bem mais rápido e uma instabilidade ainda menor é observada. Conforme já discutido anteriormente a estabilidade na corrente, sugere que a camada de óxido formada é bem resistiva e poucos pites ou pites pouco evoluídos devem estar presente, as superfícies das amostras serão analisadas posteriormente.

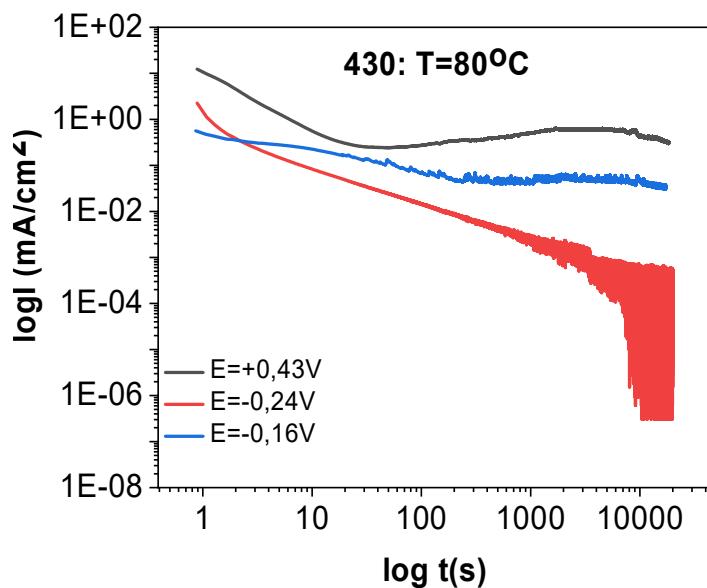


Figura 5.30: Monitoramento da densidade de corrente do aço 430 a 80°C, nos potenciais de -0,24V; +0,16V e +0,43V

Na Figura 5.31 as repostas de corrente em função do tempo a 100°C são apresentadas. É possível notar para os potenciais de +0,39V e +0,07V um comportamento semelhante com a queda da corrente nos primeiros 2min de ensaio e em seguida um amplo estado constante de corrente se mantém até aproximadamente por 2h no potencial de +0,07V e 1h para o potencial de +0,39V. Após essa etapa as

curvas se comportam de maneira diferente, corrente cai até o final do monitoramento para o potencial de + 0,07, enquanto um aumento é notado para o potencial de +0,39V.

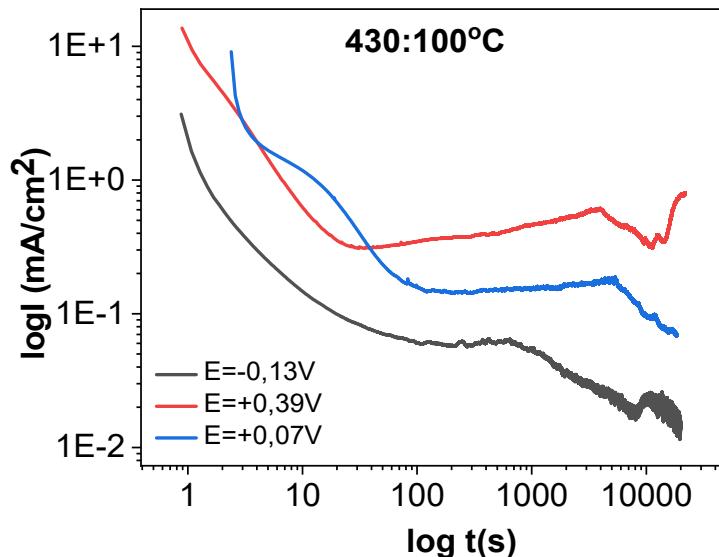


Figura 5.31: Monitoramento da densidade de corrente do aço 430 a 100°C , nos potenciais de $-0,13\text{V}$; $+0,07\text{V}$ e $+0,39\text{V}$.

Assim como realizado para os demais aços, as superfícies do 430 foram analisadas por MEV, após os ensaios de cronoamperometria e são apresentadas Figura 5.32.

As imagens revelam com muita clareza a influência da temperatura na cinética de dissolução do material, corroborando com o comportamento já observado na cronoamperometria e voltametria cíclica, cujo os parâmetros eletroquímicos são apresentados na Tabela 5.3.

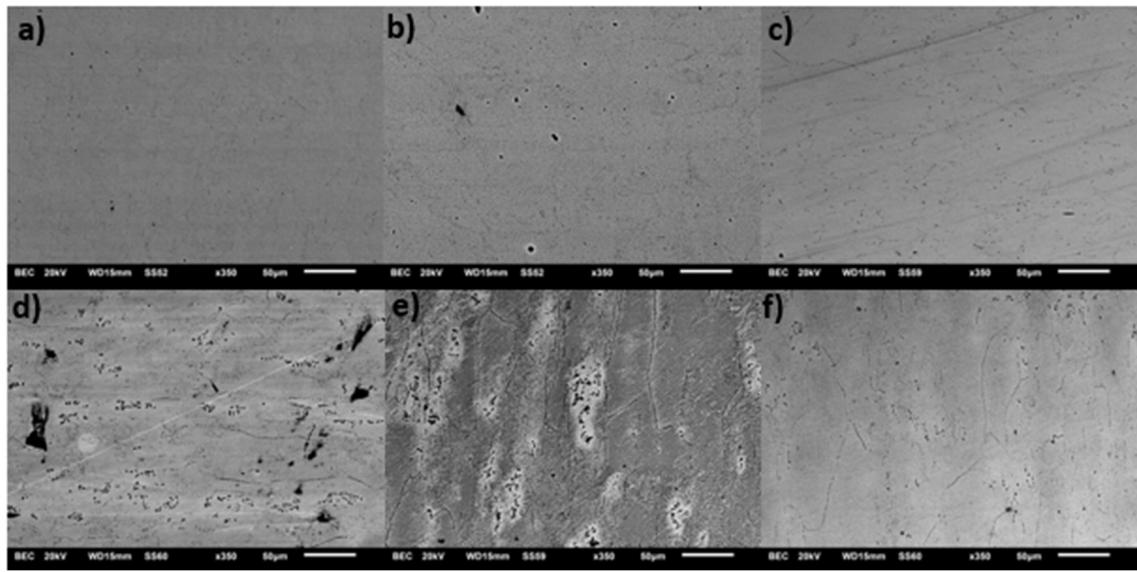


Figura 5.32: Caracterização das amostras após ensaio de cronoamperometria via microscopia eletrônica de varredura: a) -0,16V-80°C, b) -0,24V-80°C, c) +0,43V- 80°C, d) -0,13V- 100°C; e) +0,07V-100°C; f) + 0,39V-100°C.

Os pites observados nas superfícies do aço 430 a 80°C, justifica a instabilidade das correntes nas curvas da Figura 5.30. É importante ressaltar que as maiores instabilidade foi observada no potencial de -0,24V, onde se observar um número maior de pites e com diâmetros maiores. A superfície obtida no potencial de -0,16V, mostra-se menos atacada. Esse fato está relacionado a repassivação da camada de óxido neste potencial, conforme pode ser vista na Figura 5.29. Para o potencial mais anódico, à imagens revela uma superfície mais atacada, como pites aparentes e bem distribuídos. Em todas as imagens obtidas na temperatura de 100°C, além da presença dos pites, os contornos de grãos são destacados, sugerindo uma região de dissolução preferencial. Embora não tenha sido identificada nenhuma fase além da ferrita no difratograma obtido para o aço 430 antes dos ensaios eletroquímicos, Figura 5.8, é importante lembrar que a precipitação de carbonetos e nitreto de cromo pode ocorre no contorno do grão, favorecendo a corrosão intergranular. Além disso, a ausência do molibdênio na composição desta liga, vinculada aos terrores mais baixo de Cr e Ni, potencializa a ocorrência de corrosão por pites. Embora o comportamento das correntes na cronoamperometria não tenha demarcado as três etapas descritas por XU *et al.* [138], a evolução dos processos corrosivos do 430 em meio do DSIDA pode evoluir para uma corrosão seletiva que neste caso seria uma corrosão intergranular. A evidencia também contrapõem SANCHEZ *et al.* [136], que observou em seus experimentos que o estado constante quando não precedido de pico transiente define somente um processo de passivação, no entanto foi observado que

corrosão seletiva ocorre sem a presença do pico de corrente transiente e com a presença do estado constante de corrente.

Os difratogramas obtidos após o ensaio de cronoamperometria são apresentados nas Figuras 5.33 a-b.

