

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

EDUARDO FERREIRA

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO LOCALIZADA DA SUPERLIGA  
DE NÍQUEL NIMONIC 80A PARA DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA  
2019

EDUARDO FERREIRA

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO LOCALIZADA DA SUPERLIGA  
DE NÍQUEL NIMONIC 80A PARA DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS**

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado ao Departamento Acadêmico  
de Engenharia de Materiais da  
Universidade Tecnológica Federal do  
Paraná como requisito parcial para a  
obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia de Materiais

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvia Midori Higa  
Coorientador: Prof. Dr. Alexei Lorenzetti  
Novaes Pinheiro

LONDRINA  
2019



## TERMO DE APROVAÇÃO

**EDUARDO FERREIRA**

### **AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO LOCALIZADA DA SUPERLIGA DE NÍQUEL NIMONIC 80A PARA DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 10 de julho de 2019 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Fabiano Moreno Peres  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Prof. Dr. Cleberson Cipriano de Paula  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvia Midori Higa  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)  
Orientadora

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvia Midori Higa  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)  
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, quero agradecer minha mãe, Angelica Ferreira, por tudo o que fez por mim em todos esses anos, por todo trabalho, suor e sofrimento que passou para que hoje eu pudesse estar aqui, completando esse curso. Esse trabalho é a representação de todo seu esforço e posso dizer com propriedade, este trabalho é mais seu do que é meu.

À minha orientadora, Silvia Midori Higa, por toda paciência, suporte e por acreditar nesse trabalho mesmo quando eu já não o fazia. Acho que nunca conseguirei expressar a gratidão que sinto por ter tido a oportunidade de ter sido seu aluno e orientando. Não tenho palavras para descrever minha admiração por você e, se um dia, eu me tornar metade do profissional que você é, eu já ficarei satisfeito.

Ao meu coorientador, Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro, por todo o suporte durante os ensaios eletroquímicos, mesmo com tantas coisas acontecendo. Obrigado pelo conhecimento e por me permitir aprender um pouco mais sobre essa área.

Dedico esse trabalho a pessoas muito especiais: Karina Sedans, Felipe Baccan, Matheus Felipe e a todos aqueles que fizeram parte dessa parcela da minha graduação. Obrigado pelas conversas, pelas horas de estudo e pela amizade que vou levar com todo o carinho para o resto da vida.

À minha segunda família, que estive ao meu lado nem sei dizer desde quando: Rodrigo de Oliveira Veloso, Ronaldo Torigoshi, Antonio Tozelli, Luiz Gustavo Cerqueira, Amanda Miranda, Gustavo Paixão, e todos aqueles que chegaram e fazem dessa família ainda maior. Não tenho como dizer o quanto sou feliz por ter encontrado vocês, obrigado por tudo.

Um agradecimento a todos os professores que fizeram parte da minha graduação, sem o conhecimento passado e tempo despendido, hoje eu também não estaria aqui. A todos os técnicos, servidores e demais funcionários que fazem da UTFPR Londrina uma universidade incrível.

E por fim, agradeço a Deus por ter me dado saúde, forças e coragem.

## RESUMO

FERREIRA, E. **Avaliação da resistência à corrosão localizada da superliga de níquel Nimonic 80A para diferentes tratamentos térmicos.** 70 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, PR, 2019.

As superligas à base Ni, ou simplesmente superligas de Ni, são caracterizadas por apresentarem uma combinação de elevada resistência à oxidação e resistência mecânica em altas temperaturas, sendo conhecidas como ligas de altas temperaturas. São aplicadas na construção de componentes de turbinas a jato, veículos espaciais, reatores nucleares, submarinos, entre outros. No presente trabalho foi realizada a avaliação da resistência à corrosão localizada por meio de técnicas eletroquímicas após a aplicação de tratamentos térmicos distintos em uma superliga Nimonic 80A. A diferença imposta nos tratamentos térmicos, além do tempo de solubilização, foi a adição de um tratamento intermediário antes do tratamento de envelhecimento, comumente denominado de estabilização. A partir deste, técnicas eletroquímicas como a polarização potenciodinâmica, a determinação da CPT baseada na ASTM G150 e o DL-EPR foram utilizadas para avaliar o efeito dos tratamentos térmicos na amostra. As amostras tratadas mostraram-se menos sensibilizadas que a amostra recebida, de acordo com o DL-EPR. Contudo, a avaliação por meio da curva de polarização foi inconclusiva, não sendo possível determinar a CPT devido ao elevado potencial aplicado sobre o material, acima do seu potencial de pite.

**Palavras-chaves:** Superliga de Ni. Nimonic 80A. Corrosão Localizada.

## ABSTRACT

FERREIRA, E. **Evaluation of the localized corrosion resistance of the Nimonic 80A nickel-base superalloy for different heats treatments.** 70 f. Undergraduate Thesis – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, PR, 2019.

The Ni-base superalloys, or simply Ni superalloys, characteristically show a combination of elevated oxidation resistance and strength resistance in high temperatures, therefore known as high temperature alloys. They are applied in the construction of components of jet turbines, space vehicles, nuclear reactors, submarines, among others. In the present work, the evaluation of the resistance to localized corrosion by electrochemical techniques was carried out after the application of different heat treatments in a Nimonic 80A superalloy. The difference imposed in the heat treatments, besides the solubilization time, was the addition of an intermediate treatment before the aging treatment, commonly known as stabilization. From this, electrochemical techniques such as the potentiodynamic polarization, the determination of CPT based on ASTM G150 and the DL-EPR were used to evaluate the effect of the heat treatments in the sample. The treated samples were less sensitive than the sample received, according to DL-EPR. However, the evaluation by polarization curve was inconclusive, thus it was not possible to determine the CPT due to the high potential applied to the material, above its pitting potential.

**Keywords:** Ni-base superalloys. Nimonic 80A. Localized Corrosion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Microestrutura de uma liga Nimonic 80 (esquerda) tratada termicamente, mostrando um carboneto do tipo $M_{23}C_6$ no contorno de grão e uma dispersão uniforme da fase $\gamma'$ esferoidal em matriz de $\gamma$ . Liga Udimet-700 (direita) tratada termicamente mostrando $\gamma'$ cúbico. Ampliação de 6000x.....	16
Figura 2 — Tensão ( $R_m$ ) em função da $V_f$ e $\gamma'$ .....	18
Figura 3 — Fases observadas em superligas. (Continua).....	18
Figura 4 — Evolução dos processamentos na fabricação de palhetas de turbina. ...	20
Figura 5 — Variação do teor de Ni em liga comerciais (Cr entre 18 a 22%). .....	21
Figura 6 — Tratamentos térmicos aplicados às ligas da série Nimonic .....	25
Figura 7 — Variação da dureza em função do tempo-temperatura de envelhecimento na liga Nimonic 80A.....	26
Figura 8 — Diferença entre a formação do filme passivo e da ferrugem.....	28
Figura 9 — Esquema de liga metálica sensibilizada.....	30
Figura 10 — Representação esquemática do estágio de propagação do pite. ....	32
Figura 11 — Esquema da curva de polarização anódica. ....	33
Figura 12 — Classificação de resistência relativa à corrosão por pite variando teores de Ni e Mo em ligas comerciais.....	35
Figura 13 — Curva de polarização anódica da liga Nimonic 80A.....	36
Figura 14 — Curva esquemática de determinação da CPT. ....	37
Figura 15 — Curva esquemática de DL-EPR.....	39
Figura 16 — Tarugo da liga Nimonic 80A.....	40
Figura 17 — Fluxograma metodológico.....	41
Figura 18 — Ciclos de tratamentos térmicos.....	42
Figura 19 — Etapas de obtenção das amostras. ....	42
Figura 20 — Esquema do eletrodo de trabalho.....	43
Figura 21 — Célula eletroquímica. ....	44
Figura 22 — Curva de polarização anódica potenciodinâmica em solução de 1,0 M NaCl. ....	48
Figura 23 — Imagens obtidas por MO após ensaio de curva de polarização; A: A0 – aumento de 100X; B: A1 – aumento de 50x; C: A2 – aumento de 50x; D: Outra região de A2 – aumento de 100x; E: A3 – aumento de 200x; A4 – aumento de 50x. ....	49

Figura 24 — Curva de polarização anódica potenciodinâmica em solução de 0,5 M NaCl. ....	50
Figura 25 — Curva de polarização para A3. ....	51
Figura 26 — Ensaio DL-EPR em solução de 1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,01 M KSCN. ....	52
Figura 27 — Microestrutura amostra A2 pós ensaio de DL-EPR; Esquerda - aumento de 50x; Direita - aumento de 200x. ....	53
Figura 28 — Amostra A0: Curva DL-EPR (esquerda); MO - aumento de 200x (direita). ....	54
Figura 29 — Amostra A1: curva DL-EPR (esquerda); MO - aumento de 50x (direita). ....	55
Figura 30 — Amostra A2: curva DL-EPR (esquerda); MO - aumento de 50x (direita). ....	56
Figura 31 — Amostra A3: curva DL-EPR (esquerda); MO em campo escuro - aumento de 100x (direita). ....	57
Figura 32 — Amostra A4: curva DL-EPR (esquerda); MO - aumento de 200x (direita). ....	57
Figura 33 — Imagens obtida por MEV da amostra A0 (esquerda); Região A ampliada em 15 000x (direita); espectro obtido por EDS da região A. ....	58
Figura 34 — Imagens obtidas por MEV da amostra A1 (esquerda); Região A ampliada em 15 000x (direita); espectro obtido por EDS da região A. ....	59
Figura 35 — Imagens obtidas por MEV da amostra A2 (esquerda); Região A ampliada em 15 000x (direita); espectro obtido por EDS da região A. ....	60
Figura 36— Imagens obtidas por MEV da amostra A3 (esquerda); Região A ampliada em 15 000x (direita); espectro obtido por EDS da região A. ....	61
Figura 37 — Imagens obtidas por MEV da amostra A4 (aumento de 4000x - esquerda); Região A ampliada em 15 000x (direita); espectro obtido por EDS da região A. ....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Superligas de Ni aplicadas na indústria petrolífera.....	35
Tabela 2 — Composição química nominal da liga Nimonic 80A (%massa). .....	40
Tabela 3 — Dureza (HRB) liga Nimonic 80A.....	47
Tabela 4 — Parâmetros de resistência a corrosão. ....	49
Tabela 5 — Grau de sensitização (ir/ia). .....	54

## LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CCT	Temperatura Crítica de Fresta
CFC	Cúbica de Face Centrada
CPT	Temperatura Crítica de Pite
CST	Corrosão Sob Tensão
DDP	Diferença de Potencial
DL-EPR	Eletroquímica de Reativação Potenciocinética de Ciclo Duplo
ECS	Calomelano Saturado
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FHWA	<i>Federal Highway Administration</i>
HC	Hexagonal Compacta
mV	milivolts
nm	nanômetro
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>
OCP	Potencial de Circuito Aberto
ODS	Endurecidas por Dispersão de Óxidos
PIB	Produto Interno Bruto
PREN	Número Equivalente de Resistência ao Pite
TCC	Tetragonal de Corpo Centrado
TCP	Fases Topologicamente Compactas
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

## LISTA DE SIMBOLOS

$\gamma$	Fase Gama
$\gamma'$	Fase Gama linha
$\gamma''$	Fase Gama duas linhas
$\eta$	Fase eta
$\delta$	Fase Delta
$\sigma$	Fase sigma
$\mu$	Fase mi
$E_{corr}$	Potencial de Circuito Aberto
$E_{pite}$	Potencial de pite
$E_b$	Potencial de quebra
$I_r$	Pico de corrente de reativação
$I_a$	Pico de corrente de ativação
$I_c$	Corrente crítica
$\mu A/cm^2$	microampere por centímetro quadrado

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	11
2	OBJETIVOS .....	13
2.1	Objetivo geral .....	13
2.2	Objetivos específicos.....	13
3	JUSTIFICATIVA .....	14
4	REFERENCIAL TEÓRICO .....	15
4.1	Metalurgia física do níquel e suas ligas.....	15
4.2	Superligas de Ni .....	19
4.2.1	Tratamento térmico em superligas .....	24
4.3	Corrosão.....	27
4.3.1	Tipos de corrosão.....	28
4.3.2	Corrosão localizada.....	31
4.4	Técnicas Eletroquímicas .....	35
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
5.1	Materiais.....	40
5.2	Métodos.....	40
5.2.1	Tratamento Térmico .....	41
5.2.2	Preparação de Amostras .....	42
5.2.3	Ensaio Eletroquímicos .....	43
5.2.4	Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura .....	45
5.2.4	Ensaio de Dureza .....	46
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	47
6.1	Ensaio de Dureza .....	47
6.2	Curva de Polarização Anódica Potenciodinâmica .....	47
6.3	Determinação da CPT .....	51
6.4	Grau de Sensitização por DL-EPR.....	52

6.4	Análise das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Qualitativa .....	57
7	CONCLUSÃO.....	63
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	64
	REFERÊNCIAS.....	65

## 1 INTRODUÇÃO

O níquel (Ni) é um dos elementos mais aplicados na produção de ligas metálicas, seja na forma de elemento de liga ou como base para suas ligas e superligas. Isso se dá devido as suas características como alto ponto de fusão (1455 °C) e a capacidade de solubilizar por completo outros elementos.

O Ni obtido pelo beneficiamento do minério é utilizado na forma pura ou em ligas ferrosas e não ferrosas. A produção de aço inoxidável austenítico equivale a 65% do Ni consumido no mundo, 12% são utilizados em superligas, enquanto que os 23% restantes são destinados à fabricação de ligas de aço, baterias recarregáveis, catalisadores e outros produtos químicos (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2018).

Por possuir uma baixa resistência à corrosão em meios oxidantes, é adicionado às ligas de Ni, em média, 18 % (em massa) de cromo, aumentando sua resistência à oxidação. Alumínio e titânio são inseridos na matriz para que, através do tratamento de envelhecimento precipitem na forma de gama linha ( $\gamma'$ ), melhorando suas propriedades mecânicas em elevadas temperaturas. A adição destes elementos e a consequente evolução das propriedades mecânicas e de corrosão deu origem às chamadas superligas.

As superligas à base Ni, ou simplesmente superligas de Ni, são conhecidas desde 1930. A sua resistência mecânica mesmo à temperatura elevada e sua resistência à corrosão foram atrativos para seu estudo e ampla aplicação. Essa combinação de propriedades fez desta classe de superligas o principal componente de turbinas a jato, levando a um rápido desenvolvimento desta tecnologia. Desde então, as pesquisas no seu aprimoramento aumentaram, surgindo uma larga série de ligas e superligas, das quais se pode destacar a Monel, Inconel, Nimonic, Waspaloy, entre outras.

A inserção desta série de elementos na matriz austenítica causa mudanças microestruturais que podem ser variadas conforme o tipo de aplicação, o tratamento térmico utilizado, o processo de aumento de resistência mecânica, entre outros. O comportamento de ligas de Ni com baixos teores de elementos de ligas, como a Nimonic 80A, sob o aspecto de resistência à corrosão localizada é pouco explorado.

Os tratamentos térmicos comumente realizados levam a precipitação de carbonetos de cromo do tipo  $M_{23}C_6$ , recorrentes em aços inoxidáveis sensibilizados,

mas que melhoram a resistência mecânica das superligas. O efeito deletério destes na resistência à corrosão localizada pode ser explorado por técnicas eletroquímicas como a de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR – do inglês, *Double Loop - Electrochemical Potentiokinetic Reactivation*), que avalia o grau de sensibilização, a curva de polarização anódica e a Temperatura Crítica de Pite (CPT – do inglês, *Critical Pitting Temperature*), que é a temperatura mínima na qual ocorre a formação de pites estáveis.