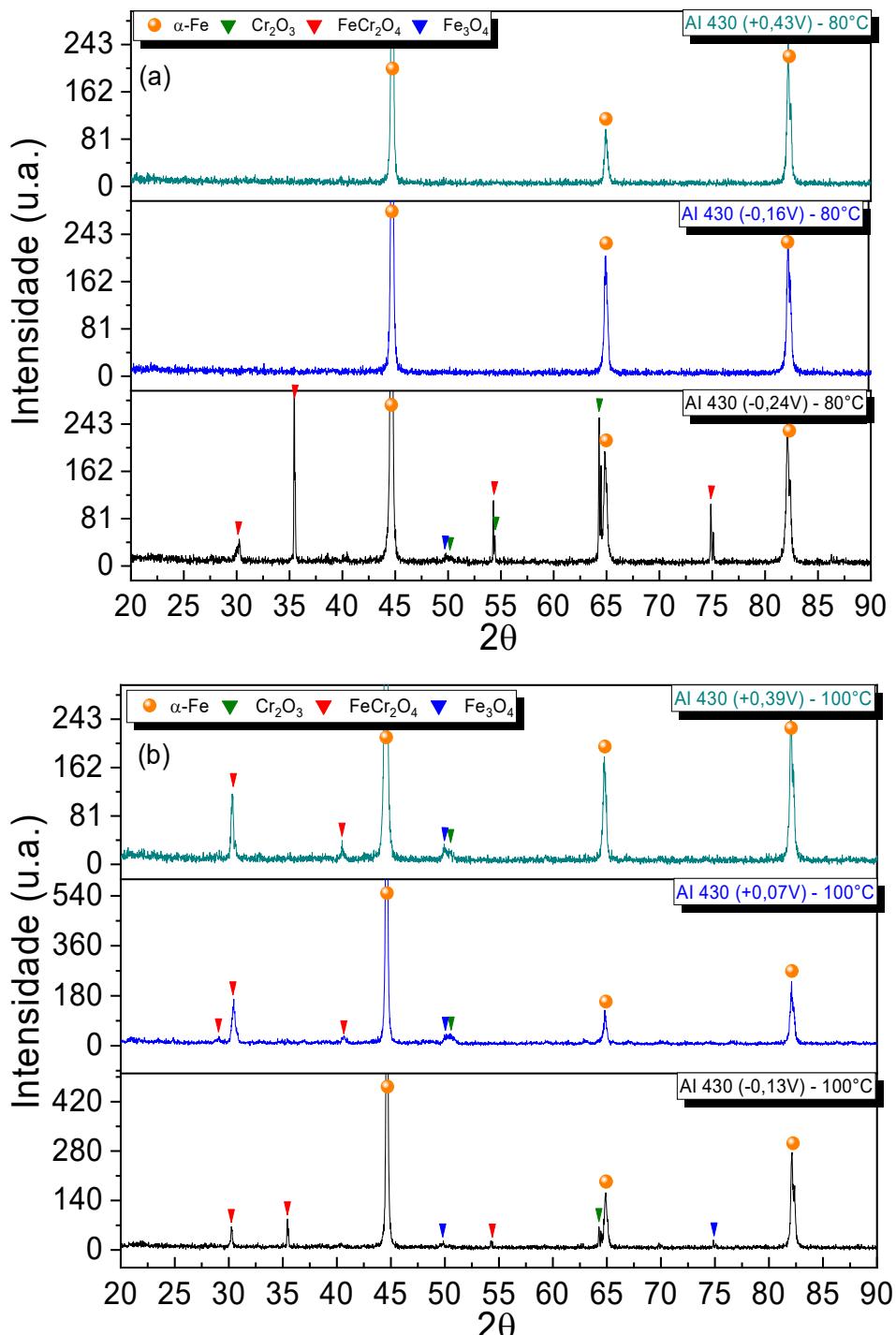


Figura 5.33: Difratogramas de raio-X da amostra 430 após a cronoamperometria: (a) 80°C (b) 100°C.

Os difratogramas mostram que a 80°C, somente no potencial de -0,24V picos referentes aos óxidos, Fe₃O₄, Cr₂O₃ e FeCr₂O₄ são observados. Contudo com o aumento da temperatura, esses óxidos são observados em todos os potenciais, confirmado o efeito da temperatura na cinética de dissolução do aço. Vale lembrar que esses óxidos também foram identificados na voltametria cíclica, discutida anteriormente.

A avaliação do perfil de nucleação de óxido anódico, mais uma vez não foi possível, uma vez que o pico de corrente transiente não foi visto ao longo do ensaio.

O estudo da corrente em função do tempo nos potenciais selecionados nos mostra diferentes comportamentos de dissolução nas superfícies dos aços inoxidáveis avaliados neste estudo. As três etapas descritas na literatura para a indicação de uma corrosão seletiva, somente foi observada para o aço 316L-R, contudo a ausência dessas etapas: pico de corrente transiente, corrente estacionária e queda da corrente, não descarta a ocorrência de uma futura corrosão seletiva, conforme foi sinalizado para o aço 430.

Um patamar de corrente quando observado, não deve ser somente interpretado como a estabilidade de uma camada de óxido, mas também pode indicar processos corrosivos ocorrem de maneira uniforme e progressiva sem variações importantes na cinética de corrosão ao longo do tempo. Nestas condições as reações de oxiredução são mantidas a uma velocidade constante devido a um ataque generalizado do material ou ainda porque o mecanismo envolvido é alimentado por um fluxo constante de corrente.

As oscilações de corrente encontradas para o 316L-R no potencial de -0,12V e para o 430 nos potenciais de -0,24V, -0,16V e +0,43V ambos à temperatura de 80°C, indica um processo competitivo entre quebra da camada e repassivação do material.

O comportamento de decaimento da densidade de corrente visto nas cronoamperometrias de todos os materiais pode estar associado a um fenômeno de transporte de massa previsto pelo modelo de Cottrell [155].

O modelo de Cottrell é considerado um dos principais referenciais teóricos para a interpretação de experimentos de cronoamperometria. Esse Modelo consiste numa corrente elétrica que é exclusivamente governada pela difusão das especiais eletroativas seguindo a equação (5.14) abaixo.

$$i(t) = \frac{nFAC_0D^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (5.14)$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica, F é a constante de Faraday, A é a área do eletrodo, D o coeficiente de difusão da espécie eletroativa e C_0 é a concentração inicial da espécie eletroativa.

A difusão de espécies eletroativas na superfície do eletrodo tende a diminuir com o tempo, reduzindo com isso a sua concentração. Desta forma, o decaimento de corrente pode ser explicado em função da redução de concentração dessas espécies ao longo do tempo. Outra possibilidade para a queda da corrente pode estar associada simplesmente a uma passivação inicial onde uma fina camada de óxido se forma reduzindo com isso a taxa de reação na superfície do eletrodo.

Os ensaios eletroquímicos em conjunto com as caracterizações das superfícies dos aços, são ferramentas poderosas para compreender o mecanismo de corrosão mais provável desses materiais em um meio ainda não estudado na literatura. Foi possível compreender que a presença dos pites pode evoluir para um processo de corrosão intergranular, uma forma de corrosão seletiva. Além disso, a influência da temperatura influencia consideravelmente a cinética de dissolução dos aços inoxidáveis em presença do DSIDA. Os estudos de laboratório, não apontaram para uma corrosão acelerada por fluxo, conforme foi visto nos resultados iniciais deste trabalho quando uma amostra de campo foi avaliada após a ocorrência da falha. No entanto, embora as condições de laboratório não reproduzam fidedignamente as condições de campo, os resultados apontam que a etapa inicial do processo corrosivo ocorre através da corrosão por pites que evolui e pode gerar uma corrosão intergranular ou em condições dinâmicas uma FAC, conforme visto anteriormente.

Após a avaliação eletroquímica, um ensaio de imersão foi realizado com o intuito de aprofundar um pouco mais a análise da corrosão e compreender como os mecanismos identificados inicialmente evoluem ao longo do tempo. Esse ensaio permitiu observar diretamente a morfologia resultante da exposição prolongada.

5.4 Ensaio de imersão

Conforme detalhado na seção de materiais e métodos foram executados teste de imersão no período de 9 meses e 18 meses onde os corpos de prova de Al 316L-R, 430 e 2205 foram expostos ao fluido de DSIDA na temperatura de 100°C. Temperatura onde os tanques de armazenamento atualmente operam.

Após remoção das amostras do tanque foram registrados os aspectos visuais da superfície e apresentados na Figura 5.34.

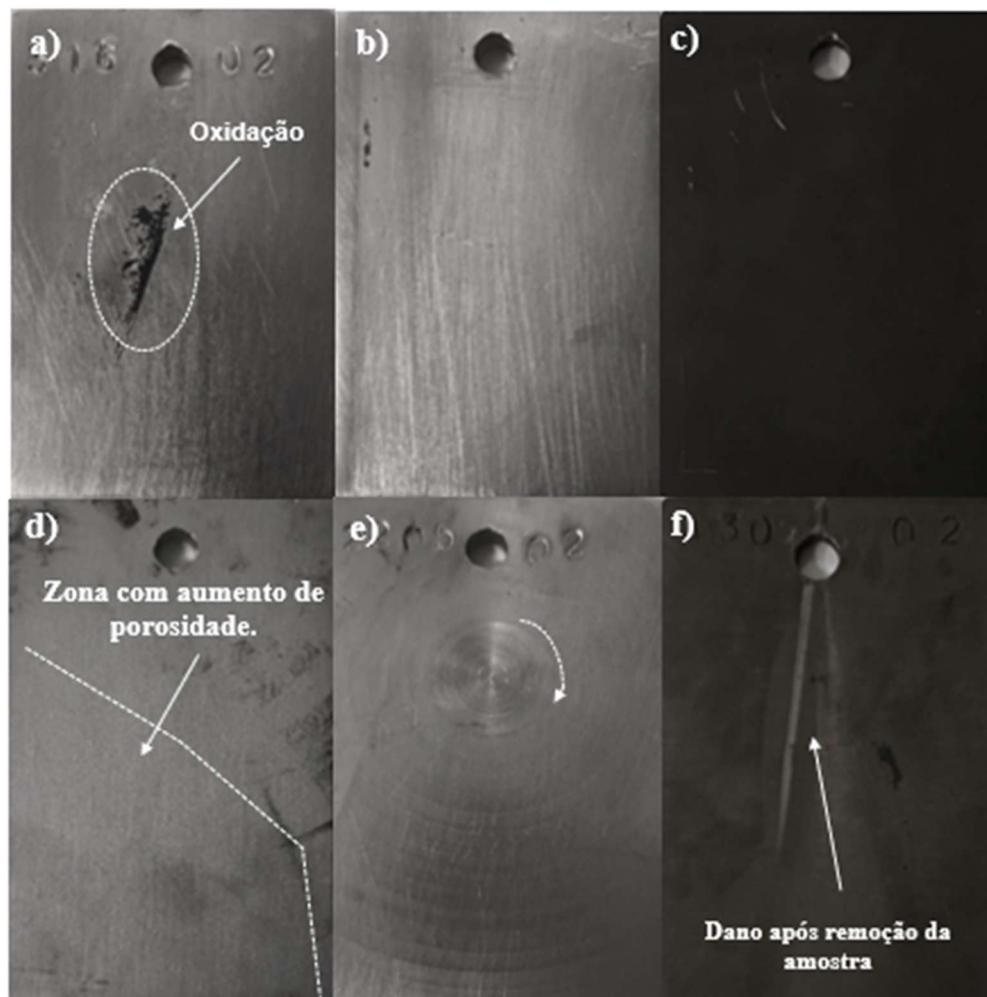


Figura 5.34: Aspecto visual das amostras após ensaio de imersão. Após imersão de 9 meses a) Al 316L, b) Al 2205, c) Al 430 e após imersão de 18 meses d) Al 316L, e) Al 2205, f) Al 430.

De acordo com as imagens é possível identificar diferentes aspectos visuais de superfície para os materiais estudados. Na Figura 5.34(a) a amostra de 316L-R imerso por 9 meses apresenta uma região escurecida sugestiva de oxidação, já na Figura 5.34(b) a amostra de 2205 também imerso por 9 meses não apresentou qualquer

oxidação, contudo para a amostra representada na Figura 5.34(c) referente ao 430 imerso pelo mesmo tempo, é observado uma oxidação generalizada na superfície.

Nas amostras imersas por 18 meses, a amostra do AI 316L-R representada pela Figura 5.34(d) não apresentou oxidação, porém foi observado um aumento na porosidade da superfície. Na amostra de 2205 da Figura 5.34(e) regiões circulares foram observadas. Essas regiões após investigações, concluiu-se que se tratavam de regiões resultantes da preparação de superfície e não tem associação ao tempo de exposição. A amostra de 430 da Figura 5.34(f) apresentou o mesmo perfil de oxidação generalizada visto na amostra do mesmo material com tempo de imersão de 9 meses. Foi identificado uma faixa branca perpendicular que está associada a um dano na superfície ocorrido na retirada do corpo de prova não tendo correlação com o tempo de exposição.

Após a remoção e verificação visual da superfície, as amostras foram caracterizadas usando microscopia eletrônica de varredura (MEV). As caracterizações estão apresentadas nas imagens das Figuras seguintes.

Na Figura 5.35 estão representadas as caracterizações do 316L-R. Na Imagem da Figura 5.35(a) da amostra após imersão de 9 meses foi observado uma estrutura nodular bem distribuída e aderida. Pontos de óxidos identificados na superfície da amostra estão caracterizados na Figura 5.35(b) onde é possível notar, na ampliação do óxido escurecido, o início do destacamento o que reforça a hipótese da ocorrência de pites, discutido em seções anteriores, a partir do aumento de porosidade dos óxidos.

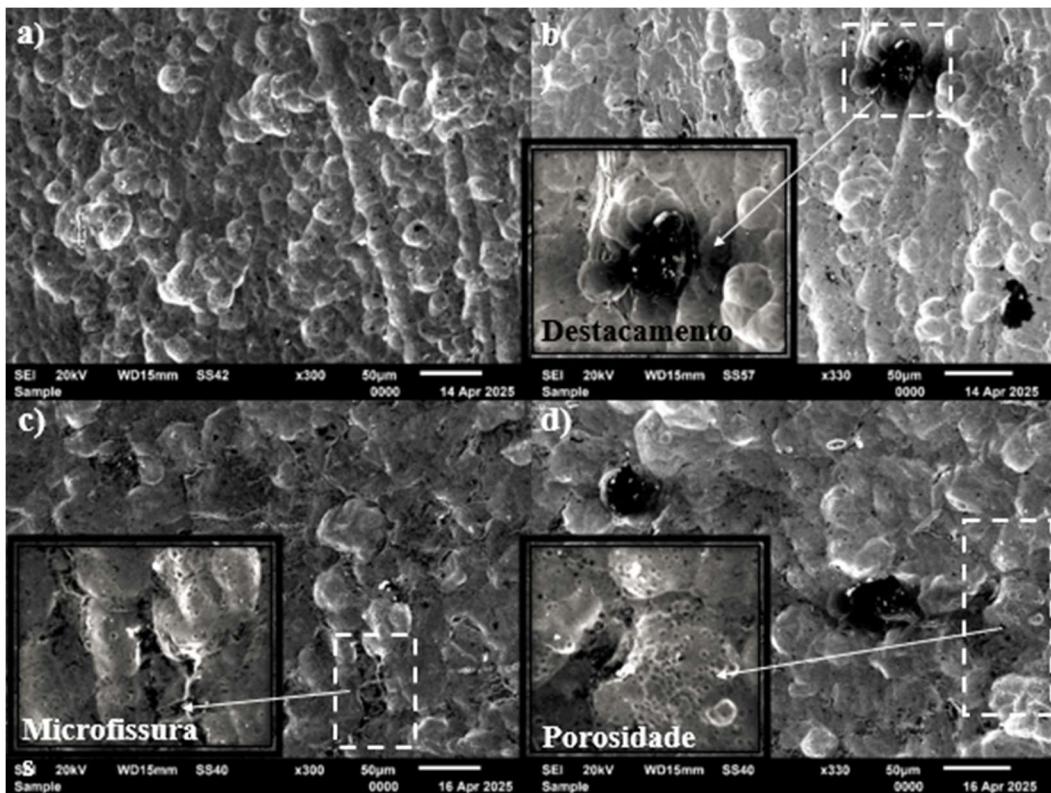


Figura 5.35: Amostras do Al 316L (a) e (b) Após imersão de 9 meses, (c) e (d) Após imersão de 18 meses.

Na amostra de 316L-R após imersão de 18 meses que está representada na Figura 5.35(c) é possível notar que os nódulos cresceram e coalesceram em comparação com a amostra de 9 meses demonstrando uma fluência direta do tempo de exposição na morfologia dos óxidos em meio DSIDA.

Microfissurações associadas a uma possível evolução de ataque intergranular foram observadas conforme detalhe da Figura 5.35(d) além do surgimento de poros distribuídos ao longo da camada apresentando possíveis nucleações de pites alinhados.

Já para as amostras de 2205 apresentadas nas imagens da Figura 5.36. Não foi observado para a amostra imersa durante 9 meses (Figura 5.36(a)) regiões de oxidação ou ataque intergranular. Pequenas bolhas de desprendimento de material orgânico (resíduos de DSIDA) aparecem aderidas em superfície, mas sem regiões de corrosão.

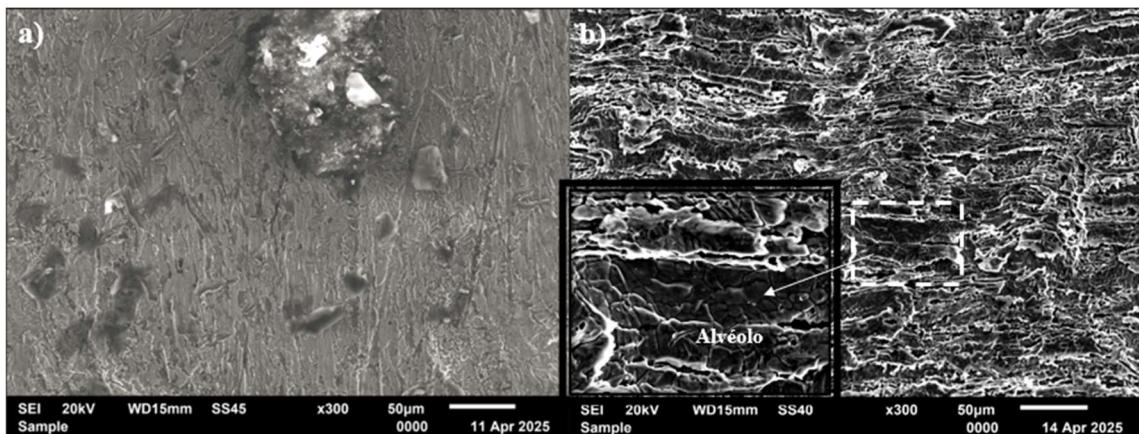


Figura 5.36: Amostra de Al 2205 a) Após imersão de 9 meses, b) Após imersão de 18 meses.