Sendo assim, a proposta aqui apresentada é a utilização de técnicas eletroquímicas para avaliar a resistência à corrosão localizada da liga Nimonic 80A sob diferentes tratamentos térmicos.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliação da resistência à corrosão localizada da superliga de níquel Nimonic 80A sob diferentes tratamentos térmicos.

### **2.2 Objetivos específicos**

A partir do objetivo geral, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Obtenção do potencial de pite por meio da curva de polarização anódica;
- Determinação da temperatura crítica de pite (CPT);
- Determinação do grau de sensitização por meio do ensaio de DL-EPR;
- Análise microestrutural por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura após ensaios eletroquímicos.

### 3 JUSTIFICATIVA

As superligas de Ni são ótimas soluções para aplicações onde se exigem elevada resistência mecânica, resistência à corrosão e outra série de propriedades que são possíveis de serem atingidas mudando sua composição, tratamento térmico e até mesmo a técnica de produção, seja trabalhada ou fundida.

As superligas com elevados teores de Mo e W são as variações desenvolvidas para ambientes corrosivos na presença de íons cloreto. Contudo, para ligas de composições mais simples, como a Nimonic 80A, é pouco estudado o seu comportamento nestes meios. Além disso, o tratamento térmico aplicado para esta superliga tem como foco a precipitação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  para aumento da sua resistência mecânica, estando esse tipo de carboneto presente também em aços inoxidáveis sensitizados.

Entender o efeito do tratamento térmico na formação das fases secundárias ( $\gamma'$  e  $M_{23}C_6$ , entre outros) e na sua resistência à corrosão localizada abre espaço para o desenvolvimento da liga, de suas aplicações e soma à compreensão desta classe de materiais tão versátil.

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 Metalurgia física do níquel e suas ligas

O Ni é um dos metais mais importantes e versáteis aplicados na engenharia. Possui uma solubilidade completa com o cobre (Cu) e uma ampla faixa de solubilidade com a maioria dos metais, permitindo a ele combinar-se em uma gama de ligas com características relevantes que justificam sua extensa aplicação (MANKINS; LAMB, 1990; SILVA; MEI, 2006). A estrutura cristalina do Ni é cúbica de face centrada (CFC) e, conseqüentemente, suas ligas apresentam a fase austenítica ( $\gamma$  – fase gama) como matriz.

Fases secundárias são facilmente encontradas dispersas na matriz austenítica das ligas de Ni. Elas podem fortalecer a matriz através do endurecimento por solução sólida, precipitação de carboneto ou endurecimento por precipitação. Contudo, seu efeito também pode ser deletério dependendo da fase precipitada.

Metais como ferro (Fe), cobalto (Co), molibdênio (Mo), cromo (Cr), alumínio (Al), vanádio (V), titânio (Ti) e tungstênio (W) são endurecedores por solução sólida. Essa capacidade de endurecimento está relacionada à distorção causada no retículo cristalino do Ni, devido ao diâmetro dos átomos que são de 1 a 13% maiores que o Ni (MANKINS; LAMB, 1990).

A formação de carbonetos depende da composição e do tipo de processamento, mas estão presentes na maioria das superligas. Os tipos mais encontrados são: MC,  $M_6C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$ ; onde o M representa um ou mais átomos metálicos. No entanto, eles geralmente são formados por reações sequenciais no estado sólido após a decomposição do MC – indicado na reação (1) – que normalmente é formado no estado fundido pela reação ou por precipitação de solução sólida em temperaturas próximas de 1038 °C, distribuindo-se aleatoriamente na matriz na forma de grandes blocos (ALANO, 2013; MANKINS; LAMB, 1990; SILVA; MEI, 2006).



O MC pode se converter em  $M_6C$  em temperaturas entre 980 a 1040 °C se forem altos os teores de W e Mo, precipitando na forma de blocos nos contornos de

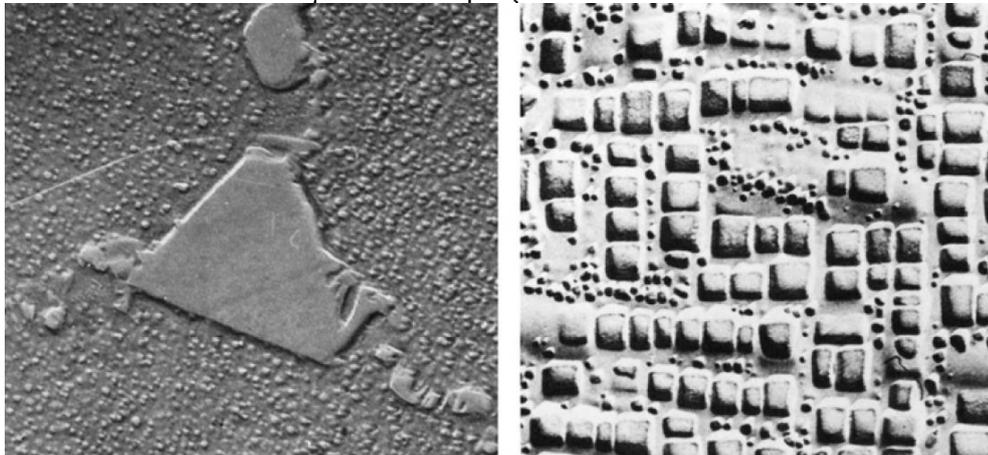
grão (atuando no controle do tamanho do grão) ou como precipitados intragranulares de *Widmanstätten* que podem reduzir a ductilidade e a resistência à fadiga (DONACHIE; DONACHIE, 2002; MANKINS; LAMB, 1990).

Para ligas com teores de Cr  $\geq$  18%, MC pode se decompor em  $M_{23}C_6$  durante a solidificação ou pela exposição a temperaturas entre 815 a 870 °C devido ao tratamento de envelhecimento ou em uso, precipitando preferencialmente na forma de partículas nos contornos de grãos elevando as propriedades de ruptura da liga, como pode ser visto na Figura 1 (esquerda) (ALANO, 2013; DONACHIE; DONACHIE, 2002; JENA; CHATURVEDI, 1984).

Os carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  podem ainda precipitar em forma de partículas aciculares intragranulares, como as observadas na liga Nimonic 80A, quando baixas temperaturas de envelhecimento (649 a 704°C) são aplicadas ou por têmpera agressiva após solubilização (SABOL; STICKLER, 1969).

Os carbonetos  $M_7C_3$  formam-se em temperaturas acima de 1000 °C em ligas do tipo Ni-Cr com adição de Al e Ti, como as Nimonic 80 e 90, e por apresentarem um comportamento metaestável, convertem-se em  $M_{23}C_6$  após longos períodos de exposição a temperaturas menores que 937 °C (SABOL; STICKLER, 1969). São benéficos se precipitados na forma de pequenas partículas intergranulares, mas causam fragilização se aglomerados como filmes contínuos nos contornos de grãos (ALANO, 2013; DONACHIE; DONACHIE, 2002; MANKINS; LAMB, 1990).

Figura 1 — Microestrutura de uma liga Nimonic 80 (esquerda) tratada termicamente, mostrando um carboneto do tipo  $M_{23}C_6$  no contorno de grão e uma dispersão uniforme da fase  $\gamma'$  esferoidal em matriz de  $\gamma$ . Liga Udimet-700 (direita) tratada termicamente mostrando  $\gamma'$  cúbico. Ampliação de 6000x.



Fonte: Donachie; Donachie, 2002.

As fases secundárias formadas por precipitação são as principais responsáveis pelo controle das propriedades mecânicas das superligas. A fase  $\gamma'$ , geralmente  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ , possui estrutura cristalina similar a matriz (CFC), com átomos de Ni nas faces e átomos de Al ou Ti nos vértices do cubo.

As primeiras ligas endurecidas por precipitação continham uma pequena quantidade de Ti precipitado como  $\gamma'$  esferoidal metaestável, iniciando uma mudança microestrutural. Por ser instável, converte-se em fase  $\eta$  de estrutura hexagonal compacta (HC), sendo incapaz de solubilizar os demais elementos (Ni, Cr, Al) (SABOL; STICKLER, 1969; DONACHIE; DONACHIE, 2002).

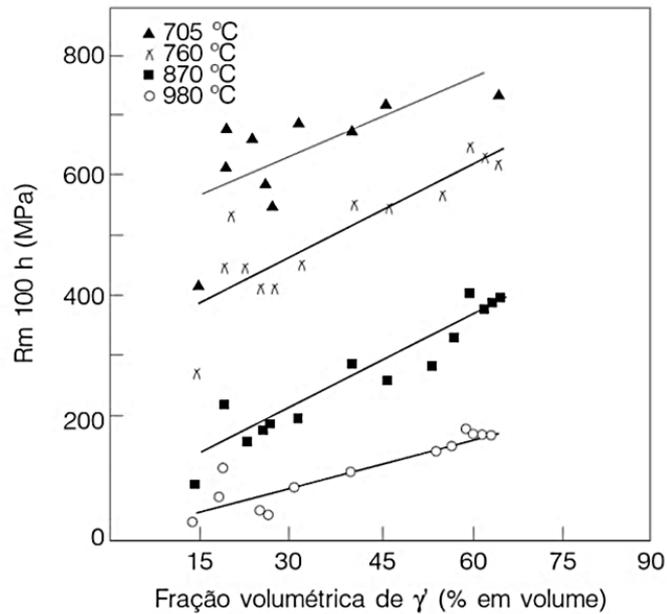
A medida que as superligas de Ni trabalhadas (*Wrought Superalloys*) tornavam-se mais complexas, com a mudança na composição química e pela adição de elementos de liga minoritários, a sua microestrutura sofreu mudanças perceptíveis, tendo  $\gamma'$  passado de uma morfologia esferoidal (Figura 1 - esquerda), comuns nas superligas de baixas frações de Ti/Al, e tornando-se cúbica (Figura 1 - direita) para as de maiores porcentagens.

A mudança na morfologia está relacionada a uma discrepância matriz-precipitado: quando esta assume valores de 0 a  $\pm 0,2\%$  ocorre como esferas, para valores entre  $\pm 0,5$  a 1% arranja-se de forma cúbica, e acima de  $\pm 1,25\%$  em forma de plaquetas (DONACHIE; DONACHIE, 2002).

Com o desenvolvimento das superligas de Ni fundidas (*Cast Superalloys*) em meados da década de 50, a fração volumétrica ( $V_f$ ) de  $\gamma'$  excedeu os 50%. Na Figura 2 é mostrada a influência da  $V_f$  no aumento da resistência mecânica a alta temperatura. Nesta, variando-se a temperatura em um mesmo valor de  $V_f$ , tem-se uma redução na tensão de ruptura; porém, em uma determinada temperatura nota-se um aumento expressivo da tensão de ruptura com o aumento da  $V_f$  (SILVA; MEI, 2006; DONACHIE; DONACHIE, 2002).

Existe então, uma tendência em aumentar os teores de elementos de liga com o intuito de produzir elevadas frações volumétricas de precipitados (SILVA; MEI, 2006).

Como o endurecimento por precipitação é uma função do tamanho de partícula de  $\gamma'$ , sua dureza aumenta à medida que cresce o tamanho da partícula. Este, entretanto, é uma função de tempo-temperatura (MANKINS; LAMB, 1990).

Figura 2 — Tensão ( $R_m$ ) em função da  $V_f$  e  $\gamma'$ .

Fonte: Adaptado de Silva; Mei, 2006.

Gama duas linhas ( $\gamma''$  -  $Ni_3Nb$ ) de estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) é formada em ligas com excesso de nióbio (Nb). A fase delta ( $\delta$ ), de estrutura ortorrômbica de mesma composição de  $\gamma''$ , precipita na ausência de ferro ou em determinadas condições de tempo-temperatura. Em elevadas quantidades, a fase  $\delta$  leva a um decréscimo na dureza, entretanto, em quantidades controladas, atua no controle e refino de grão (DONACHIE; DONACHIE, 2002).

As principais fases deletérias precipitadas são a  $\mu$ ,  $\sigma$  e *Laves*. Estas são denominadas de fases topologicamente compactadas (TCP – do inglês, *Topologically Close-Packed*). A precipitação das fases acontece em função da composição química da liga e do tratamento térmico dado ao material, ou da exposição à temperatura e tempo quando em serviço (MANKINS; LAMB, 1990). Mais informações sobre as fases estão descritas no quadro da Figura 3.

Figura 3 — Fases observadas em superligas. (Continua)

Fases	Estrutura	Fórmula	Comentários
$\gamma'$	CFC	$Ni_3(Al, Ti)$	Principal endurecedor da matriz de superliga de Ni e Fe-Ni. Suas formas variam de esférica à cúbica e seu tamanho varia com tempo e temperatura de exposição.
$\eta$	HC	$Ni_3Ti$	Encontrada em superliga de Ni, Fe e Co com altos teores de Ti/Al. Pode precipitar tanto intergranularmente, na forma de células, ou intragranularmente, como plaquetas aciculares no padrão <i>Widmanstätten</i> .

Figura 3 — Fases observadas em superligas (Conclusão)

Fases	Estrutura	Fórmula	Comentários
$\gamma''$	TCC	$Ni_3Nb$	Principal endurecedor na liga Inconel 718. Precipita no formato de discos coerentes com a matriz $\gamma$ ; fase metaestável.
$\delta$	Ortorrômbica	$Ni_3Nb$	Possui formato acicular quando formado entre 815 e 980 °C. É formado por reação celular (baixa temperatura de envelhecimento) ou por precipitação intragranular (altas temperaturas de envelhecimento).
MC	Cúbica	TiC NbC HfC	“M” pode ser Ti, Nb, tântalo (Ta), háfnio (Hf), tório (Th) e zircônio (Zr); suas partículas são encontradas com formato globular ou irregular, com cores de cinza à lavanda.
$M_6C$	CFC	$Fe_3Mo_3C$ $Fe_3W_3C$ - $Fe_4W_2C$ $Fe_3Nb_3C$ ; $Nb_3Co_3C$ $Ta_3Co_3C$	Carboneto de distribuição aleatória, podendo ser rosados.
$M_7C_3$	Hexagonal	$Cr_7C_3$	Geralmente observado no formato de blocos intergranulares; Presente na liga Nimonic 80A após exposição acima de 1000 °C e em algumas liga de base Co.
$M_{23}C_6$	CFC	$Cr_{23}C_6$ (Cr, Fe, W, Mo) $_{23}C_6$	A forma de precipitação é relevante; pode precipitar como filme, glóbulos, plaquetas, lamelas e células, geralmente nos contornos de grão.
Laves	Hexagonal	$Fe_2Nb$ ; $Fe_2Ti$ ; $Fe_2Mo$ ; $Co_2Ta$ ; $Co_2Ti$	Mais comum em superliga de Fe e Co. Aparece com formato irregular, muitas vezes alongado, ou como plaquetas depois de longos períodos de exposição em altas temperaturas.
$\mu$	Romboédrica	$Co_2W_6$ (Fe, Co) $_7$ (Mo, W) $_6$	Geralmente observada em ligas com elevados teores de Mo e W. É formada a alta temperatura, com formato de plaquetas de <i>Widmanstätten</i> grosseiras e irregulares.
$\sigma$	Tetragonal	FeCr; FeCrMo CrFeMoNi; CrCo; CrNiMo	Pouco observado em superliga de Ni. É formado após longa exposição entre 540 e 980 °C, possui formato de glóbulos irregulares, muitas vezes alongados.

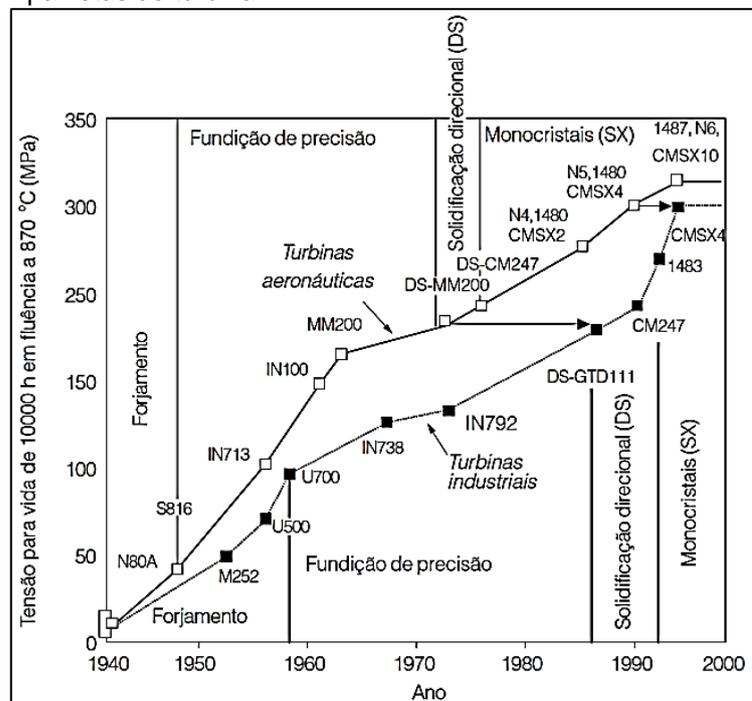
Fonte: Adaptado de MANKINS; LAMB, 1990.

## 4.2 Superligas de Ni

A necessidade de materiais capazes de trabalhar nas extremas condições encontradas em turbinas a gás deu origem às chamadas “superligas”. Os componentes das turbinas expostos aos gases quentes estão sujeitos a uma série de intempéries: oxidação em altas temperaturas, fluência e ainda fadiga térmica e mecânica. Não obstante, as ligas desenvolvidas nas primeiras décadas do século 20 não eram capazes de manter sua resistência mecânica nestas condições, o que abriu espaço para o desenvolvimento e aplicação das superligas de Ni, Fe-Ni e Co (ABBASCHIAN et al., 2009; KALPAKJIAN; SCHMID, 2014).

As superligas de Fe-Ni são produtos dos aços inoxidáveis austeníticos, geralmente forjados ou laminados, enquanto que, as superligas de Ni e Co são projetadas para a fundição. A quantidade de elementos de liga e as propriedades desejadas influenciam diretamente no processamento. Sendo assim, técnicas avançadas são necessárias, como metalurgia do pó (MP), solidificação rápida, fundição de precisão e solidificação direcional. Na Figura 4 é ilustrado o desenvolvimento das técnicas de processamento na produção de palhetas de turbinas.

Figura 4 — Evolução dos processamentos na fabricação de palhetas de turbina.



Fonte: Adaptado de Silva; Mei, 2006.

Devido às suas propriedades, as superligas são conhecidas como ligas de resistência ao calor ou ligas de altas temperaturas (KALPAKJIAN; SCHMID, 2014). Recomenda-se o uso de ligas fundidas para maiores temperaturas, e as trabalhadas para menores temperaturas. Já em aplicações estruturais, a temperatura limite de trabalho é de aproximadamente 1000 °C, enquanto que para aplicações onde não há solicitações mecânicas, temperaturas acima de 1200 °C são possíveis (KALPAKJIAN; SCHMID, 2014; SILVA; MEI, 2006).

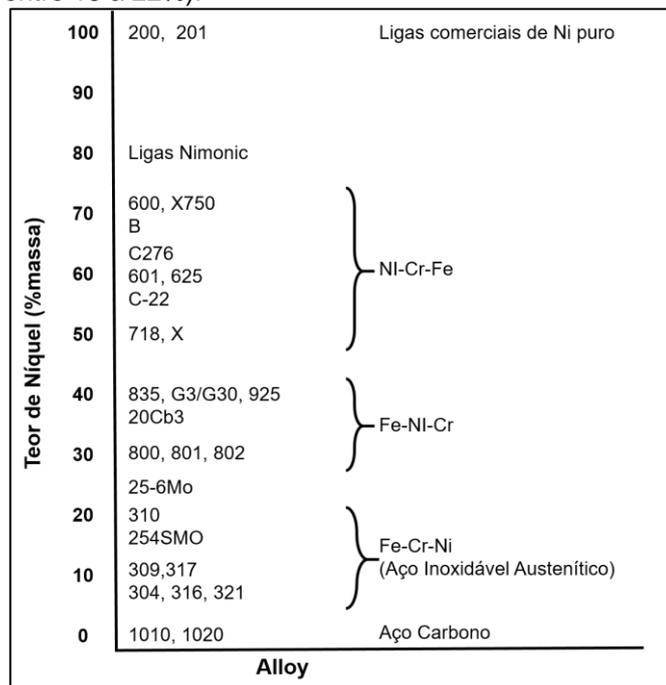
Hoje as superligas de Ni acomodam teores de Al até  $\pm 6\%$  aumentando a  $V_f$  da fase  $\gamma'$ , e com teores de Cr na faixa de 15% garantem resistência à oxidação e a

carburização devido à formação de uma camada de óxido que protege a superfície do material.

Como discutido na seção 4.1, o aumento da  $V_f$  de fase  $\gamma'$  influencia na resistência sob altas temperaturas. É através das superligas de Ni fundidas, produzidas por meio de técnicas de solidificação direcional, que estes elevados percentuais de precipitados endurecedores são atingidos (MANKINS; LAMB, 1990; DONACHIE; DONACHIE, 2002).

As superligas e suas variações comerciais são conhecidas desde a década de 30 e são totalmente austeníticas, caracterizando-se por apresentarem de 38 a 76% em massa de Ni. Podem ser classificadas ainda pelo teor de Ni presente, partindo desde os comuns aços inoxidáveis austeníticos com teores de 9 a 22%, até as ligas do tipo 200, como apresentado na Figura 5.

Figura 5 — Variação do teor de Ni em liga comerciais (Cr entre 18 a 22%).



Fonte: Adaptado de MANKINS; LAMB, 1990.

Para cada uma dessas séries existem variações para melhorar suas características, seja através da adição de Mo e de nitrogênio (N) para aprimorar sua resistência à corrosão localizada ou pela adição de elementos que levam ao endurecimento por precipitação. Independentemente da situação, os teores de Ni

causam um aumento na resistência à fadiga e no seu desempenho sob altas temperaturas (MANKINS; LAMB, 1990).

Com a adição de Cu ao Ni puro, foi descoberta a série de liga denominada Monel, na Inglaterra, em 1905, omitida na Figura 5. Essa série possui elevada resistência a meios químicos redutores e à água do mar. Variando a composição de Cu e Ni, é possível obter diferentes valores de resistividade elétrica e de temperatura de Currie (MANKINS; LAMB, 1990). Suas aplicações, em geral, se dão em bombas e válvulas, hélices, trocadores de calor, equipamentos marítimos e na indústria química.

Algumas das principais ligas da série Monel são: 400, R-405 e a K-500. A presença de Al e Ti na composição da Monel K-500 permite o endurecimento pela precipitação da fase  $\gamma'$ , obtido por tratamento de envelhecimento, aumentando sua resistência mecânica. A indústria petrolífera utiliza amplamente esta liga em hastes de bombas e associadas às árvores de natal que atuam no controle do fluxo e vazão de petróleo e gás natural em plataformas de exploração (MANKINS; LAMB, 1990).

As ligas da série Nimonic (Ni-Cr) e Inconel (Ni-Cr-Fe) apresentam elevada resistência mecânica, à oxidação em ampla faixa de temperatura, sendo que as primeiras ligas de ambas as séries desenvolvidas foram a Inconel 600 e a Nimonic 80. A aplicação de ambas ocorreu inicialmente nos Estados Unidos, em equipamentos de processos térmicos, onde o meio carbonetante e as altas temperaturas limitavam a atuação dos aços inoxidáveis. Paralelamente, a aplicação em motores a jato europeus começava a se desenvolver (MANKINS; LAMB, 1990).

As superligas de Ni-Cr são semelhantes aos aços austeníticos. Seu desenvolvimento se deu a partir da liga 80Ni-20Cr, sendo esta capaz de operar em temperaturas de 1050 até 1175 °C (MANKINS; LAMB, 1990). A baixa expansão térmica e o elevado módulo de elasticidade minimizam o efeito de fadiga térmica, o que torna essa série excelente para aplicação em resistência de aquecimento elétrico (SILVA; MEI, 2006).

Já a série de ligas Ni-Cr-Fe, desenvolvida pela *International Nickel CO.*, foi uma das primeiras superligas a se aproveitarem dos mecanismos de endurecimento por precipitação das fases  $\gamma'$  e  $\gamma''$ , podendo-se citar, entre elas: Inconel X-750 (desenvolvida a partir da Inconel 600), Inconel 718 e a Waspaloy. A série é dividida em 6xx e 7xx, onde o prefixo 6 indica ligas endurecidas por solução sólida e o prefixo 7 aquelas endurecidas por precipitação (SILVA; MEI, 2006).

As suas variantes vão desde ligas para aplicação em altas temperaturas, como a Inconel 601 (que possui adição de Si e Al para aumentar sua resistência à oxidação e nitretação) e a Hastelloy X, até ligas de alta resistência à corrosão como a Inconel 690, que substituiu a Inconel 600 em tubulações de geradores de vapores em usinas nucleares após constatar-se que esta sofre de corrosão sob tensão (CST) em águas superaquecidas (MANKINS; LAMB, 1990).

As variações das ligas para altas temperaturas e as da série Nimonic encontram aplicação nas regiões quentes de motores de aeronaves de turbina a gás (lâminas, anéis de turbina e fixadores) e em equipamentos de processamento térmico, como aqueles utilizados para recozimento e demais tratamento térmicos de ligas aeroespaciais endurecidas por envelhecimento (MANKINS; LAMB, 1990).

Como dito anteriormente, as superligas podem ser trabalhadas ou fundidas. Entretanto, dentro das superligas de Ni existe uma terceira classe, denominada endurecida por dispersão de óxidos (*ODS* – do inglês, *Oxide Dispersion Strengthened*). Essa variação pode ser classificada ainda como uma liga Ni-Cr, sendo uma alternativa quando se busca alta resistência e formatos diferenciados, isso porque seu processamento se dá por MP.

O processamento das ODS se dá inicialmente pela moagem de alta energia dos pós metálicos com o óxido (geralmente Óxido de Ítrio -  $Y_2O_3$ ), sendo o resultado um compósito extremamente fino e com microestrutura homogênea, que é então compactado e sinterizado (MANKINS; LAMB, 1990). As ligas IN-MA-754 e IN-MA-6000E são produzidas por esta técnica e apresentam propriedades relevantes como estabilidade dimensional, fadiga térmica e resistência mecânica em temperaturas acima de 1000 °C, sendo amplamente aplicadas na fabricação de palhetas de motores de turbinas a gás (DONACHIE; DONACHIE, 2002).

Fica claro que o desenvolvimento dessas superligas está diretamente ligado à sua aplicação. Algumas foram desenvolvidas especialmente para serem altamente resistentes à corrosão localizada, entre elas: a Inconel 625; ligas G3/G3C; a série de ligas Hastelloy (Ni-Cr-Mo-W) como a C-22 e a C-276. É importante ressaltar que a busca por melhores propriedades em altas temperaturas consequentemente leva ao comprometimento de outras características, como a própria resistência a corrosão.

#### 4.2.1 Tratamento térmico em superligas

O tratamento térmico é uma etapa essencial na obtenção das superligas (Ni, Fe-Ni, Co), seja na interação entre seus elementos de liga ou no impacto direto em suas propriedades mecânicas e de corrosão. O refinamento de microestrutura e a  $V_f$  de fases secundárias são determinantes na aplicação destas ligas, e é por meio de uma combinação de tempo-temperatura que estes são atingidos. Os tratamentos térmicos mais comuns aplicados são: alívio de tensão, recozimento, solubilização e envelhecimento.

O tratamento de alívio de tensões é utilizado buscando-se sempre o máximo de alívio de tensões residuais e, ainda assim, evitar efeitos deletérios nas propriedades da liga sob altas temperaturas ou de corrosão. É comumente realizado nas ligas trabalhadas, principalmente nas não-endurecíveis por envelhecimento, por não ser possível expô-las a altas temperaturas sem que haja mudanças microestruturais. Contudo, as ligas trabalhadas são mais passíveis ao alívio de tensões, pelo número reduzido de ligas fundidas endurecíveis por solução sólida ou por carbonetos (DEANTONIO et al., 1991; DONACHIE; DONACHIE, 2002).

As combinações de tempo-temperatura para o alívio de tensões dependem das características metalúrgicas da liga, do tipo e magnitude da tensão aplicada no processo de fabricação. Ainda assim, a temperatura para este tratamento fica abaixo das empregadas no recozimento e na recristalização (DEANTONIO et al., 1991).

Recozimento e solubilização são aplicados para as ligas não-endurecíveis e endurecíveis por envelhecimentos, respectivamente, mas seus objetivos são bastante distintos.

O tratamento de recozimento implica em um recozimento pleno, ou seja, completa recristalização e máxima ductilidade. É utilizado principalmente para aumentar a ductilidade para posterior forjamento ou usinagem (facilitar a conformação a frio de ligas trabalhadas) e preparação para soldagem ou para alívio de tensões após solda (DEANTONIO et al., 1991; DONACHIE; DONACHIE, 2002).

O recozimento permite a obtenção de uma microestrutura específica ou amolecimento de microestruturas endurecidas por envelhecimento e, ainda é aplicada em ligas fundidas para homogeneização dos lingotes (DEANTONIO et al., 1991; DONACHIE; DONACHIE, 2002).

A solubilização é o primeiro passo para o tratamento térmico de superligas, tendo como objetivo solubilizar as fases secundárias para maximizar a ductilidade (completa recristalização) de ligas trabalhadas, garantir a máxima resistência à corrosão ou ainda preparar a liga para tratamento de envelhecimento.

Como qualquer outro tratamento térmico, a escolha da temperatura depende das propriedades desejadas. Para ligas trabalhadas, altas temperaturas de solubilização garantem excelentes propriedades de ruptura sob fluência devido a um crescimento de grão expressivo e por colocar as principais fases endurecedoras e carbonetos em solução. Quando presentes, estas fases são regiões preferenciais para a nucleação de trincas reduzindo a resistência à fluência.

O tratamento de envelhecimento, aplicado em seguida, leva a precipitação das fases endurecedoras ( $\gamma'$ ,  $\gamma''$  e  $\eta$ ), resultando em uma microestrutura com grãos largos e grandes concentração de carbonetos nos contornos de grão. Baixas temperaturas aumentam a resistência à fadiga por não causarem um crescimento excessivo do grão, solubilizando boa parte das fases precipitadas sem, necessariamente, dissolver completamente os carbonetos (DEANTONIO et al., 1991).

O tratamento térmico de envelhecimento tem como principal função precipitar uma ou mais fases endurecedoras ( $\gamma'$  e  $\gamma''$ ) na matriz austenítica. Além destas, carbonetos, boretos, nitretos e carbonitretos são demais fases secundárias precipitadas. As fases  $\delta$  e  $\eta$  podem auxiliar no controle do crescimento de grão, enquanto que as fases TCP (Laves,  $\sigma$  e  $\mu$ ) podem levar ao detrimento das propriedades mecânicas.