Para a amostra imersa durante 18 meses (Figura 5.36(b)) foi identificado uma superfície irregular com a presença de alvéolos, porém sem a presença de produto de corrosão. Esses alvéolos combinados com a elongação horizontal dos grãos sugerem ser atribuídos a preparação das amostras. Outra hipótese levantada está associada com a remoção ou destacamento da camada de óxido como causa do aspecto irregular da superfície, contudo as evidências encontradas nas amostras após ensaio de cronoamperometria a 100°C não apresentaram formação de filme uniforme de óxidos o que reforça que os achados na superfície são provenientes de preparação da superfície e não em função do destacamento de uma camada de óxido aderente a superfície.

O mesmo foi avaliado para o Al 430 onde foi observado nas amostras uma camada de óxido escurecida cobrindo toda a superfície. A partir da caracterização apresentada na Figura 5.37 a amostra de 9 meses (Figuras 5.37(a) e 5.37(b)) apresentou regiões com perfil de destacamento da camada de óxido com microfissuras intergranular. Na amostra de 18 meses (Figuras 5.36(c) e 5.36(d)) além do destacamento dos grãos é observado formações de poros sugerindo a formação de pites dentro dos grãos com o mesmo aspecto daqueles vistos na amostra de 316L-C após 18 meses de imersão, porém em maior quantidade e dimensão.

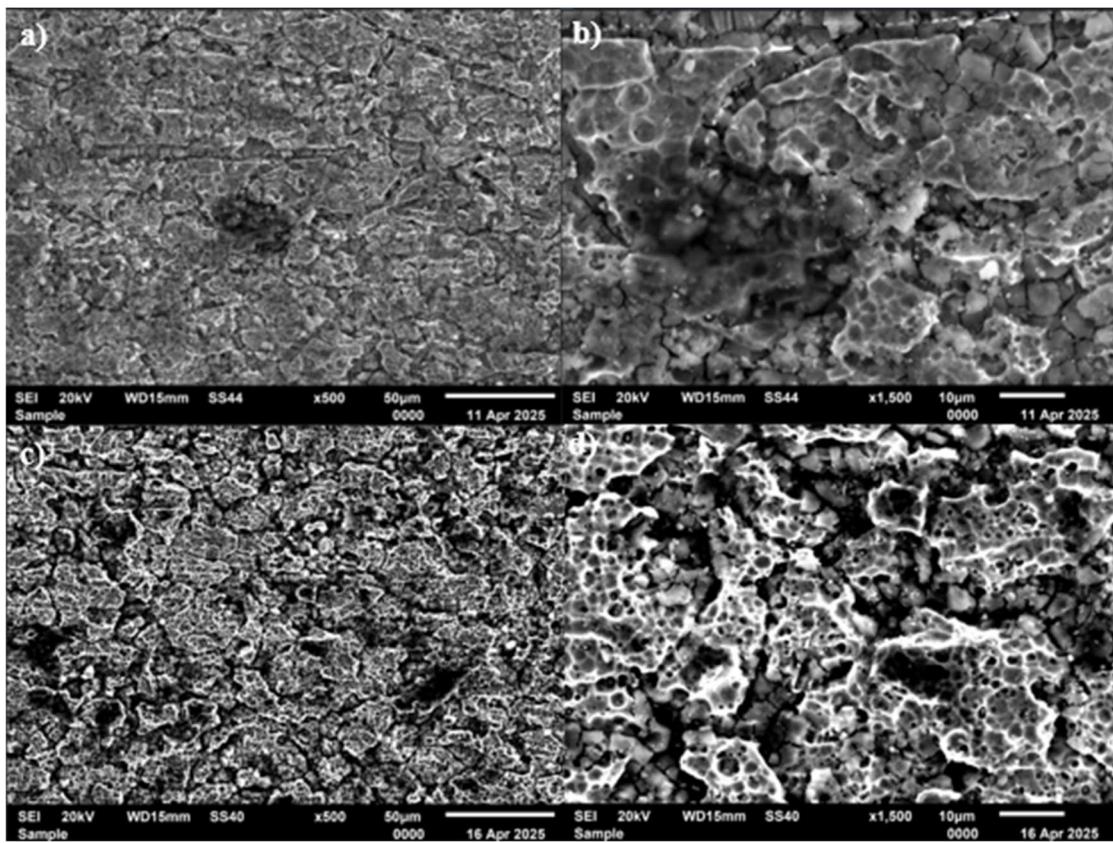


Figura 5.37: Amostra de Al 430 a) e b) Após imersão de 9 meses, c) e d) Após imersão de 18 meses.

Sobre a perspectiva da morfologia encontrada após as caracterizações é possível identificar um padrão de comportamento observado nas caracterizações após o ensaio de cronoamperometria e voltametria. A presença de pites e de microfissuração intergranular seguido do surgimento de poros apresenta um padrão que pode ser considerado como eventos iniciais que tendem a ocorrer tornando a camada de óxido porosa e frágil como visto na amostra de campo identificada no início dessa pesquisa. Esses achados fornecem base empírica ao argumento de que, a degradação superficial está associada a instabilidade dos óxidos formados, sendo potencializada pela ação simultânea de tensões internas, fases deletérias presentes e redistribuição de espécies metálicas, como observado particularmente nos aços inoxidáveis austeníticos 316L-R e ferríticos Al 430.

6. Conclusão

Os estudos realizados em amostras oriundas do ambiente industrial possibilitaram concluir que:

- (a) Na superfície interna do tubo degradado foi formada uma camada de óxido com espessura média de $(391,02 \pm 9,4)$ μm , composta externamente por cristais poligonais de Fe_3O_4 com dois diferentes tamanhos, em torno de $7\mu\text{m}$ e $20\mu\text{m}$, e internamente por FeCr_2O_4 e Cr_2O_3 ;
- (b) Fissuras e zonas de fragmentação observadas na camada de óxido permitiram a permeação do fluido, dando sequência aos processos de dissolução da própria camada com remoção preferencial do Fe;
- (c) Em áreas da superfície interna do tubo que apresentaram uma alta perda de espessura, de $(0,85 \pm 0,15)$ mm quando comparada à amostra 316L-R, de 3,05 mm, scallops e pites em forma de ferradura foram observados;
- (d) As características de dano identificadas no tubo degradado seguem um padrão de um comportamento observado na corrosão assistida por fluxo (FAC);
- (e) A retirada dos resfriadores no sistema de recirculação elevou a temperatura operacional para 100°C que, associada ao pH alcalino do fluido a base de iminodiacetato dissódico, se constituíram como fatores que estimularam a formação de Fe_3O_4 ;
- (f) A fragilização nos contornos dos grãos da matriz austenítica, atribuída à presença das fases δ e σ , exerceu um papel importante para a iniciação da corrosão assistida por fluxo (FAC) no aço inoxidável 316L;
- (g) As curvas de polarização confirmaram que o aumento da temperatura acelera os processos corrosivos, mas quando sobre as superfícies está recoberta apenas uma camada interna do óxido protetor, os processos corrosivos evoluem mais lentamente.

Já para os estudos das amostras 316L-R, 2205 e 430, pôde-se concluir que:

- (a) Na condição como fabricada, foram observados: grãos austeníticos poligonais contendo maclas, além de ferrita δ residual e precipitação de σ na amostra

316L-R; grãos de γ intercalados com de α e presença de fase(s) secundária(s) (σ e/ou χ) na amostra 2205; e apenas grãos ferríticos para a amostra 430.

- (b) As curvas de polarização apresentaram perfis semelhantes para os materiais estudados, contudo, é observado uma diferenciação das curvas na região de transpassivação. As curvas mostram que de modo geral o aumento da temperatura influencia na cinética de dissolução do metal, sendo esse efeito observado em toda a caracterização eletroquímica.
- (c) Os voltamogramas foram caracterizados por três regiões distintas: Região I atribuída a oxidação do ferro, região II a passivação dos óxidos e região III, atribuída aos efeitos dos elementos de liga.
- (d) O principal pico da região I foi atribuído a magnetita. A formação deste óxido é favorecida pelo aumento da temperatura e pela composição e microestrutura do material, uma vez que as correntes observadas para a formação do Fe_3O_4 no aço inox 2205 é quase a metade dos valores alcançados para os demais aços.
- (e) Os voltamogramas juntamente com os resultados de DRX mostraram que o principal óxido protetor que se forma sobre as superfícies dos aços avaliados neste estudo é a cromita (FeCr_2O_4).
- (f) Os resultados de cronoamperometria revelaram que apenas o aço 316L-R, na temperatura de 100°C, mostrou claramente um comportamento na corrente que apresentava as três etapas que caracteriza uma corrosão seletiva, neste caso a corrosão intergranular. Contudo, ainda que as três etapas não sejam observadas, a corrosão seletiva, seja por lixiviação ou intergranular poderá ocorrer futuramente.
- (g) A partir dos ensaios de cronoamperometria foi possível entender que independente do material e da temperatura estudada, a corrosão por pite é sempre a etapa inicial que pode levar a um mecanismo de corrosão seletiva ou FAC, com observado nas amostras de campo. Além disso, o estudo da corrente com o tempo, em conjunto com as análises por MEV, mostraram que há uma preferência de ataque ocorrendo nos contornos de grãos dos aços 430, provavelmente para precipitação de nitretos de cromo e no caso do aço 316L-

R, em função da precipitação da fase sigma. Em relação ao aço 2205, o ataque preferencial ocorre na fase ferrita.

- (h) A determinação do potencial crítico só foi possível para o 316L-R na temperatura de 100°C, sendo esse valor -012V. No caso do aço 430 para esta mesma não foi possível estabelecer um único valor e sim uma faixa entre -0,13V e +0,07V. Para o 2205 nenhum valor de potencial foi determinado pois o estado constante de corrente não foi atingido. O aço 2205 apresentou o melhor desempenho em relação a resistência à corrosão que os outros aços no meio estudado.
- (i) A partir do ensaio de imersão a morfologia encontrada demonstra coerência com os resultados das caracterizações após cronoamperometria e voltametria mostrando com mais detalhe o processo de formação de pites e do ataque intergranular a partir do destacamento de nódulos da camada de óxido e de microfissuração intergranular.

Referência Bibliográfica

- [1] WASNIK, D. N. "Precipitation stages in a 316L austenitic stainless steel." *Scripta Materialia*, v. 49, p. 135–141, 2003.
- [2] COULL, Z. L. "Exploring De-alloying in Fe-Ni-Cr Alloys and its Relationship to Stress Corrosion Cracking in Nuclear High Temperature Water Environments." Dissertação (Mestrado em Engenharia e Química Aplicada) – University of Toronto, Toronto, 2010.
- [3] GALINDO-LUNA, Y. R.; TORRES-ISLAS, A.; ROMERO, R. J.; et al. "Corrosion behavior of AISI 316L stainless steel in a NaOH-H₂O mixture." *J. Electrochem. Sci.*, v. 13, p. 631–641, 2018
- [4] DEAKIN, J.; DONG, Z.; LYNCH, B.; et al. "De-alloying of type 316 stainless steel in hot, concentrated sodium hydroxide solution", *Corrosion Science*, v. 46, p. 2117–2133, 2004.
- [5] ALSEKHAN, B. "The Effect of Lead on Dealloying and Stress Corrosion Cracking (SCC) of Ni–Cr–Fe Alloys in Boiling Caustic Environments." Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Queen's University, Kingston, Ontario, 2020.
- [6] PUNCKT, C.; BÖLSCHER, M.; ROTERMUND, H. H.; et al. "Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon." *Science*, v. 305, n. 5687, p. 1133–1136, Aug. 2004.
- [7] MESA, D. H.; TORO, A.; SINATORA, A.; TSCHIPTSCHIN, A. P. "The effect of testing temperature on corrosion–erosion resistance of martensitic stainless steels." *Wear*, v. 255, n. 1–6, p. 139–145, 2003.
- [8] TANG, Y. M.; MIAO, Y. F.; ZUO, Y. X. "Corrosion behavior of steel in simulated concrete pore solutions treated with calcium silicate hydrate (C–S–H)." *Construction and Building Materials*, v. 30, p. 252–256, 2012.
- [9] FATTAH-ALHOSSEINI, A.; VAFAEIAN, S. "Passivation behavior of a ferritic stainless steel in concentrated alkaline solutions." *Journal of Materials Research and Technology*, v. 4, n. 4, p. 423–428, 2015.
- [10] PRAWOTO, Y.; MOIN, A.; TADJUDDIN, M.; et al. "Effect of microstructures on SCC of steel: Field failure analysis case study and laboratory test result." *Engineering Failure Analysis*, v. 18, n. 7, p. 1858–1866, 2011.
- [11] HU, Y.; XIN, L.; HONG, C.; et al. "Microstructural understanding of flow accelerated corrosion of SA106B carbon steel in high-temperature water with different flow velocities." *Materials*, v. 16, n. 11, art. 3981, 2023.
- [12] SHIRINZADEH-DASTGIRI, M.; MOHAMMADI, J.; BEHNAMIAN, Y.; et al. "Metallurgical investigations and corrosion behavior of failed weld joint in AISI 1518 low carbon steel pipeline." *Engineering Failure Analysis*, v. 53, p. 78–96, jul. 2015.
- [13] FRANKEL, G. S. "Pitting corrosion of metals: a review of the critical factors." *Journal of The Electrochemical Society*, v. 145, n. 6, p. 2186–2198, 1998.

- [14] XU, Y.; TAN, M. Y. "Probing the initiation and propagation processes of flow accelerated corrosion and erosion corrosion under simulated turbulent flow conditions." *Corrosion Science*, v. 151, p. 163–174, 2019.
- [15] CONEJERO, O.; PALACIOS, M.; RIVERA, S. "Premature corrosion failure of a 316L stainless steel plate due to the presence of sigma phase." *Engineering Failure Analysis*, v. 16, n. 3, p. 699–704, 2009.
- [16] ARIFIN, A.; GUNAWAN, G.; YANI, I. "Failure analysis of AISI 304 stainless steel pipeline transmission in a petrochemical plant." *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 857, art. 012006, 2020.
- [17] MOHAMMADI ZAHRANI, E.; SAATCHI, A.; ALFANTAZI, A. "Pitting of 316L stainless steel in flare piping of a petrochemical plant." *Engineering Failure Analysis*, v. 17, n. 4, p. 810–817, 2010.
- [18] LANZUTTI, A.; ANDREATTA, F.; MAGNAN, M.; et al. "Unexpected failure of cast superduplex stainless steel exposed to high chlorides containing water: From failure analysis to corrosion mechanisms settlement." *Engineering Failure Analysis*, v. 136, art. 106196, 2022.
- [19] KUMAR, M. S.; SUJATA, M.; VENKATASWAMY, M. A.; et al. "Failure analysis of a stainless steel pipeline." *Engineering Failure Analysis*, v. 15, n. 5, p. 497–504, 2008.
- [20] ARNVIG, P. E.; BISGÅRD, A. D. "Determining the potential independent critical pitting temperature (CPT) by a potentiostatic method using the Avesta cell." In: NACE Corrosion '96 – Proceedings of the 1996 International Corrosion Conference, Houston, TX, 1996. Houston: ACE Press, 1996. p. 437/1–437/17.
- [21] BARDAL, E. "Corrosion and Protection." 1. ed. London: Springer London, 2004.
- [22] BOND, A. P.; LIZLOVS, E. A. "Intergranular corrosion of ferritic stainless steels." *Journal of The Electrochemical Society*, v. 116, n. 9, p. 1305–1311, Sep. 1969.
- [23] HUANG, R.; LI, X.; WANG, Y.; et al. "Corrosion behavior of stainless steel in simulated concrete pore solution under high temperature." *Construction and Building Materials*, v. 178, p. 280–288, 2018.
- [24] BOZZINI, B.; BARELLA, S.; BOGANI, F.; et al. "Corrosion of stainless steel grades in molten NaOH/KOH eutectic at 250 °C: AISI304 austenitic and 2205 duplex." *Materials and Corrosion (Werkstoff – Korrosion)*, v. 63, n. 11, p. 967–976, 2012.
- [25] NACE INTERNATIONAL. "Corrosion Basics: An Introduction." 3. ed. Houston, TX: NACE Press, 2016.
- [26] CHAKRAPANI, B.; MOKADDAM, E.; VOLOVITCH, M. "Intergranular Corrosion/Cracking of a Stainless Steel Pipe Reducer Section in Bleached Pulp Stock Service." In: ASM FAILURE ANALYSIS SOCIETY (Org.). *Handbook of Case Histories of Failure Analysis*. Materials Park: ASM International, 1992. v. 1, p. 164–167.
- [27] HUANG, G.; JIANG, J.; FAN, R.; et al. "Erosion and intergranular corrosion induced failure of S31254 stainless steel – Case study on Venturi scrubber in a natural gas purification plant." *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 91, art. 105374, jun. 2024.

- [28] FATTAH-ALHOSSEINI, A.; VAFAEIAN, S. "Passivation behavior of a ferritic stainless steel in concentrated alkaline solutions." *Journal of Materials Research and Technology*, v. 4, n. 4, p. 423–428, 2015.
- [29] KIM, Y. S.; LEE, J. H.; CHOI, W. S.; KANG, S. H. "Corrosion behavior of ferritic stainless steel in alkaline solutions at high temperature." *Materials Chemistry and Physics*, v. 140, p. 703–710, 2013.
- [29.1] HAGHDADI, N.; LALEH, M.; KOSARI, A.; et al. "The effect of phase transformation route on the intergranular corrosion susceptibility of 2205 duplex stainless steel." *Materials Letters*, v. 238, p. 26–30, 2019. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.11.143.
- [30] ASTM INTERNATIONAL. "G46 – Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion." West Conshohocken, PA: ASTM International, 2021.
- [31] ASGARI, M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; REZAEI OLUM, A.; et al. "Electrochemical behavior of 316L stainless steel in alkaline environments containing chloride ion." *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, v. 54, n. 2, p. 325–332, 2018.
- [32] LUO, H.; SU, H.; DONG, C.; et al. "Electrochemical and passivation behavior investigation of ferritic stainless steel in alkaline environment." *Construction and Building Materials*, v. 96, p. 502–507, out. 2015.
- [33] LUO, H.; DONG, C. F.; LI, X. G.; et al. "The electrochemical behaviour of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride." *Electrochimica Acta*, v. 64, p. 211–220, 2012.
- [34] YASHIRO, H.; TANNO, K. "The effect of electrolyte composition on the pitting and repassivation behavior of AISI 304 stainless steel at high temperature." *Corrosion Science*, v. 31, n. 9, p. 865–876, 1990.
- [35] LAHIRI, A. K. "Applied Metallurgy and Corrosion Control: A Handbook for the Petrochemical Industry." *Indian Institute of Metals Series*. Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2017.
- [36] FRANKEL, G. S. "Pitting Corrosion of Metals: A Review of the Critical Factors." *Journal of The Electrochemical Society*, v. 145, n. 6, p. 2186–2198, 1998.
- [37] FATTAH-ALHOSSEINI, A.; VAFAEIAN, S. "Influence of grain refinement on the electrochemical behavior of AISI 430 ferritic stainless steel in an alkaline solution." *Applied Surface Science*, v. 360, p. 921–928, 2016.
- [38] BIGNOLD, G. J.; GARBETT, K. "Erosion-corrosion in nuclear steam generators". In: *Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems* 2. London, UK, Thomas Telford Publishing, 1981
- [39] XU, Y.; ZHANG, Q.; ZHOU, Q. et al. "Flow accelerated corrosion and erosion-corrosion behavior of marine carbon steel in natural seawater", *npj Materials Degradation*, v. 5, p. 56, 2021.
- [40] LI, L. L.; WANG, Z. B. "Interaction between pitting corrosion and critical flow velocity for erosion-corrosion of 304 stainless steel under jet slurry impingement", *Corrosion Science*, v. 158, p. 108084, 2019.