Fica claro que fatores como tipo e número de fases precipitadas, temperatura de trabalho, tamanho e morfologia dos precipitados, obtenção da combinação desejada entre resistência e ductilidade, são determinantes na escolha da temperatura, do tempo e da quantidade de tratamentos de envelhecimento (DONACHIE; DONACHIE, 2002). Um resumo dos tratamentos térmicos aplicados em ligas da série Nimonic é apresentado no quadro da Figura 6.

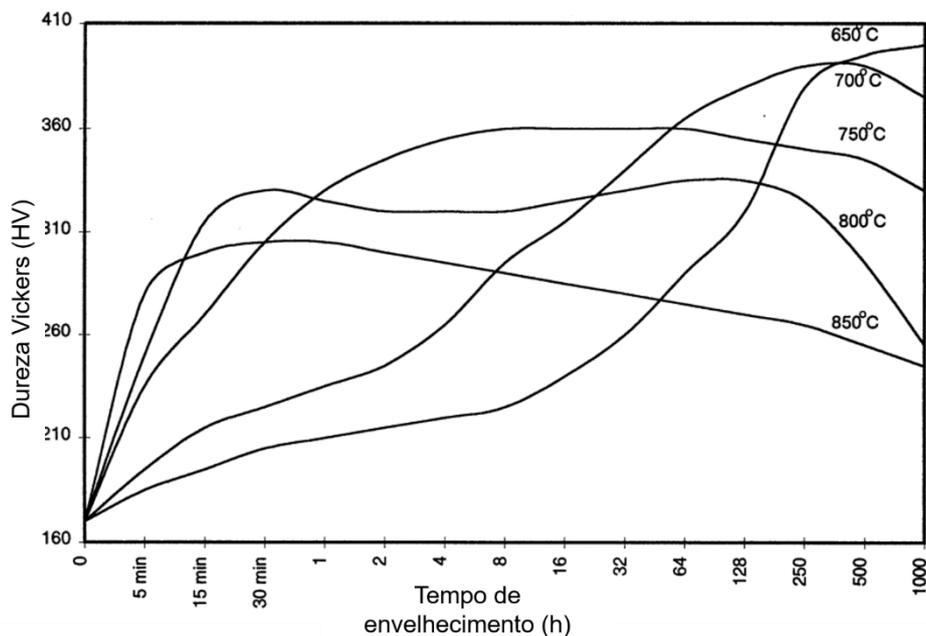
Figura 6 — Tratamentos térmicos aplicados às ligas da série Nimonic

Tratamento/Liga	Nimonic 80 <sup>a</sup>	Nimonic 90
Alívio de tensões	Recozimento Pleno / Temperaturas intermediárias causam envelhecimento.	Recozimento Pleno / Temperaturas intermediárias causam envelhecimento.
Recozimento Pleno	1080 °C / 2 h por polegada	1080 °C / 2 h por polegada
Solubilização	1080 °C / 8 h / Resfriado ao ar	1080 °C / 8 h / Resfriado ao ar
Envelhecimento	705°C / 16h / Resfriado ao ar	705°C / 16h / Resfriado ao ar

Fonte: Adaptado de Mankins; Lamb, 1990; Donachie; Donachie, 2002.

Para ligas trabalhadas com baixos teores de elementos de ligas e  $V_f$  de  $\gamma'$ , um tratamento de solubilização em elevada temperatura (acima da temperatura solvus de  $\gamma'$ ) permite a dissolução de  $\gamma'$  e de alguns carbonetos, levando a recristalização e crescimento de grão até o tamanho desejado, seguido por resfriamento ao ar ou mais rápido. O tratamento de envelhecimento ocorre à baixa temperatura, precipitando  $\gamma'$  homogeneamente na matriz com carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão (DEANTONIO et al., 1991). O efeito da temperatura de envelhecimento é mostrado na Figura 7 para a liga Nimonic 80A.

Figura 7 — Variação da dureza em função do tempo-temperatura de envelhecimento na liga Nimonic 80A.



Fonte: Adaptado de Ezugwu et al., 1999.

No caso da liga Nimonic 80A, o tratamento em duas etapas gera boas propriedades em tração e de ruptura, mas não estabilizam suficientemente a microestrutura para serviços durante longos períodos em altas temperaturas. Para estabilizá-la, um ciclo de tratamento de envelhecimento a temperatura de 850°C por 24 horas (resfriado ao ar), antes do tratamento a 700°C, foi incluído para forçar a formação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  através da reação de MC com a matriz, de acordo com a reação (1) (seção 4.1). O resultado é a precipitação de carbonetos grosseiros rodeados por uma camada de  $\gamma'$  nos contornos de grão (DEANTONIO et al., 1994).

É grande a complexidade para os sistemas envolvendo superligas. Desde sua composição química e a relação de microestrutura, tratamento térmico e propriedades tornam ainda mais desafiadores os estudos envolvendo estes materiais. A busca por elevadas propriedades mecânicas quanto de resistência a corrosão não é exclusividade desta classe. Entretanto, tão importante quanto produzir ligas de elevada resistência a corrosão, é entender qual a forma de corrosão preferencial do ambiente em questão e como qualificá-las de acordo com a sua resistência a este tipo específico.

### 4.3 Corrosão

A corrosão é um fenômeno natural que ocorre em todos os tipos de materiais, e a sua evolução se dá de muitas formas dependendo de uma série de fatores. Como a corrosão em si já possui sua base científica bem definida, procura-se então entender os mecanismos dos processos corrosivos (GENTIL, 2011).

Para Nunes (2007), a corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo ou não estar associada a esforços mecânicos. Especificamente, McCafferty (2010) propõe que a corrosão é um ataque destrutivo dos metais pelo ambiente de modo a causar uma deterioração das propriedades do metal.

Existe, em qualquer equipamento ou instalação, a preocupação com o desempenho deste e a segurança daqueles que o utilizam. Essa redução das propriedades devido à corrosão põe em risco o desempenho do material, diminuindo sua confiabilidade, podendo levar a falhas graves. O estudo da corrosão é também voltado a entender suas causas e mitigá-las, garantindo um maior tempo de vida útil.

Esse fato está intrinsecamente relacionado aos custos gerados pela corrosão, não apenas em falhas graves, mas na necessidade inerente de substituir componentes que tiveram seu desempenho comprometido. Um estudo realizado nos Estados Unidos, entre 1998 e 2001, pela *CC Technologies* em parceria com a *Federal Highway Administration (FHWA)* e a *National Association of Corrosion Engineers (NACE)*, demonstrou que o custo anual era de 276 bilhões de dólares, o equivalente a 3% do Produto Interno Bruto (PIB) na época (NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS, 2002). Uma estimativa aproximada para o Brasil é de

3,5% do PIB, algo em torno de R\$ 80 bilhões (JAMBO; FÓFANO, 2008; NUNES, 2007).

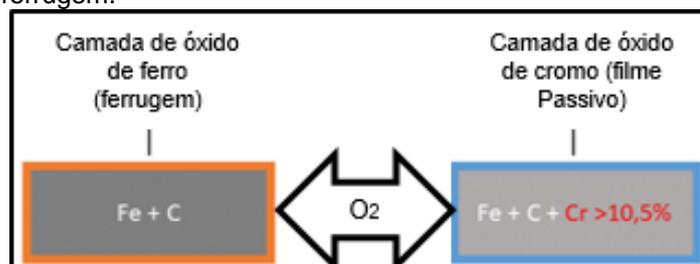
#### 4.3.1 Tipos de corrosão

A classificação principal, apresentada na seção 4.3, divide a corrosão em dois grupos. O primeiro trata da corrosão química, sendo necessário um meio altamente agressivo, altas temperaturas ou mesmo ambos para o seu desenvolvimento (SCHWEITZER, 2003). O segundo trata da corrosão eletroquímica, que se caracteriza pela existência de regiões anódicas e catódicas, que por sua vez interagem entre si por intermédio de um meio, chamado de eletrólito. Existem ainda os processos de deterioração física que podem ser agravados na presença de um ambiente agressivo, assumindo o *status* de corrosão, como a corrosão sob tensão (CST), corrosão-fadiga, entre outros.

A corrosão uniforme é umas das principais formas de corrosão eletroquímica. Ela se desenvolve sobre toda a superfície do metal em contato com o meio corrosivo, como a própria atmosfera (MCCAFFERTY, 2010; NUNES, 2007). A ferrugem é o principal exemplo de corrosão generalizada e acontece no ferro e em aços carbono em geral. Outro exemplo é a formação da chamada camada passiva, esquematizada na Figura 8.

O processo de passivação é a formação de um filme de óxido sobre a superfície do metal quando em um ambiente propício. A espessura do filme passivo varia com o tipo de material, sendo que nos metais de transição mais comuns e nos aços inoxidáveis formam-se filmes finos de algumas dezenas de nanômetros (nm) (MCCAFFERTY, 2010). O filme passivo é um produto de corrosão que, enquanto intacta, atua na proteção da liga contra agentes corrosivos (SCHWEITZER, 2003).

Figura 8 — Diferença entre a formação do filme passivo e da ferrugem.



Fonte: Autoria Própria.

A maioria das ligas desenvolve a camada passiva em contato com a atmosfera, como os aços inoxidáveis, ligas de Cr, Ti e Ni. Outras passivam em ambientes extremamente específicos: o Fe passiva em contato com ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ), mas não o faz no mesmo diluído.

Apesar de possuir uma camada passiva, o Ni puro não pode ser aplicado em ambientes oxidativos pela instabilidade do filme neste meio. Já as ligas Ni-Cr, produzem um filme muito estável e capaz de resistir a diversos meios oxidativos. Para estas ligas, a corrosão ocorrerá de forma localizada (pite) em meios contendo cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) ou outros haletos (SCHWEITZER, 2003).

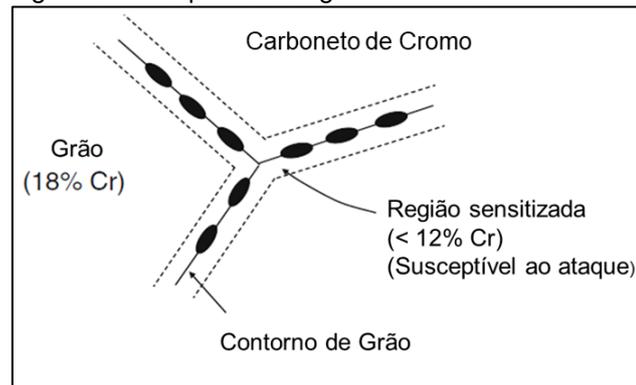
As superligas de Ni em geral apresentam dois tipos de filme passivo: um atuante em baixas temperaturas ( $< 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) e outro a elevadas temperaturas, dependendo dos teores de Cr e Al em sua composição. Isso acontece devido à dissolução do óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) a elevadas temperaturas, sendo que o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) possui maior resistência à oxidação em temperaturas superiores a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (SILVA; MEI, 2006).

A corrosão intergranular é um tipo de corrosão que acontece em aços inoxidáveis, ligas de Al e ligas de Ni. Ocorre preferencialmente em regiões próximas ou mesmo ao lado dos contornos de grão. Nos aços inoxidáveis, o fator principal é a difusão de carbono (C) para essas regiões, e a precipitação de carbonetos de Cr do tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , levando a um estado de sensibilização do metal (MCCAFFERTY, 2010). Assim, ocorre uma variação na composição que não impede a formação da camada passiva, mas gera uma diferença de potencial (DDP) devido à heterogeneidade entre o centro do grão e as regiões sensibilizadas (NUNES, 2007). Um esquema deste processo é mostrado na Figura 9.

Como visto nos itens 4.1 e 4.2.1, as superligas de Ni são susceptíveis a precipitação de carbonetos. Sendo assim, são adicionados Nb, Ti e Ta de forma a estabilizar a liga, impedindo a precipitação de carbonetos de Cr ou Mo, como na Inconel 625 (SCHWEITZER, 2003).

No entanto, a oxidação intergranular não se dá unicamente pelo ataque ao Cr, mas também nos elementos que compõem as fases endurecedoras  $\gamma'$  e  $\eta$  (Al e Ti), existindo inclusive, uma preferência para a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por ser mais denso e menos permeável ao oxigênio ( $\text{O}_2$ ) (DONACHIE; DONACHIE, 2002).

Figura 9 — Esquema de liga metálica sensibilizada.



Fonte: Adaptado de McCafferty, 2010.

Outros tipos comuns de corrosão são a corrosão galvânica e a seletiva. A corrosão galvânica acontece entre dois metais dissimilares em contato mecânico ou elétrico, e a sua intensidade aumenta com a distância destes na tabela de potencial eletroquímico. Em um determinado meio corrosivo, um dos metais age como ânodo, perdendo íons para o eletrólito, enquanto o outro age como cátodo, permanecendo intacto (MCCAFFERTY, 2010; NUNES, 2007).

A corrosão seletiva ocorre pela formação de um par galvânico entre elementos em uma liga metálica, levando a remoção daquele de menor nobreza da estrutura. Os mais comuns são a corrosão grafítica, que acontece entre o Fe e a grafita em ferro fundido nodular e cinzento, e a dezincificação, comuns em ligas de latão devido aos elevados teores de zinco (Zn). O produto de corrosão geralmente mantém a sua forma e não aparenta danos, mas a sua formação leva a uma redução drástica na resistência mecânica e de ductilidade (SCHWEITZER, 2003).

Alguns tipos de corrosão estão associados a ações mecânicas, como acontece na corrosão-erosão e na CST. A corrosão-erosão ocorre pelo choque de partículas sólidas ou líquidas sobre a superfície do metal em meio líquido ou gasoso (JAMBO; FÓFANO, 2008). O filme passivo formado é removido pelo impacto deste particulado, expondo a superfície e permitindo a formação de uma nova camada de óxido, sendo removida novamente, repetindo o processo e acelerando a corrosão do componente.

Outras variações são conhecidas, como a corrosão por turbulência que ocorre pelo fluxo turbulento de um fluido, e a corrosão por cavitação, que acontece por meio de ondas de choques geradas pela implosão de bolhas de gases comuns em sistemas de baixa pressão (JAMBO; FÓFANO, 2008; NUNES, 2007).

A CST ocorre em algumas ligas em ambientes específicos. A presença de tensões de tração (residuais ou aplicadas) leva a formação de microtrincas na superfície que, dependendo do meio, se propagam de forma intergranular e/ou transgranular sem deixar nenhum rastro de produtos corrosivos (NUNES, 2007; SCHWEITZER, 2003). Por este motivo, a CST é de difícil detecção e leva a falhas catastróficas (JAMBO; FÓFANO, 2008).

#### 4.3.2 Corrosão localizada

A formação do filme passivo sobre grande parte dos metais e ligas metálicas torna-os mais resistentes à corrosão uniforme. Contudo, a corrosão localizada se forma em áreas específicas, em pontos de falha ou ruptura do filme passivo. Portanto, mesmo que o filme ainda mantenha o metal protegido contra a corrosão generalizada, este ainda pode sofrer corrosão localizada, levando a falhas catastróficas do componente metálico (MCCAFFERTY, 2010). As duas principais formas de corrosão localizada são a corrosão por frestas (do inglês, *Crevice Corrosion*), também denominada de corrosão por aeração diferencial, e a corrosão puntiforme ou por pites (do inglês, *Pitting Corrosion*).