- [41] KIM, S.; KIM, G.; SONG, S.; et al. Effects of Cr and Mo contents on the flow-accelerated corrosion behavior of low alloy steels in the secondary side of pressurized water reactors. *SSRN Electronic Journal*, 2023.
- [42] WHARTON, J. A.; WOOD, R. J. K. "Influence of flow conditions on the corrosion of AISI 304L stainless steel." *Wear*, v. 256, n. 5, p. 525–536, 2004.
- [43] MA, L.; ZHANG, C.; WU, Y.; LU, Y.; MA, C. "Dynamic corrosion behavior of 316L stainless steel in quaternary nitrate-nitrite salts under different flow rates." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 218, art. 110821, 2020.
- [44] FUJIWARA, K.; DOMAE, M.; YONEDA, K.; et al. "Effects of pH and Cr content of materials on flow-accelerated corrosion and their prediction." *Corrosion Science*, v. 244, art. 112632, dez. 2024.
- [45] SUN, H.; XU, Z.; ZHANG, D.; et al. "Corrosion behavior of passivation layer Cr_2O_3 of uncoated stainless steel under the anodic and cathodic conditions: A first-principles study." *Chemical Engineering Journal*, v. 493, art. 152658, 2024.
- [46] KUANG, W.; WU, X.; HAN, E.-H.; et al. "Influence of dissolved oxygen concentration on the oxide film formed on 304 stainless steel in high temperature water." *Corrosion Science*, v. 63, p. 259–266, 2012.
- [47] MATTHEWS, R. P.; KNUTSEN, R. D.; WESTRAADT, J. E.; et al. "Adaptation of the Point Defect Model to Simulate Oxidation Kinetics of 316L Stainless Steel in the Pressurised Water Reactor Environment." *Corrosion Science*, v. 185, art. 109454, 2021.
- [48] MA, L.; PASCALIDOU, E. M.; WIAME, F.; et al. "Passivation mechanisms and pre-oxidation effects on model surfaces of FeCrNi austenitic stainless steel." *Corrosion Science*, v. 167, art. 108483, 2020.
- [49] OGAWA, H.; OMATA, H.; ITOH, I. et al. "Auger Electron spectroscopic and electrochemical analysis of the effect of alloying elements on the passivation behavior of stainless steels", *Corrosion*, v. 34, pp. 52–60, 1978.
- [50] LAMBERT, P. "Sustainability of metals and alloys in construction." In: KHATIB, J. (Ed.). *Sustainability of Construction Materials*. 2. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2016. p. 105–128.
- [51] QI, X.; GAO, X.; MA, C.; et al. "Effect of heat treatment on the intergranular corrosion of 316L stainless steel fabricated by selective laser melting." *Materials Characterization*, art. 114648, 2025.
- [52] TERADA, M.; ESCRIBA VILLANUEVA, D. M.; COSTA, I.; et al. "Investigation on the intergranular corrosion resistance of the AISI 316L(N) stainless steel after long time creep testing at 600 °C." *Materials Characterization*, v. 59, n. 6, p. 663–668, 2008.
- [53] HUA, S.; MAO, Y.; LIU, X.; et al. "Intergranular corrosion behavior of low-chromium ferritic stainless steel without Cr-carbide precipitation after aging." *Corrosion Science*, art. 108420, v. 166, 2020.
- [54] RAJA, Krishnan. "Re: Are there any differences in the properties of alpha and delta ferrite apart from their stable temperatures?". *ResearchGate*, 2021. Disponível em: https://www.researchgate.net/post/Are_there_any_differences_in_the_properties_of_alpha_and_delta_ferrite_apart_from_their_stable_temperatures

[delta ferrite apart from their stable temperatures/60d310a48fbf7566b32e418c/citation/download](https://delta_ferrite_apart_from_their_stable_temperatures/60d310a48fbf7566b32e418c/citation/download). Acesso em: 10 jul. 2025.

- [55] LEONE, G. L.; KERR, H. W. "The ferrite to austenite transformation in stainless steels". *Welding Journal*, v. 61, n. 1, pp. S13–S20, 1982.
- [56] LIPPOLD, J. A.; KOTECKI, D. J. "Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. 2. ed." Materials Park: ASM International, 2005.
- [57] DE SOUZA SILVA, E. M. F.; DA FONSECA, G. S.; FERREIRA, E. A.; et al. "Microstructural and selective dissolution analysis of 316L austenitic stainless steel." *Journal of Materials Research and Technology*, v. 13, p. 4317–4329, 2021.
- [58] SUI, G.; CHARLES, E. A.; CONGLETON, J. "The effect of delta-ferrite content on the stress corrosion cracking of austenitic stainless steels in sulphate solution." *Corrosion Science*, v. 38, n. 5, p. 687–703, 1996.
- [59] KIM, S. H.; MOON, H. K.; KANG, T.; et al. "Dissolution kinetics of delta ferrite in AISI 304 stainless steel produced by strip casting process." *Materials Science and Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, v. 356, n. 1–2, p. 390–398, set. 2003.
- [60] REZAYAT, M.; MIRZADEH, H.; NAMDAR, M.; et al. "Unraveling the effect of thermomechanical treatment on the dissolution of delta ferrite in austenitic stainless steels." *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 47, p. 641–648, fev. 2016.
- [61] ROSTAMI, R. B.; CIACCO, P. de S.; MUÑOZ, M. C. V. et al. "Influence of high-temperature deformation on the dissolution of δ-ferrite in stainless steels". *Metals*, v. 14, n. 7, p. 783, 2024.
- [62] WANG, B.; CHRISTIANSEN, T. L.; SOMERS, M. A. J.; et al. "Influence of ferrite-austenite distribution in 2205 duplex stainless steel on high-temperature solution nitriding behaviour." *Surface and Coatings Technology*, v. 453, art. 129134, 2023. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.129134.
- [63] LIU, H.; HUA, Y.; SHI, S.; et al. "Stability of passive film and pitting susceptibility of 2205 duplex stainless steel in CO₂/H₂S-containing geothermal environment." *Corrosion Science*, v. 210, art. 110832, 2023.
- [64] ZOU, D.; HAN, Y.; ZHANG, W.; et al. "Phase Transformation and Its Effects on Mechanical Properties and Pitting Corrosion Resistance of 2205 Duplex Stainless Steel." *Journal of Iron and Steel Research International*, v. 17, p. 67–72, 2010.
- [65] HAGHDADI, N.; LALEH, M.; KOSARI, A. et al. "The effect of phase transformation route on the intergranular corrosion susceptibility of 2205 duplex stainless steel". *Materials Letters*, v. 238, pp. 26–30, 2019.
- [66] CONEJERO, O.; PALACIOS, M.; RIVERA, S. "Premature corrosion failure of a 316L stainless steel plate due to the presence of sigma phase." *Engineering Failure Analysis*, v. 16, n. 3, p. 699–704, 2009.
- [67] PARK, S. H. C.; SATO, Y. S.; KOKAWA, H.; et al. "Corrosion resistance of friction stir welded 304 stainless steel." *Scripta Materialia*, v. 51, n. 2, p. 101–105, jul. 2004.
- [68] CHANDRA, K.; KUMAR, N. N.; KAIN, V. "Effect of retained δ-ferrite transforming to sigma phase on the hardness and corrosion resistance of stainless steel 321". *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v. 75, n. 4, p. 959–966, 2022.

- [69] LLORCA-ISERN, N.; LÓPEZ-LUQUE, H.; LÓPEZ-JIMÉNEZ, I.; et al. "Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels." *Materials Characterization*, v. 112, p. 20–29, fev. 2016.
- [70] DOMÍNGUEZ-AGUILAR, M. A.; NEWMAN, R. C. Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in halide solutions. *Corrosion Science*, v. 48, n. 10, p. 2577–2591, 2006.
- [71] OGLE, K.; MOKADDEM, M.; VOLOVITCH, P.; et al. "Atomic emission spectroelectrochemistry applied to dealloying phenomena II: Selective dissolution of iron and chromium during active–passive cycles of an austenitic stainless steel." *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 3, p. 913–921, jan. 2010.
- [72] KANEMATSU, H.; KUNIEDA, Y.; INOUE, T.; et al. "Chronoamperometric Evaluation of Sensitization of SUS 316 Stainless Steel." *High Temperature Materials and Processes*, v. 17, n. 4, p. 223–230, 1998.
- [73] AL KIEY, S. A.; ABD EL MEGUID, E. A.; ABD EL REHIM, S. S. "Electrochemical investigations on the corrosion behavior of 904L stainless steel in LiBr solutions." *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 20, p. 9163–9173, 2023.
- [74] ASTM INTERNATIONAL. "ASTM A 403/A 403M – Standard Specification for Wrought Austenitic Stainless Steel Piping Fittings." West Conshohocken, PA: ASTM International, 2002. Disponível em: <https://www.htpipe.com/d/files/forgings-fittings-material-standard/astm-a403.pdf>
- [75] CUBICCIOTTI, D. N. "Flow-assisted corrosion of steel and the influence of Cr and Cu additions." *Journal of Nuclear Materials*, v. 152, p. 259–264, 1988.
- [76] SHOJI, T.; LU, Z.; TEKEDA, Y.; et al. "Towards proactive materials degradation management in NPP – Today and future." In: Proceedings of the 14th Asia Pacific Corrosion Control Conference (APCCC), Shanghai, China, 21–24 Oct. 2006.
- [77] KAIN, V. "Flow Accelerated Corrosion: Forms, Mechanisms and Case Studies." *Procedia Engineering*, v. 86, p. 576–588, 2014.
- [78] KAIN, V.; ROYCHOWDHURY, S.; MATHEW, T.; et al. "Flow accelerated corrosion and its control measures for the secondary circuit pipelines in Indian nuclear power plants." *Journal of Nuclear Materials*, v. 383, p. 86–91, 2008.
- [79] BIGNOLD, G. J.; GARBETT, K. "Erosion-corrosion in nuclear steam generators." In: Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 2. London: Thomas Telford Publishing, 1981.
- [80] KAIN, V.; ROYCHOWDHURY, S.; MATHEW, T.; et al. "Flow accelerated corrosion and its control measures for the secondary circuit pipelines in Indian nuclear power plants." *Journal of Nuclear Materials*, v. 383, n. 1–2, p. 86–91, 2008.
- [81] ASTM INTERNATIONAL. "A312/A312M-01a – Standard Specification for Seamless and Welded Austenitic Stainless Steel Pipes." West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017.
- [82] PADILHA, A. F.; ESCRIBA, D. M.; MATERNA-MORRIS, E.; et al. "Precipitation in AISI 316L(N) during creep tests at 550 and 600 °C up to 10 years." *Journal of Nuclear Materials*, v. 362, p. 132–138, 2007.

- [83] BARCIK, J. "Mechanism of σ -phase precipitation in Cr–Ni austenitic steels." *Materials Science and Technology*, v. 4, n. 1, p. 5–15, 1988.
- [84] BEHNAMIAN, Y.; MOSTAFAEI, A.; KOHANDEGHAN, A.; et al. "Internal oxidation and crack susceptibility of alloy 310S stainless steel after long term exposure to supercritical water at 500 °C." *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 120, p. 161–172, 2017.
- [85] HUNTZ, A. M.; RECKMANN, A.; HAUT, C.; et al. "Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels." *Materials Science and Engineering A*, v. 447, p. 266–276, 2007.
- [86] HU, Y.; XIN, L.; HONG, C.; et al. "Microstructural understanding of flow accelerated corrosion of SA106B carbon steel in high-temperature water with different flow velocities." *Materials*, v. 16, n. 11, art. 3981, 2023.
- [87] DEGTYAREVA, V.; DUBROVINSKY, L.; KURNOSOV, A. "Structural stability of the Fe–Cr sigma phase under pressure to 77 GPa." *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, art. 075706, 2009.
- [88] BIEZMA, M. V.; MARTIN, U.; LINHARDT, P.; et al. "Non-destructive techniques for the detection of sigma phase in duplex stainless steel: A comprehensive review." *Engineering Failure Analysis*, v. 122, art. 105227, 2021.
- [89] ZHANG, G. A.; ZENG, Y.; GUO, X. P.; et al. "Electrochemical corrosion behavior of carbon steel under dynamic high pressure H_2S/CO_2 environment." *Corrosion Science*, v. 65, p. 37–47, 2012.
- [90] GAO, K.; YU, F.; PANG, X.; et al. "Mechanical properties of CO_2 corrosion product scales and their relationship to corrosion rates." *Corrosion Science*, v. 50, p. 2796–2803, 2008.
- [91] WEI, L.; PANG, X. L.; GAO, K. W. "Effect of flow rate on localized corrosion of X70 steel in supercritical CO_2 environments." *Corrosion Science*, v. 136, p. 339–351, 2018.
- [92] CARMEZIM, M. J.; SIMÕES, A. M.; MONTEMOR, M. F.; et al. "Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel." *Corrosion Science*, v. 47, p. 581–591, 2005.
- [93] ABE, H.; YANO, T.; WATANABE, Y.; et al. "Characteristics of scalloped surface and its relation to FAC rate of carbon steel piping elbow." *Transactions of the JSME*, v. 83, art. 16-00453, 2017.
- [94] VILLIEN, B.; ZHENG, Y.; LISTER, D. H. "The Scalloping Phenomenon and its Significance in Flow Assisted-Corrosion." In: Proceedings of the Twenty-Sixth Annual CNS-CNA Student Conference. Toronto, 2001.
- [95] CUBICCIOTTI, D. N. "Flow-assisted corrosion of steel and the influence of Cr and Cu additions." *Journal of Nuclear Materials*, v. 152, p. 259–264, 1988.
- [96] ABREU, C. M.; CRISTÓBAL, M. J.; LOSADA, R.; et al. "The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels." *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 2991–3000, 2006.

- [97] MAURICE, V.; YANG, W. P.; MARCUS, P. "X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study of Passive Films Formed on (100) Fe-18Cr-13Ni Single-Crystal Surfaces." *Journal of The Electrochemical Society*, v. 145, p. 909–919, 1998.
- [98] NOMURA, K.; UJIHIRA, Y. "Analysis of oxide layers on stainless steel (304 and 316) by conversion electron Mössbauer spectrometry." *Journal of Materials Science*, v. 25, p. 1745–1750, 1990.
- [99] WANG, J.; ZHU, T.; CHEN, K.; et al. "Investigations on the SCC initiation behavior of cold worked 316 L in high temperature oxygenated water at constant loads." *Corrosion Science*, v. 203, art. 110336, 2022.
- [100] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. "Fundamentos da ciência e engenharia dos materiais." 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- [101] SEDRIKS, A. J. "Corrosion of Stainless Steels." 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 1996.
- [102] SABOORI, A.; AVERSA, A.; MARCHESE, G.; et al. "*Microstructure and Mechanical Properties of AISI 316L Produced by Directed Energy Deposition-Based Additive Manufacturing: A Review*. *Applied Sciences*, v. 10, n. 9, art. 3310, 2020.
- [103] SOUZA SILVA, E. M. F.; FONSECA, G. S.; FERREIRA, E. A. "Microstructural and selective dissolution analysis of 316L austenitic stainless steel." *Journal of Materials Research and Technology*, v. 15, p. 4317–4329, 2021
- [104] KOŽUH, S.; GOJIĆ, M.; KOSE, B. "Mechanical properties and microstructure of austenitic stainless steel after welding and post-weld heat treatment." *Kovove Mater.*, v. 47, p. 253–262, 2009
- [105] LIPINSKI, T.; KORDEK, M. "Structure and Properties of Austenitic Stainless Steels with Delta Ferrite Content." *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, v. 39, n. 1, p. 23–30, 2010. DOI: 10.5604/20804075.
- [106] GUNN, R. N. "Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications." Cambridge: Woodhead Publishing, 1997.
- [107] PADILHA, A. F.; RIOS, P. R. "Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels." *ISIJ International*, v. 42, p. 325–337, 2002. DOI: 10.2355/isijinternational.42.325.
- [108] BIEZMA, M. V.; MARTIN, U.; LINHARDT, P.; et al. "Non-destructive techniques for the detection of sigma phase in duplex stainless steel: A comprehensive review." *Engineering Failure Analysis*, v. 122, art. 105227, 2021.
- [109] CHEN, T. H.; YANG, J. R. "Effects of solution treatment and continuous cooling on σ-phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel". *Materials Science and Engineering: A*, v. 311, p. 28–41, 2001.
- [110] LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M. "Influence of sigma phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels." *Corrosion Science*, v. 41, p. 1615–1631, 1999.