A corrosão por frestas se dá preferencialmente em folgas estreitas, dentro de lacunas ou em aberturas entre superfícies metálicas, ou entre as superfícies de um metal e um não metal (como em chapas sobrepostas, rebites e flanges). Neste tipo de corrosão ocorre uma diferença na concentração de  $O_2$  dentro da fresta, o que leva à formação de uma região anódica em seu interior e, conseqüentemente, a região externa mais aerada apresenta característica catódica. Uma vez iniciado o ataque, sua propagação evolui rapidamente (SCHWEITZER, 2003). A formação da pilha de corrosão eletroquímica leva às reações (2) e (3):



A reação (2) é a geral para a oxidação de metais; de fato, é a reação de dissolução dos íons metálicos na solução eletrolítica. A reação (3) se trata de uma redução e varia dependendo da característica da solução.

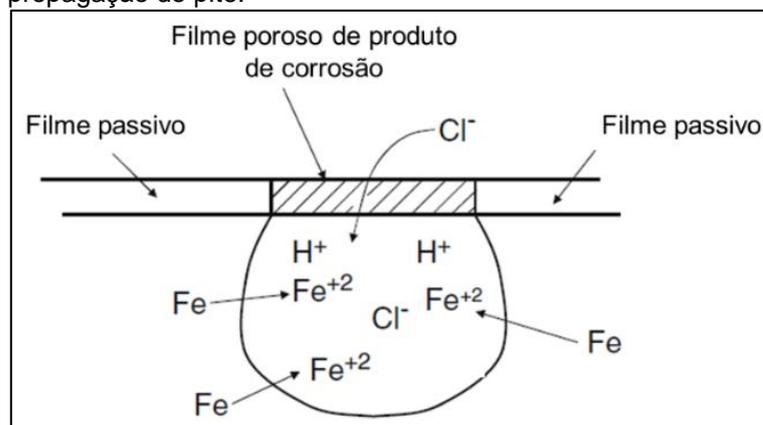
A corrosão por pites é um tipo de corrosão localizada muito comum em metais e ligas metálicas formadoras de filme passivo, como aços inoxidáveis, ligas de Al e ligas de Ni. O ataque acontece em uma pequena área da superfície do metal através da ruptura do filme passivo, geralmente por  $\text{Cl}^-$  e também por outros halogenetos ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ), formando cavidades de pequena extensão, mas de relativa profundidade (MCCAFFERTY, 2010; NUNES, 2007).

O crescimento do pite ocorre pela reação anódica que leva a dissolução do metal no interior do pite; o balanço desta ocorre pela reação catódica na superfície próxima, semelhantes às reações (2) e (3). A formação de cloreto metálico ocorre devido ao aumento da concentração de íons metálicos e  $\text{Cl}^-$ ; este é então hidrolisado formando hidróxido metálico e ácido clorídrico (HCl), como na reação (4).



A acidificação no interior do pite, causada pela presença de HCl, estimula a dissolução do metal em íons, repetindo todo o processo de forma autocatalítica, como esquematizado na Figura 10, no qual os produtos de corrosão no interior do pite são responsáveis pelo seu crescimento (HIGA, 2011). A presença da corrosão por pite pode levar a sérios problemas, como a perfuração do componente, enquanto o restante permanece inalterado. Na presença de tensões, pode evoluir para um estado de CST, e a sua identificação torna-se ainda mais difícil quando coberta por produtos de corrosão (MCCAFFERTY, 2010)

Figura 10 — Representação esquemática do estágio de propagação do pite.

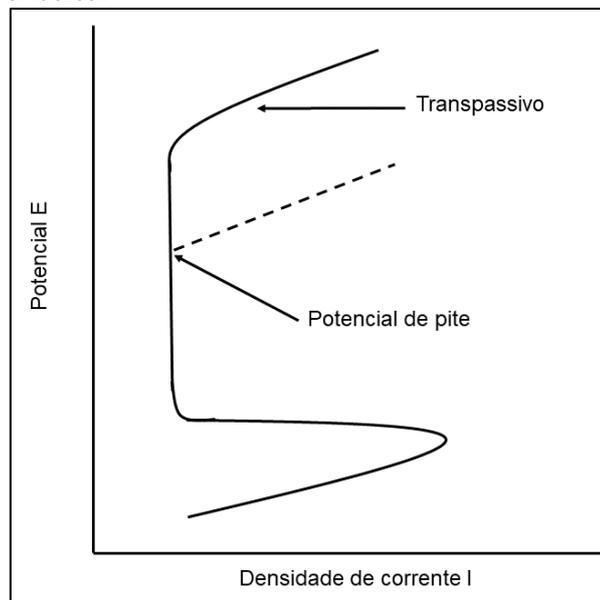


Fonte: Adaptado de McCafferty, 2010.

Um parâmetro muito utilizado no estudo da corrosão por pites é o potencial crítico de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) – também chamado de potencial de pite (do inglês, *Pitting Potential*), ou ainda potencial de quebra ( $E_b$  – do inglês, *Breakdown Potential*). Na curva de polarização anódica esquemática, apresentada na Figura 11, é possível constatar um aumento na densidade de corrente em duas situações: a primeira na região transpassiva (potencial elevado), onde ocorre a dissolução do filme passivo; a segunda no  $E_{\text{pite}}$  (potencial menor), devido ao ataque de  $\text{Cl}^-$ , caracterizando o processo de corrosão localizada.

De acordo com McCafferty (2010), o  $E_{\text{pite}}$  é uma propriedade característica de um dado metal ou liga, enquanto que o seu valor depende da concentração de  $\text{Cl}^-$ . O valor de  $E_{\text{pite}}$  sofre a influência de uma série de variáveis: aumenta com a elevação do potencial de varredura; depende linearmente da raiz quadrada da taxa de varredura; é afetado por tratamento superficial e depende da concentração de agentes agressivos e de inibidores no eletrólito (SOLTIS, 2015). Portanto, conhecendo esse valor de potencial e a sua dependência com as variáveis do metal e do ambiente em questão, é possível estudar a susceptibilidade à corrosão por pite (HIGA, 2011).

Figura 11 — Esquema da curva de polarização anódica.



Fonte: Adaptado de Nunes, 2007.

É importante citar que, além das técnicas eletroquímicas, existem outros parâmetros que auxiliam no estudo da corrosão localizada. O número equivalente de resistência ao pite (PREN – do inglês, *Pitting Resistance Equivalent Number*)

relaciona a composição química da liga a um número. De modo geral, quanto maior esse número, mais resistente à corrosão por pite (SCHWEITZER, 2003). A temperatura crítica de fresta (CCT – do inglês, *Critical Crevice Temperature*) e a CPT entram nesta lista.

A CPT pode ser definida como a temperatura crítica na qual ocorre a ruptura do filme passivo em potenciais abaixo do potencial transpassivo, ou seja, ocorre a formação de pite estável e o  $E_{\text{pite}}$  cai abaixo daquele requerido para a transpassividade (ALANO, 2013; ZHANG et al., 2012). Entende-se por pite metaestável aquele capaz de crescer por um curto período de tempo, da ordem de segundos, quando a concentração de HCl no interior do pite não é suficiente para promover a sua propagação, permitindo a sua repassivação e parando o seu crescimento (MCCAFFERTY, 2010).

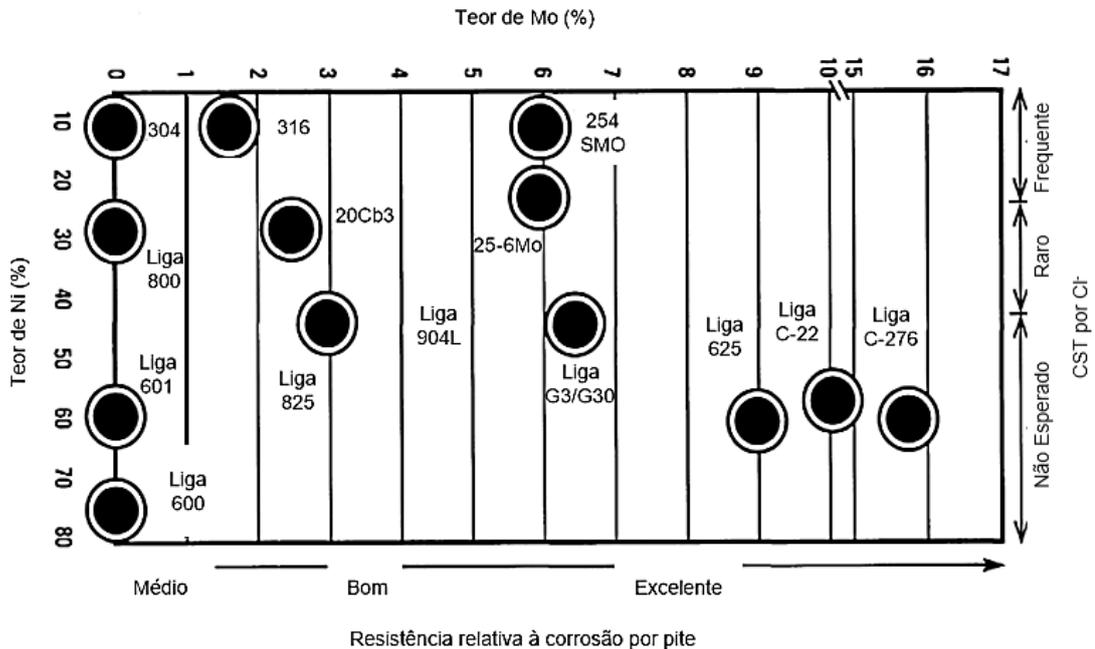
Foi em 1973 que o conceito de CPT foi introduzido por Brigham e Tozer. Eles reportaram a obtenção de valores similares de CPT obtidos por diferentes métodos e determinaram que esse parâmetro independia da concentração de  $\text{Cl}^-$  (SOLTIS, 2015; ZHANG et al., 2012). O trabalho de Ernst e Newman (2007) demonstrou que existe uma redução da CPT em altas concentrações de  $\text{Cl}^-$ . Outras variáveis foram estudadas, como o efeito da rugosidade superficial (MOAYED et al., 2003) e o efeito de elementos de liga como Mo e Mn (KLAPPER; REBAK, 2017; PARDO et al., 2008).

Há um consenso que, de forma geral, o Mo é responsável pelo aumento da resistência à corrosão localizada. Na Figura 12 é apresentada uma classificação de resistência à corrosão por pite variando-se os teores de Ni e Mo em diferentes ligas comerciais.

A busca por ligas metálicas capazes de atuarem em elevadas temperaturas e em ambientes altamente agressivos, como os encontrados em poços de perfuração *offshore*, e que sejam capazes de resistir à corrosão localizada, tem incentivado o seu estudo e desenvolvimento.

Na Tabela 1 são apresentadas as principais superligas de Ni aplicadas neste campo, sendo possível constatar que o teor de Mo está diretamente associado ao aumento do PREN e, conseqüentemente, da CPT.

Figura 12 — Classificação de resistência relativa à corrosão por pite variando teores de Ni e Mo em ligas comerciais.



Fonte: Adaptado de Mankins; Lamb, 1990.

Tabela 1 — Superligas de Ni aplicadas na indústria petrolífera.

UNS	Elemento (% em massa)			PREN	CPT (°C)
	Cr	Mo	W		
N07718	19,0	3,0		45	45
N07716	21,0	8,0		47	>85
N07725	21,0	8,0		47	>85
N06625	21,5	9,0		51	>85
N06022	22,0	13,0	3,0	65	>85
N10276	16,0	16,0	4,0	75	>85
N07022	21,0	17,0	1,0	79	>85

Fonte: Adaptado de Klapper; Rebak, 2017.

#### 4.4 Técnicas Eletroquímicas

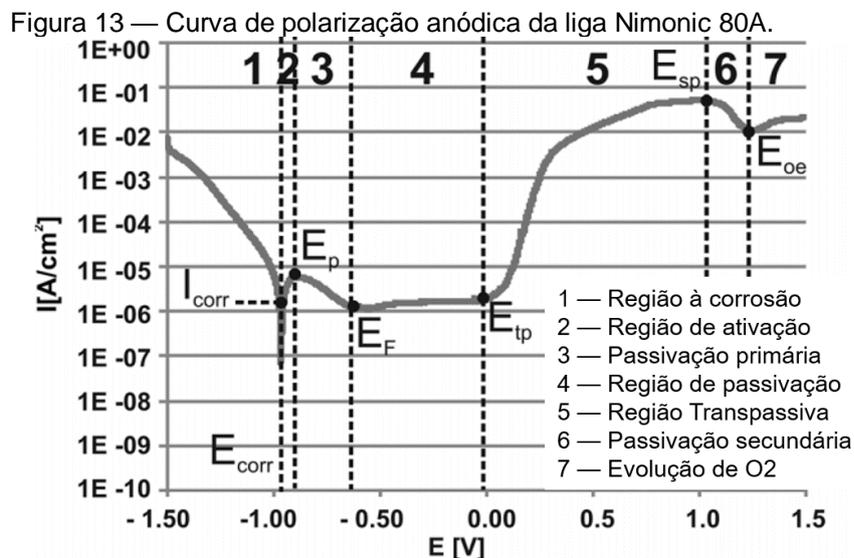
As técnicas eletroquímicas são aplicadas no estudo das reações de corrosão e seus mecanismos, variando entre aquelas em que nenhum sinal externo é aplicado, como para obtenção do potencial circuito aberto (OCP – do inglês, *Open-Circuit Potential*) ou potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), até aquelas onde o potencial ou corrente aplicados variam, como nas curvas de polarização (MANSFELD, 2003).

As curvas de polarização anódica, de acordo com Santos (2016), evidenciam o comportamento do metal nos estudos frente à corrosão. Estas podem ser obtidas

por meio de técnicas potenciodinâmicas ou potenciostáticas, onde um potencial é aplicado sobre o metal e a corrente resultante é avaliada.

A obtenção da curva de polarização anódica potenciodinâmica para uma determinada liga metálica é feita dentro de uma solução (NaCl 3,5 a 4%) com varredura na direção anódica, iniciando a partir do  $E_{\text{corr}}$  (HIGA, 2011). Como indicado na seção 4.2.1, o  $E_{\text{pite}}$  é aquele no qual a densidade de corrente aumenta consideravelmente em potencial menor ao transpassivo. É importante ressaltar que essa mudança no comportamento da curva não é sempre bem definida e, ainda que o  $E_{\text{pite}}$  seja determinado pela intersecção das retas antes e depois do aumento da densidade de corrente, a obtenção do potencial por meio desta técnica é difícil.

Kulka et al. (2017), estudaram o comportamento da liga Nimonic 80A por meio da curva de polarização anódica, antes e após a produção de uma camada superficial de boreto. Na Figura 13 é apresentado a curva da liga sem recobrimento. É possível identificar uma região de passivação primária (3), onde a densidade de corrente decai gradualmente até atingir um valor constante na região de passivação (4), e uma segunda região de passivação (6) em um potencial elevado (+1,0 V), antes do início de evolução de  $O_2$ .



Fonte: Adaptado de Kulka et al., 2017.

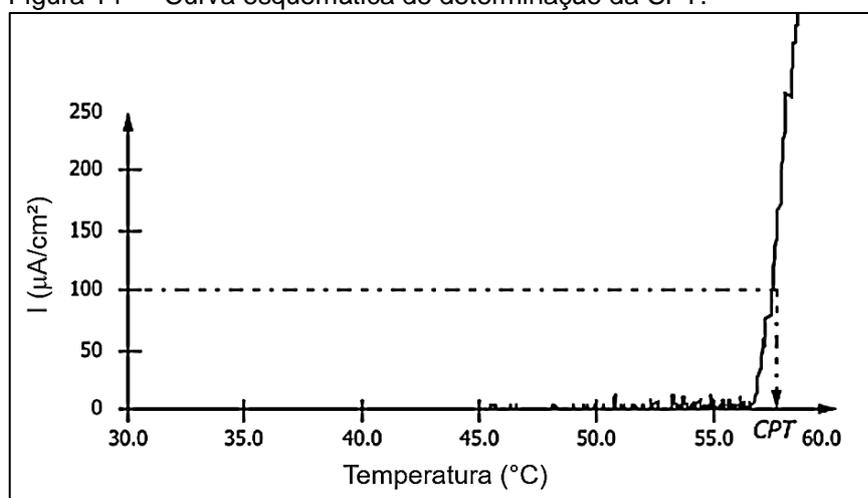
A curva de polarização anódica cíclica, determinada pela norma ASTM G61 (*Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys*), é uma técnica potenciodinâmica utilizada para determinar a susceptibilidade

à corrosão localizada, através de uma varredura no sentido anódico partindo do  $E_{\text{corr}}$  até um potencial onde a corrente atinja um valor de 5 miliampères (mA), revertendo a varredura de volta ao potencial de corrosão ou até a intersecção das curvas (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2003). A partir desta metodologia é possível obter o potencial de repassivação ( $E_r$ ), sendo que, quanto maior for o  $E_{\text{pite}}$  e o  $E_r$  (menor o laço formado pela intersecção das curvas), menor é a susceptibilidade à corrosão localizada (SANTOS, 2016).

A curva de polarização potencioestática demanda maior tempo de execução e produz resultados mais confiáveis. O procedimento desta técnica consiste na aplicação de potenciais anódicos crescentes, registrando o decaimento da corrente em função do tempo, sendo o  $E_{\text{pite}}$  aquele no qual, após breve queda, a corrente volta a subir (HIGA, 2011).

Como as curvas de polarização, a determinação da CPT também é dividida em potenciodinâmica e potencioestática. No ensaio potencioestático, determinada pela norma ASTM G150 (*Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels and Related Alloys*), é medido a densidade de corrente de um metal imerso em uma solução (1 M NaCl) sob um potencial fixo (+700 mV) aumentando a temperatura à taxa de 1 °C/min, partindo-se de 0 °C até a CPT, sendo aquela na qual a densidade de corrente ultrapassa os 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  por no mínimo 60 s. Na Figura 14 é apresentado uma curva esquemática de determinação da CPT (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2018).

Figura 14 — Curva esquemática de determinação da CPT.



Fonte: Adaptado de ASTM G150, 2018.

O ensaio potenciodinâmico é realizado em diferentes temperaturas medindo-se o  $E_{\text{pite}}$ , definido como aquele em que a densidade de corrente atinge o valor de  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . O critério é dado pela temperatura na qual o  $E_{\text{pite}}$  cai da região transpassiva para a região de pites, o que equivale a uma queda de potencial de algumas centenas de milivolts (mV) (MATIAS et al., 2015; SCHMIGALLA; HEYN, 2013; SOLTIS, 2015).

A susceptibilidade à corrosão intergranular pode ser avaliada por meio da técnica EPR. Tanto na forma de ciclo simples (SL-EPR) como na de ciclo duplo (DL-EPR), o ensaio é realizado em solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) com adição de uma pequena quantidade de tiocianato de potássio (KSCN), responsável por ativar as regiões com deficiência de Cr.

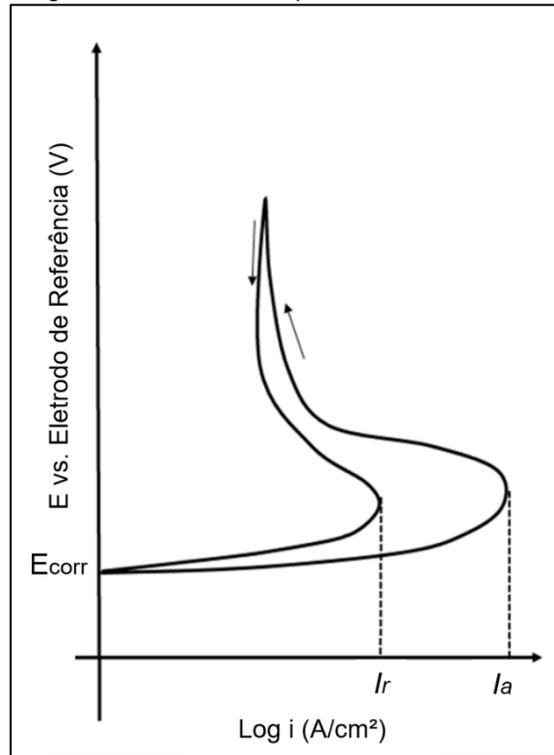
A SL-EPR é padronizada pela norma ASTM G108 (*Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steel*), e tem sido bem-sucedida na avaliação do grau de sensitização de outros aços inoxidáveis e ligas de Ni (MANSFELD, 2003; AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2015).

O desenvolvimento da técnica ocorre pela obtenção de uma curva de polarização a partir de um potencial aplicado, geralmente na região passiva, durante um curto período de tempo para garantir a passivação do metal, sendo em seguida, realizada uma varredura catódica até o  $E_{\text{corr}}$ .

Durante a varredura, o metal passará pela região passiva/ativa, sendo o pico de corrente de reativação ( $I_r$ ) oriundo desta transição relacionado ao grau de sensitização, ou seja, quanto maior a densidade de corrente do  $I_r$ , maior é o grau de sensitização (MANSFELD, 2003).

O DL-EPR foi proposto inicialmente por Akashi et al. (1980), para avaliar a susceptibilidade de aços inoxidáveis à CST. Nesta metodologia, uma varredura na direção anódica é realizada a partir do  $E_{\text{corr}}$ , passando pela região de ativação do metal ( $I_a$ ), até a passivação, onde a direção da varredura é revertida até  $E_{\text{corr}}$ , como pode ser visualizado na Figura 15. O grau de sensitização é determinado pela razão de  $I_r/I_a$ , quanto mais próximo de 1, maior o grau de sensitização (KAPPES et al., 2018).

Figura 15 — Curva esquemática de DL-EPR.



Fonte: Adaptado de Kappes et al., 2018.

Apesar de desenvolvido para o estudo da corrosão intergranular, os processos associados à corrosão generalizada e corrosão por pite podem ocorrer durante a aplicação do DL-EPR, levando a uma análise errônea da real sensibilidade da liga. Os ajustes nas condições de ensaio permitem avaliar o comportamento à corrosão intergranular de diferentes ligas metálicas.

No trabalho de Kwon et al. (2018), resultados de DL-EPR foram obtidos para uma liga Inconel 600 no ensaio padrão (solução de 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,01 M KSCN a 30 °C e varredura de 1,67 mV/s), e modificando diversos parâmetros como a concentração da dos reagentes, temperatura e varredura. Os melhores resultados foram obtidos em uma solução contendo 0,01 M  $H_2SO_4$  + 10 ppm de KSCN, a 25 °C com uma varredura de 0,5 mV/s (KWON et al. 2018).

Kappes et al. (2018) determinaram a condição ideal para o ensaio de DL-EPR para a liga Inconel 690 como sendo em uma solução de 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,001 M KSCN, a 30°C.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Materiais

O material utilizado para o desenvolvimento deste trabalho trata-se de uma liga normalizada de acordo com a UNS N07080/W e comercialmente conhecida como Nimonic 80A®, sua composição nominal encontra-se na Tabela 2.

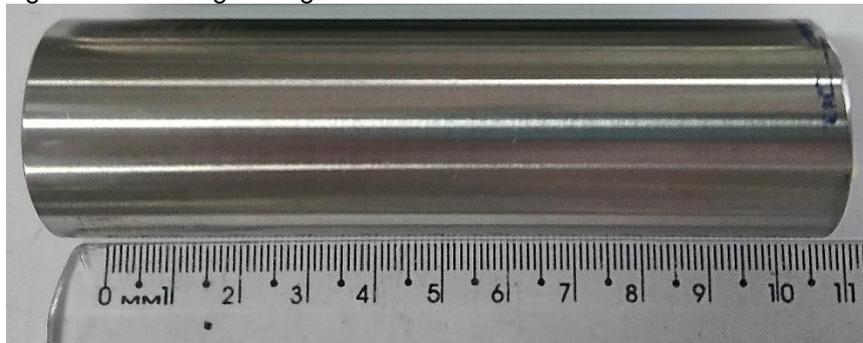
Tabela 2 — Composição química nominal da liga Nimonic 80A (%massa).

Ni - Balanço										
C	Si	Mn	N	Fe	Al	Ti	Cr	P	S	B
0,10	1,00	1,00	0,01	3,00	1,00 – 1,80	1,80 – 2,70	18,3 – 21,0	0,010	0,010	0,008
máx	máx	máx	máx	máx				máx	máx	máx

Fonte: Adaptado de Donachie; Donachie, 2002.

O tarugo de 100 mm de comprimento e Ø 30 mm foi cortado em uma policorte, obtendo-se 5 discos (amostras) de ± 20 mm de comprimento nos quais foram realizados os tratamentos térmicos.

Figura 16 — Tarugo da liga Nimonic 80A.

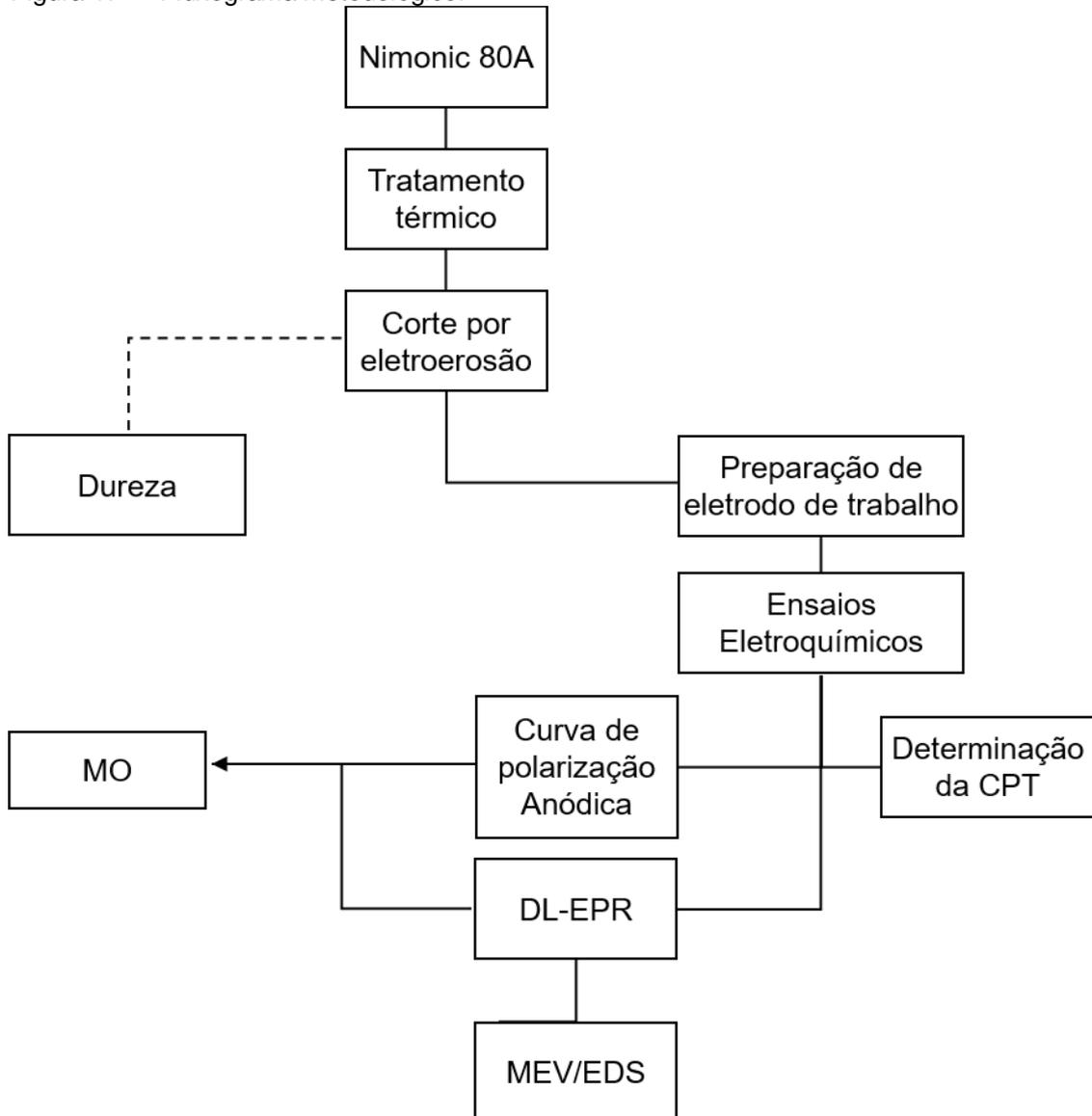


Fonte: Autoria Própria.

### 5.2 Métodos

O procedimento metodológico desenvolvido neste trabalho está resumido no fluxograma apresentado na Figura 17. De cada um dos discos retirou-se um cilindro de Ø 10 mm por meio do corte por eletroerosão, sendo utilizados como eletrodos de trabalho nos ensaios eletroquímicos. Com o restante, foi realizado o ensaio de dureza, indicado pela linha tracejada no fluxograma.

Figura 17 — Fluxograma metodológico.



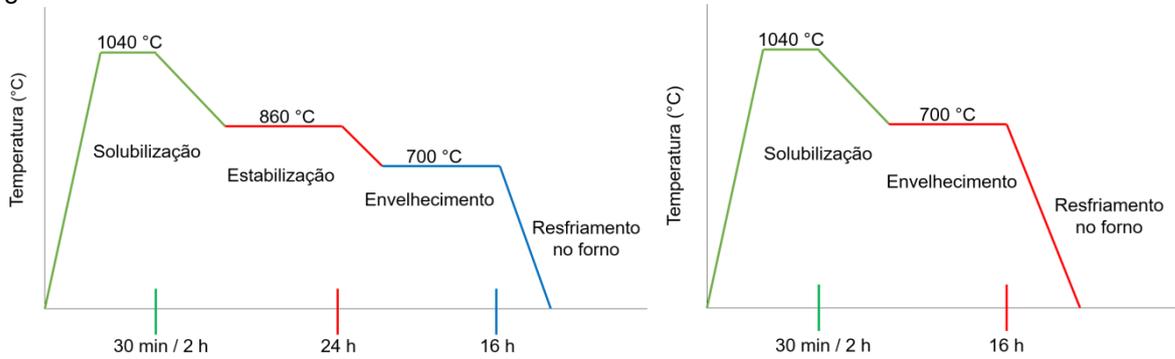
Fonte: Autoria Própria.

### 5.2.1 Tratamento Térmico

A amostra indicada como A0 é o material como recebido, não sendo submetido a tratamento térmico. As amostras A1 e A2 foram estabilizadas a 860 °C por 24 h, esquematizado no ciclo de tratamento térmico da Figura 18 (esquerda). As amostras A3 e A4 seguiram o tratamento térmico de duas etapas (Figura 18 – direita). O tempo de solubilização foi variado, sendo de 30 min para A1 e A3 e de 2 h para A2 e A4. Os tratamentos foram realizados em forno mufla ZEZIMAQ modelo 2000c, com

taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min e resfriamento no forno ao fim do ciclo de tratamento.

Figura 18 — Ciclos de tratamentos térmicos.