- [111] MICHALSKA, J.; SOZANSKA, M. "Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel." *Materials Characterization*, v. 56, p. 355–362, 2006.
- [112] SOMMER, N.; STREDAK, F.; WIEGAND, M. et al. "Grain growth and precipitation behaviour of AISI 430 ferritic stainless steel subjected to pulsed laser beam welding using free-form pulse shaping." *Welding in the World*, v. 67, p. 51–62, 2023.
- [113] BLACHOWSKI, A.; CIESLAK, J.; DUBIEL, S. M. et al. "Effect of titanium on the kinetics of the σ -phase formation in a coarse-grained Fe-Cr alloy." *Intermetallics*, v. 8, p. 963–966, 2000.
- [114] ABREU, C. M.; CRISTÓBAL, M. J.; LOSADA, R.; et al. "Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium." *Electrochimica Acta*, v. 49, n. 17–18, p. 3049–3056, Jul. 2004.
- [115] JOIRET, S.; KEDDAM, M.; NÓVOA, X. R.; et al. "Use of EIS, ring-disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1 M NaOH." *Cement and Concrete Composites*, v. 24, n. 1, p. 7–15, 2002.
- [116] FREIRE, L.; CATARINO, M. A.; GODINHO, M. I.; et al. "Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media." *Cement and Concrete Composites*, v. 34, n. 9, p. 1075–1081, out. 2012.
- [117] BETOVA, I.; BOJINOV, M.; LAITINEN, T.; et al. "The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels: II. Effect of pH and solution anion on the kinetics." *Corrosion Science*, v. 44, n. 12, p. 2699–2723, 2002.
- [118] HUANG, J.; WU, X.; HAN, E.-H. "Electrochemical properties and growth mechanism of passive films on Alloy 690 in high-temperature alkaline environments." *Corrosion Science*, v. 52, n. 10, p. 3444–3452, 2010.
- [119] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; WHITE, H. S. "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications." 3. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2022.
- [120] CHOI, K. H. "Electrochemical Passivation of 316L Stainless Steel for Biomedical Applications: A Method for Improving Pitting Corrosion Resistance via Cyclic Potentiodynamic Polarization." Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, McGill University, Montreal, 2019
- [121] BOJINOV, M.; FABRICIUS, G.; LAITINEN, T. et al. "Transpassivity mechanism of iron-chromium-molybdenum alloys studied by AC impedance, DC resistance and RRDE measurements." *Electrochimica Acta*, v. 44, n. 24, p. 4331–4343, 1999.

- [122] BOJINOV, M.; TZVETKOFF, T. "The influence of solution anion on the mechanism of transpassive dissolution of ferrous and nickel-based alloys." *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 21, p. 5101–5112, 2003.
- [123] REFAEY, S. A. M.; TAHA, F.; HASANIN, T. H. A. "Passivation and pitting corrosion of Sn–Ni nanostructured compound in alkaline media and the effect of halide ions". *Appl. Surf. Sci.*, v. 227, p. 416–428, 2004.
- [124] SATO, N.; OKAMOTO, G. In: BOCKRIS, J. O. M.; CONWAY, B.; YEAGER, E.; WHITE, R. E. (Org.). "Comprehensive Treatise of Electrochemistry. v. 4." New York: Plenum Press, 1981. p. 193.
- [125] GONZÁLEZ, M. B.; PÉREZ, M. C.; LÓPEZ, D. A. Electrochemical analysis of pitting and transpassivation in stainless steels under alkaline conditions. *Corrosion Science*, v. 190, p. 109456, 2021.
- [126] BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. "Pourbaix diagrams for the ternary system of iron-chromium-nickel. Corrosion", v. 55, n. 11, p. 1077–1087, 1999.
- [127] LEMIRE, R. J.; McRAE, G. A. "The corrosion of Alloy 690 in high-temperature aqueous media – thermodynamic considerations." *Journal of Nuclear Materials*, v. 294, n. 1–2, p. 141–147, 2001.
- [128] LIU, H. F.; WEN, Y.; HAN, E.-H.; et al. "Revealing the temperature effects on the corrosion behaviour of 2205 duplex stainless steel from passivation to activation in a CO₂-containing geothermal environment." *Corrosion Science*, v. 187, art. 109495, 2021.
- [129] WU, Y.; DU, Y.; ZHANG, X.; et al. "Influence of temperature on the corrosion behavior and passive film performance of 2205 DSS in LT-MED for treating mine water." *Electrochimica Acta*, v. 507, art. 145200, Oct. 2024.
- [130] AL-SODANI, K. A. A.; AL-AMOUDI, O. S. B.; MASLEHUDDIN, M.; et al. "Efficiency of corrosion inhibitors in mitigating corrosion of steel under elevated temperature and chloride concentration." *Construction and Building Materials*, v. 163, p. 97–112, 2018
- [131] SUN, H.; WU, X.; HAN, E.-H. "Effects of temperature on the oxide film properties of 304 stainless steel in high-temperature lithium borate buffer solution." *Corrosion Science*, v. 51, n. 12, p. 2840–2847, 2009.
- [132] HUANG, J.; WU, X.; HAN, E.-H. "Electrochemical properties and growth mechanism of passive films on Alloy 690 in high-temperature alkaline environments." *Corrosion Science*, v. 52, n. 10, p. 3444–3452, 2010.
- [133] ESCRIVÀ-CERDÀN, C.; BLASCO-TAMARIT, E.; GARCÍA-GARCÍA, D. M.; et al. "Passivation behaviour of Alloy 31 (UNS N08031) in polluted phosphoric acid at different temperatures." *Corrosion Science*, v. 56, p. 114–122, 2012.

- [134] CUI, Z.; WANG, L.; NI, H.; HAO, W.; MAN, C.; CHEN, S.; WANG, X.; LIU, Z.; LI, X. Influence of temperature on the electrochemical and passivation behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated desulfurized flue gas condensates. *Corrosion Science*, v. 118, p. 31–48, 2017.
- [135] DURSUN, A.; PUGH, D. V.; CORCORAN, S. G. “Probing the dealloying critical potential: morphological characterization and steady-state current behavior.” *Journal of The Electrochemical Society*, v. 152, n. 2, p. B65–B72, 2005.
- [136] SANCHEZ, M.; MAHMOUD, H.; ALONSO, M. “Electrochemical response of natural and induced passivation of high strength duplex stainless steels in alkaline media.” *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 16, p. 1193–1202, 2012.
- [137] TONKINSON, C. “The transpassive behaviour of the anodic film on Fe–Cr alloys.” Dissertação (M.Sc.) – Department of Chemistry, University of Natal, 1993.
- [138] XU, J.; WANG, Y.; ZHANG, Z. “Potential and concentration dependent electrochemical dealloying of Al₂Au in sodium chloride solutions.” *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 9, p. 5689–5699, 2012.
- [139] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. “Fundamentos da ciência e engenharia dos materiais.” 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- [140] SEDRIKS, A. J. Corrosion of Stainless Steels. 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, 1996.
- [141] LIPINSKI, T.; KORDEK, M. Structure and Properties of Austenitic Stainless Steels with Delta Ferrite Content. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, v. 39, n. 1, p. 23–30, 2010.
- [142] MAGNABOSCO, RODRIGO. “Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205).” Tese (Doutor em Engenharia) — Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, s.d. Orientadora: Prof. Dr. Neusa Alonso-Falleiros. Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais.
- [143] ZHANG, Q.; ZHANG, Z. “On the electrochemical dealloying of Al-based alloys in a NaCl aqueous solution.” *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, n. 7, p. 1453–1472, 2010.
- [144] GONZÁLEZ, M. B.; SAIDMAN, S. B. “Electrodeposition of polypyrrole on 316L stainless steel for corrosion prevention.” *Corrosion Science*, v. 53, p. 276–282, 2011.
- [145] HUANG, X.; XIAO, K.; FANG, X.; et al. “Oxidation behavior of 316L austenitic stainless steel in high temperature air with long-term exposure.” *Materials Research Express*, v. 7, n. 6, art. 066517, 2020.
- [146] OHMI, T.; NAKAGAWA, Y.; NAKAMURA, M.; et al. “Formation of chromium oxide on 316L austenitic stainless steel.” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 14, n. 4, p. 2505–2510, 1996.

- [147] FARIA, R. A. D.; HENEINE, L. G. D.; LINS, V. F. C. et al “AISI 304 stainless steel as a transducer substrate in electrochemical biosensors for medical applications.” *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*, v. 18, n. 2, p. 13382–13388, 2019.
- [148] BROOKES, H.; BAYLES, J.; GRAHAM, F. “Nucleation and growth of anodic films on stainless steel alloys I: influence of minor alloying elements and applied potential on passive film growth.” *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 20, p. 223–230, 1990.
- [149] PACHOAL, M. B.; ROMANA, R.; MAGNABOSCO, R. “Quantificação de fases intermetálicas em aço inoxidável superduplex por esterologia quantitativa – efeito de diferentes fontes de imagens.” *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 12, n. 4, p. 310–317, 2015.
- [150] TLADI, M. N. A.; OBADELE, B. A.; OLUMBAMBI, P. A. “Electrochemical characteristics of cathodically protected 2205 duplex stainless steel in saline environment.” CNT Report – University of Johannesburg, 2019.
- [151] KOBAYASHI, D. Y.; WOLYNEC, S. “Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels.” *Materials Research*, v. 2, n. 4, p. 239–247, 1999.
- [152] TSAI, W. T.; CHEN, M. S. “Stress corrosion cracking behavior of 2205 duplex stainless steel in concentrated NaCl solution.” *Corrosion Science*, v. 42, n. 3, p. 545–559, 2000.
- [153] MORAIS, Luara da Costa; COLLI, Marcela Nunes; SANTOS, Daniella Caluscio dos. Estudo da influência da temperatura na corrosão seletiva do aço UNS S31803 em solução 1 M HCl. In: 13º ENEMET – Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, São Paulo, Brasil, 2013. Anais... p. 356-366.
- [154] LOTHONGKUM, G.; WONGPANYA, P.; MORITO, S. et al. Effect of nitrogen on corrosion behavior of 28Cr–7Ni duplex and microduplex stainless steels in air-saturated 3.5 wt% NaCl solution. *Corrosion Science*, v. 47, n. 3, p. 517–535, 2005.
- [155] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2. ed. New York: Wiley, 2001.