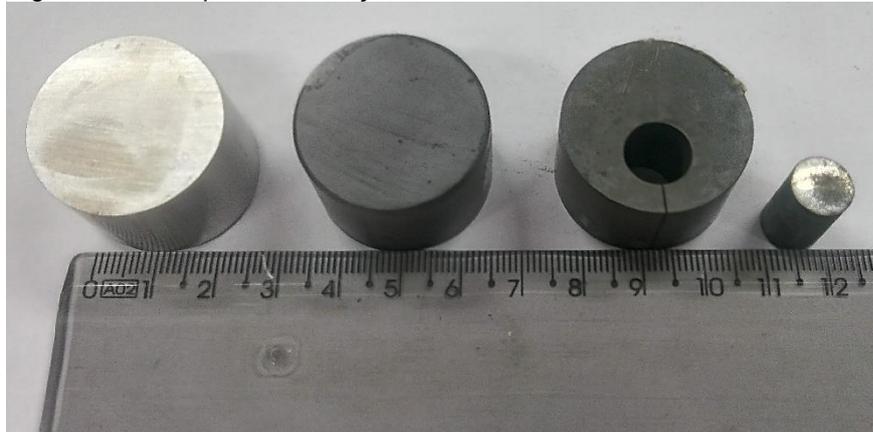


Fonte: Autoria Própria.

### 5.2.2 Preparação de Amostras

Na Figura 19 (da esquerda para a direita): a amostra como recebida, uma amostra pós tratamento térmico, uma amostra pós corte por eletroerosão e o cilindro retirado da mesma.

Figura 19 — Etapas de obtenção das amostras.



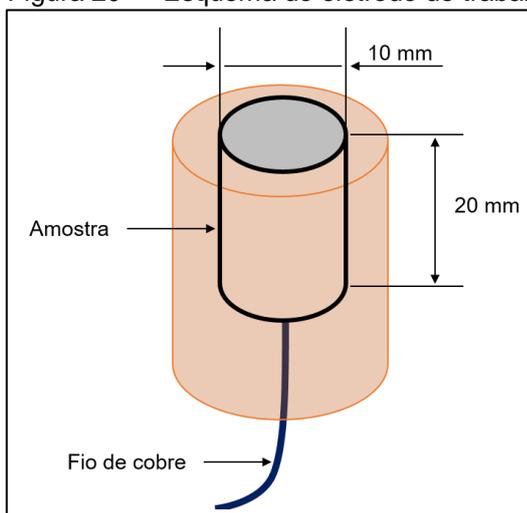
Fonte: Autoria Própria.

As amostras para o ensaio de dureza foram lixadas com lixas d'água, inicialmente na #80 para retirada da camada de óxido formada do tratamento térmico e, em seguida, na #220 para um melhor acabamento superficial.

Os cilindros obtidos por eletroerosão são os eletrodos de trabalho dos ensaios eletroquímicos. Após a remoção da camada de óxido, um contato elétrico entre a

amostra e um fio de cobre foi realizado, o conjunto então foi embutido a frio em resina poliéster de forma a isolar o contato elétrico do eletrólito, como no esquema da Figura 20.

Figura 20 — Esquema do eletrodo de trabalho.



Fonte: Autoria Própria.

A superfície exposta foi lixada com lixas d'água na sequência de #220, #400 e #600 para a obtenção da curva de polarização e para determinação da CPT, sendo repetida essa sequência antes de cada ensaio. Para o DL-EPR, as amostras foram lixadas na sequência de #220, #400, #600, #1200 e polida com uma suspensão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $0,3 \mu\text{m}$  em politriz, para posterior análise por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de microanálise qualitativa de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS – do inglês, *Energy Dispersive Spectroscopy*).

### 5.2.3 Ensaio Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com auxílio de um potenciostato EG&G - PAR modelo 173, um programador de potencial modelo 175, e a aquisição dos dados se deu por uma placa DAQ da *National Instruments* acoplada a um computador. Uma célula eletroquímica de 3 eletrodos (Figura 21) foi utilizada. O eletrodo de referência foi de prata/cloreto de prata saturado ( $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = -0,045 V_{\text{SCE}}$ ) e a platina (Pt) foi utilizada como contra-eleto.

Figura 21 — Célula eletroquímica.



Fonte: Autoria Própria.

Para avaliar o efeito dos tratamentos térmicos na resistência à corrosão localizada, os ensaios eletroquímicos escolhidos foram: curva de polarização anódica, determinação da CPT e o DL-EPR. Antes do início de qualquer ensaio, a amostra permaneceu imersa em solução durante 30 min até a estabilização do OCP. Nos primeiros 15 minutos, a purga de gás nitrogênio ( $N_2$ ) foi diretamente na solução para remoção do  $O_2$ ; depois, a aplicação ocorreu apenas no ambiente da célula até o fim do ensaio.

A partir da curva de polarização é possível obter importantes parâmetros como o potencial de passivação ( $E_p$ ) e a corrente crítica ( $I_c$ ), que são os valores de potencial e de corrente que o metal precisa atingir para sofrer passivação. Logo, quanto menor  $I_c$  e  $E_p$ , mais facilmente o metal passivará (GENTIL, 2011). O  $E_{p_{ite}}$  foi obtido pela intersecção das retas antes e depois do aumento da densidade de corrente, conforme Higa (2011).

Os ensaios foram realizados em solução de 1 M e 0,5 M de NaCl, substituindo-se a solução a cada 2 ensaios. Após o período de estabilização, o OCP foi anotado e o início da varredura anódica se deu a 150 mV abaixo, até o potencial onde a corrente

aumentasse expressivamente. Os dados coletados foram tratados para a retirada dos parâmetros supracitados.

A norma ASTM G150 descreve a metodologia aplicada para a determinação da CPT para aços inoxidáveis e demais ligas relacionadas. A determinação da CPT foi realizada em uma solução de 1 M de NaCl, com temperatura inicial de 1,0 °C. O potencial aplicado foi de +700 mV, indicado como satisfatório para aços inoxidáveis (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2018).

Prévio ao ensaio de CPT, foi realizado a obtenção de uma curva de polarização a 4 °C para avaliar o efeito da temperatura no  $E_{\text{pite}}$  em uma solução de 1 M de NaCl.

Da mesma forma que a CPT, a norma ASTM G108 foi elaborada para determinar o grau de sensitização de aços inoxidáveis 304 e 304L no método SL-EPR. Comumente o DL-EPR é realizado na mesma solução de 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01 M KSCN a 30°C, partindo-se do  $E_{\text{corr}}$  até a região de passivação e, revertendo-se o sentido da varredura, de volta ao  $E_{\text{corr}}$ . A metodologia por DL-EPR apresentou resultados aceitáveis para demais aços inoxidáveis e ligas de Ni, porém, os trabalhos de Kwon et al. e de Kappes et al. demonstram não apenas a possibilidade, mas a necessidade de ajustes para obtenção de resultados mais confiáveis (KWON et al., 2018; KAPPES et al, 2018; MANSFELD, 2003).

Para DL-EPR realizado na liga Nimonic 80A, a solução utilizada foi ajustada para 1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01 M KSCN, partindo-se do potencial de circuito aberto até +250 mV. Outro ajuste foi realizado, diluindo-se a solução em 10x, repetindo-se o ensaio em uma concentração de 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,001 M KSCN à temperatura ambiente ( $\pm 25$  °C). Nesta, uma varredura a 5 mV/s no sentido catódico foi realizada partindo-se do OCP até 500 mV abaixo, para verificar a existência de uma camada de óxido. A varredura anódica (1 mV/s) foi iniciada a partir deste potencial, até a região de passivação, onde foi revertida, retornando até o  $E_{\text{corr}}$ . O grau de sensitização foi determinado pela razão  $I_r/I_a$ .

#### 5.2.4 Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura

A avaliação por MO foi realizada após a curva de polarização anódica e o DL-EPR, para verificar a formação de pites e o grau de sensitização, respectivamente. As

imagens foram obtidas em um microscópio óptico marca Zeiss, modelo AX10, analisadas no programa axiovision rel 4.8.

Após o ensaio de DL-EPR, as amostras foram desembutidas e seu tamanho foi reduzido para 10 mm de altura para realização do MEV/EDS. A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina (UEL). As imagens foram obtidas em um equipamento FEI / Philips, modelo Quanta 200, com diversas ampliações, e a microanálise foi obtida em um equipamento INCA X-SIGHT da Oxford Instruments.

#### 5.2.4 Ensaio de Dureza

Foi realizado o ensaio de dureza na escala Rockwell B, com pré-carga de 490 N e carga máxima de 980 N. Para cada amostra foram realizadas 3 medidas, sendo o valor de dureza a média desses valores. O equipamento utilizado foi um Durômetro Rockwell, marca Insize, modelo ISHRSR150.

Com exceção do MEV/EDS, todas os ensaios e análises foram realizadas nos laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - Câmpus Londrina.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Ensaio de Dureza

Os resultados do ensaio de dureza estão resumidos na Tabela 3. Verifica-se que os valores de dureza não sofreram grandes mudanças entre a amostra como recebido comparada às que passaram por tratamento térmico. A dureza encontrada na amostra A0 pode estar relacionada à microestrutura de grãos refinados, enquanto que nas demais amostras, o tratamento de solubilização pode ser o responsável pela pequena redução da dureza. Porém, a formação de precipitados endurecedores ( $\gamma'$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ ) podem ter impedido uma redução ainda maior.

Tabela 3 — Dureza (HRB) liga Nimonic 80A.

Amostra	Dureza (HRB)
A0	102,8 ± 2,4
A1	99,9 ± 1,0
A2	101,2 ± 1,4
A3	100,0 ± 1,1
A4	101,9 ± 0,34

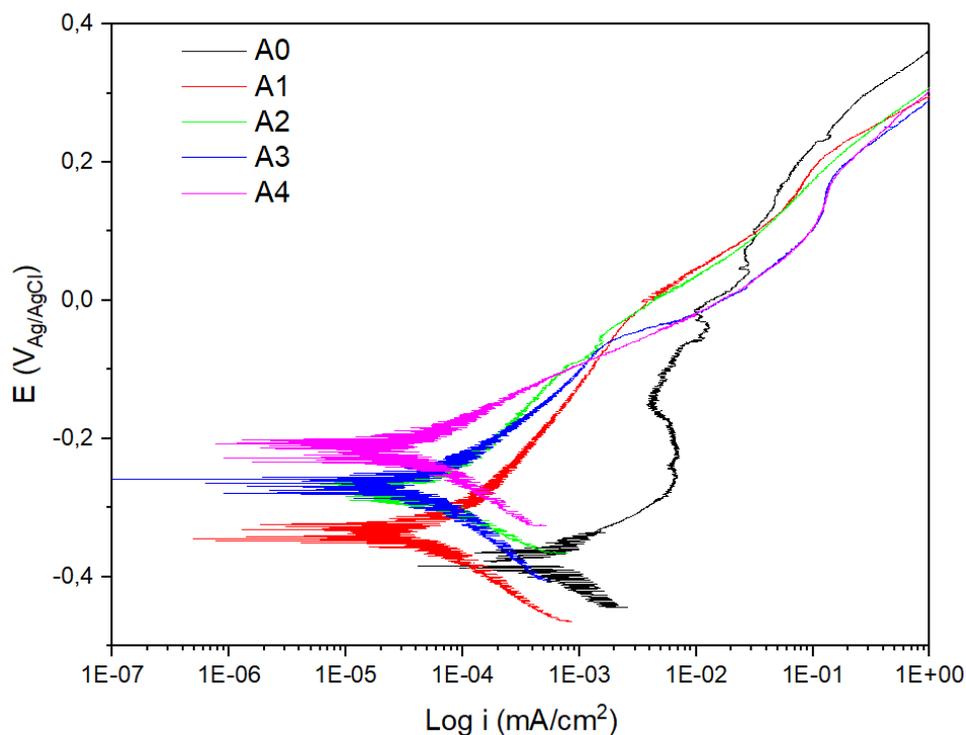
Fonte: Autoria Própria.

### 6.2 Curva de Polarização Anódica Potenciodinâmica

Na Figura 22 estão reunidas as curvas de polarização anódica obtidas em solução de 1,0 M NaCl. Uma parcela ( $E > +400$  mV) foi omitida para garantir uma melhor visualização das curvas, permitindo assim compará-las quanto ao seu comportamento. Percebe-se que a curva da amostra A0 tem comportamento semelhante à curva obtida por Kulka et al. (2017), Figura 13 da seção 4.4. A liga apresenta uma região primária de passivação e uma segunda região de passivação em um potencial mais elevado.

Na Tabela 4 foram reunidos os valores de  $E_{corr}$ ,  $E_{pite}$  e  $I_c$ . O  $E_{pite}$ , como dito, não é claro para a maioria das amostras. As curvas A3 e A4 são bastante semelhantes, sobrepondo-se em algumas regiões. Portanto, para A4, o  $E_{pite}$  foi determinado em região próxima da qual foi determinada para A3.

Figura 22 — Curva de polarização anódica potenciodinâmica em solução de 1,0 M NaCl.

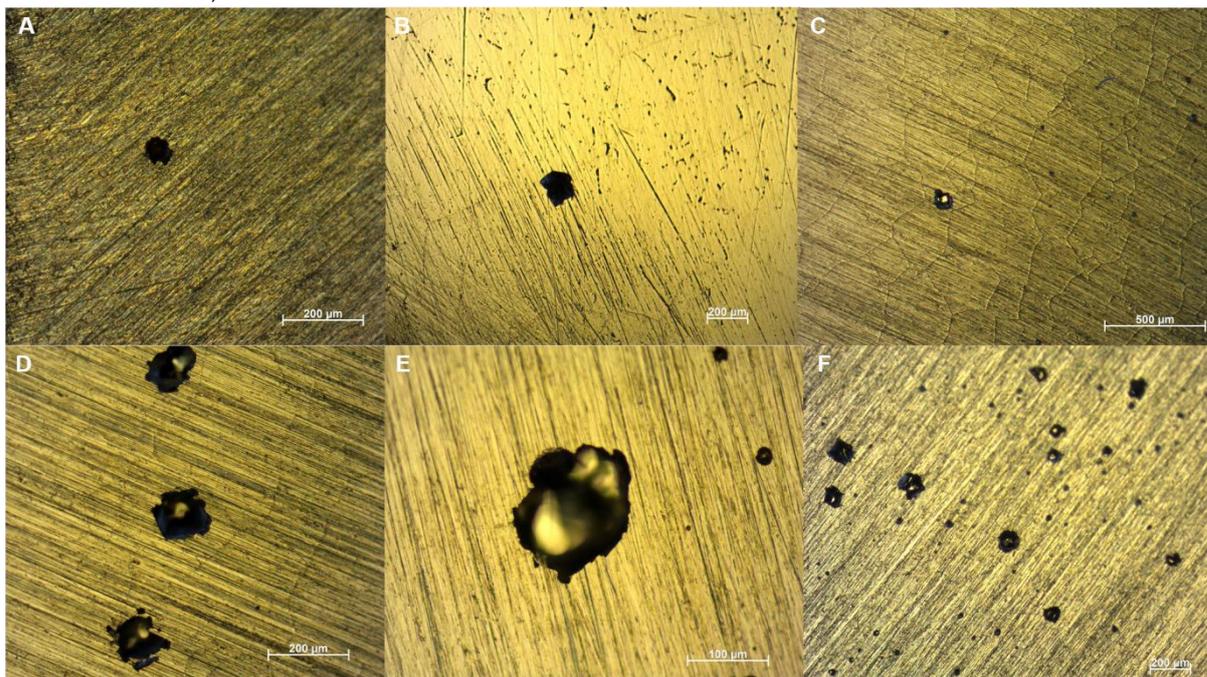


Fonte: Autoria Própria.

Para nenhuma das amostras tratadas foi possível determinar  $I_c$  e a partir das curvas obtidas nota-se que nenhuma das amostras apresentou um comportamento ativo/passivo. Isso ocorre quando o  $E_p$  é menor que o  $E_{corr}$ , como discutido por Gentil (2011). A formação de um filme de óxido prévio na superfície da amostra pode ser cogitada, uma vez que os valores de OCP medidos antes do início da varredura e aqueles retirados da curva de polarização são diferentes.

Apesar do  $E_{corr}$  da amostra A0 ser o menor, a densidade de corrente em potenciais negativos se manteve acima das amostras tratadas. O comportamento se inverte em potenciais positivos, onde a velocidade de crescimento de pites estáveis é maior nas amostras tratadas. Esse comportamento fica claro a partir das imagens obtidas por MO, Figura 23 (A, B, C, E e F).

Figura 23 — Imagens obtidas por MO após ensaio de curva de polarização; A: A0 – aumento de 100X; B: A1 – aumento de 50x; C: A2 – aumento de 50x; D: Outra região de A2 – aumento de 100x; E: A3 – aumento de 200x; A4 – aumento de 50x.



Fonte: Autoria Própria.

Enquanto as amostras A0 e A1 apresentaram poucos pites, de geometria irregular e distantes entre si, as demais apresentaram uma grande quantidade de pites, próximos entre si e de diversos tamanhos. Na Figura 23 E, por exemplo, é possível ver ao redor do pite, no centro da imagem, outros menores já nucleados. Apesar da superfície das amostras não estar polida, é possível ver os contornos de grãos, principalmente na amostra A2 (C e D), devido ao ataque da solução.

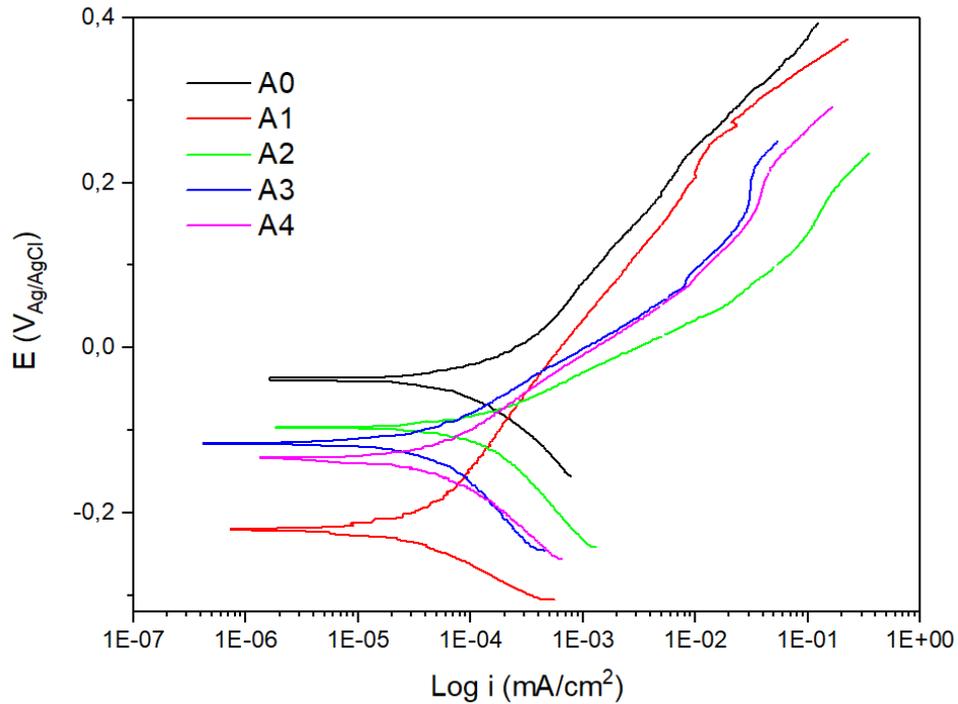
Como não foi possível observar as regiões de ativação e passivação, como a mudança acentuada na densidade de corrente ao atingir o  $E_{\text{pite}}$ , optou-se por realizar uma nova varredura em uma solução de 0,5 M NaCl. As curvas de polarização e os parâmetros determinados estão apresentados na Figura 24 e na Tabela 4, respectivamente.

Tabela 4 — Parâmetros de resistência a corrosão.

Amostra	1,0 M NaCl			0,5 M NaCl	
	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_c$ ( $\mu\text{A}$ )	$E_{\text{pite}}$ (mV)	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$E_{\text{pite}}$ (mV)
A0	-377,76	6,40	-67,66	-38,21	-
A1	-334,49	-	-7,48	-219,8	251,6
A2	-270,87	-	-49,09	-96,44	189,0
A3	-269,73	-	-55,97	-116,2	221,4
A4	-215,58	-	-101,83	-133,0	215,9

Fonte: Autoria Própria.

Figura 24 — Curva de polarização anódica potenciodinâmica em solução de 0,5 M NaCl.



Fonte: Autoria Própria.

As amostras A1, A3 e A4 apresentaram um comportamento semelhante ao ensaio anterior. Era esperado que com a redução da concentração de  $\text{Cl}^-$ , tornam-se ainda mais positivos os valores de  $E_{\text{pite}}$ . A amostra A2, apesar de ter seu  $E_{\text{pite}}$  mais positivo, este só foi atingido em uma densidade de corrente 10x maior que em comparação a amostra A1, a qual teve comportamento semelhante no ensaio anterior. A0 apresentou um comportamento totalmente distinto do ensaio anterior, não foi possível determinar seu  $E_{\text{pite}}$ , já o seu  $E_{\text{corr}}$  foi ainda mais positivo que no ensaio anterior. A partir disto, é possível que um processo de corrosão já estivesse ocorrendo na amostra assim que o potencial aplicado ultrapassou seu  $E_{\text{corr}}$ , impedindo que fosse possível observar os pontos característicos de sua curva de polarização potenciodinâmica.

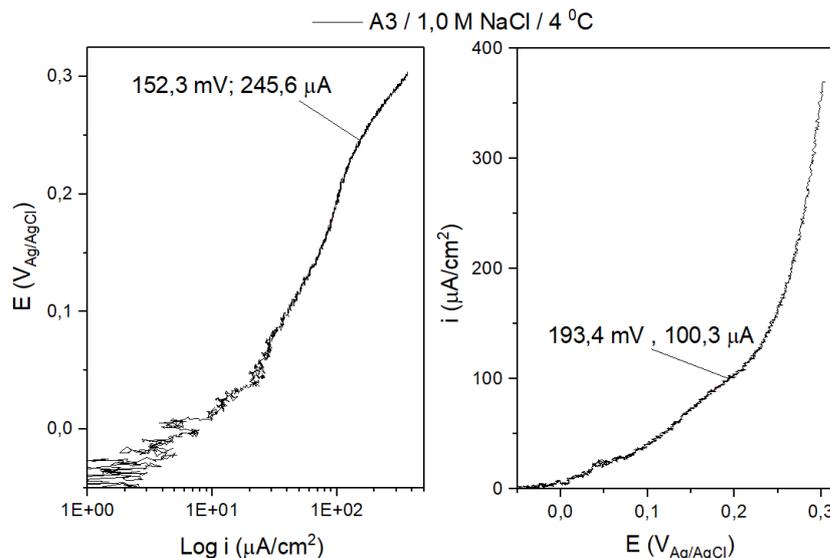
Apesar de fácil aplicação, a curva de polarização potenciodinâmica não foi efetiva na determinação dos parâmetros de corrosão. A solução aplicada mostrou-se demasiadamente agressiva para as ligas tratadas e, em menor concentração, também o foi para a A0.

### 6.3 Determinação da CPT

Antes de iniciar os ensaios para determinação da CPT, foi realizada uma curva de polarização da amostra A3 a uma temperatura de 4 °C (Figura 25). A justificativa para este ensaio se deu a partir dos resultados obtidos nas curvas de polarização.

Como detalhado nas seções 4.4 e 5.2.3, a CPT é iniciada pela aplicação de um potencial constante de +700 mV sobre o eletrodo de trabalho, enquanto imersa em uma solução de 1,0 M NaCl. Entretanto, o  $E_{\text{pite}}$  das amostras, em temperatura ambiente e na mesma concentração, não foi maior que -7 mV. Portanto, buscou-se neste teste preliminar verificar o efeito da temperatura no  $E_{\text{pite}}$  na concentração de 1,0 M NaCl. O valor de  $E_{\text{pite}}$  está indicado na curva de polarização (esquerda). Na curva à direita é destacado o valor do potencial para quando a densidade de corrente atinge 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , pois este é valor necessário para determinar a CPT.

Figura 25 — Curva de polarização para A3.



Fonte: Autoria Própria.

Apesar do ganho considerável em relação ao seu  $E_{\text{pite}}$  à temperatura ambiente (-55,97 mV), a característica da curva como um todo mostrou a inviabilidade de se realizar os ensaios nas condições estipuladas pela norma ASTM G150. O ensaio realizado a 1,0 °C não gerou resultados que se adequassem ao discutido pela norma. Portanto, não foi possível determinar a CPT para a liga Nimonic 80A.

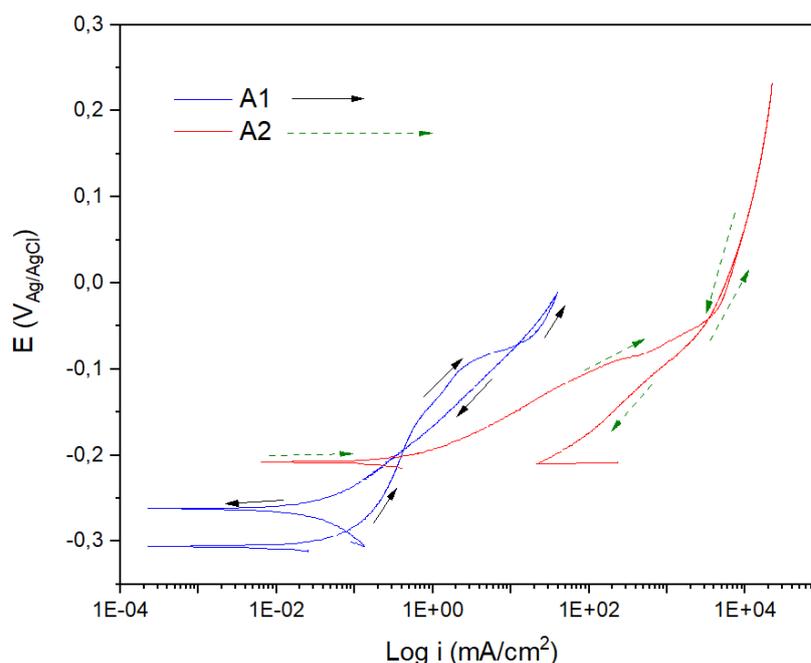
## 6.4 Grau de Sensitização por DL-EPR

As curvas obtidas para as amostras A1 e A2 no ensaio DL-EPR em solução de 1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01 M KSCN são apresentadas na Figura 26. Observa-se que a curva não está de acordo com o esperado, porém, um resultado semelhante foi obtido para a liga Inconel 718 em uma solução de 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01 M KSCN. Lynes (2019) observou na varredura anódica duas regiões ativa/passiva em potências de  $-0,3 V_{\text{SCE}}$  e  $0,0 V_{\text{SCE}}$ , o que sugere a formação de dois mecanismos de proteção distintos. Na amostra A1 é possível observar apenas a região passiva entre  $-0,3$  a  $0,0 V_{\text{Ag/AgCl}}$ .

Este comportamento pode estar associado a uma varredura catódica realizada para obtenção de uma OCP estável para a liga Inconel 718 (LYNES, 2019), que possivelmente levou a redução de um filme passivo já existente.

O efeito da concentração de KSCN foi discutido por Kappes et al. (2018). Sua conclusão foi de que o reagente é mais eficiente como um ativador durante o processo de reativação em baixas concentrações, mesmo causando uma instabilidade do filme em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Contudo, a elevadas concentrações, ele reduz a intensidade de  $I_a$  e  $I_r$ , agindo como uma barreira devido ao desprendimento de  $\text{SCN}^-$  que adsorve na superfície, impedindo a reativação (KAPPES et al. 2018).

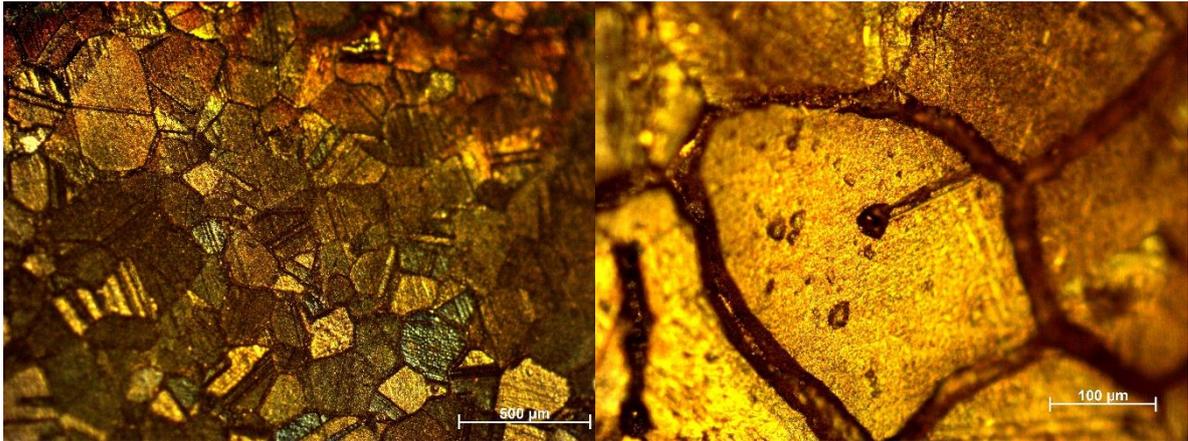
Figura 26 — Ensaio DL-EPR em solução de 1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01 M KSCN.



Fonte: Autoria Própria.

A microestrutura da amostra A2 após o ensaio pode ser observada na Figura 27. Na microestrutura (Esquerda) é possível ver maclas, características de ligas austeníticas, com os contornos de grãos em destaque pelo ataque. Observa-se na Figura 27 (Direita), o grau de agressividade do meio aos contornos de grão, além da presença de pite no centro do grão.

Figura 27 — Microestrutura amostra A2 pós ensaio de DL-EPR; Esquerda - aumento de 50x; Direita - aumento de 200x.



Fonte: Autoria Própria.

Uma modificação no ensaio então foi realizada. Dilui-se a solução em 10x, 0,1 M de  $H_2SO_4$  + 0,001 M KSCN, garantindo uma menor concentração de KSCN, facilitando os processos de ativação/reativação. Outra modificação foi a realização de uma varredura catódica a 500 mV abaixo do OCP, para verificar a existência de um filme previamente formado ao ensaio. Como nos ensaios de polarização (seção 6.2), o  $E_{corr}$  medido no início da varredura anódica foi menor ao estimado antes do ensaio, o que pode indicar a formação de um filme de óxido na superfície do metal.

Após os ensaios, as amostras foram analisadas por MO de forma a verificar o efeito nos contornos de grãos. Os resultados de DL-EPR seguido de suas microscopias são apresentados da Figura 28 a 32, e na Tabela 5 estão resumidos os resultados de  $I_r/I_a$ .

O material como recebido (A0) apresentou o maior grau de sensibilização. Observando a microestrutura da Figura 28, nota-se o quão agressivo foi o ataque em seus contornos de grão pela linha escura que os circunda, havendo também pequenos pites distribuídos pela microestrutura.

Tabela 5 — Grau de sensitização ( $i_r/i_a$ ).

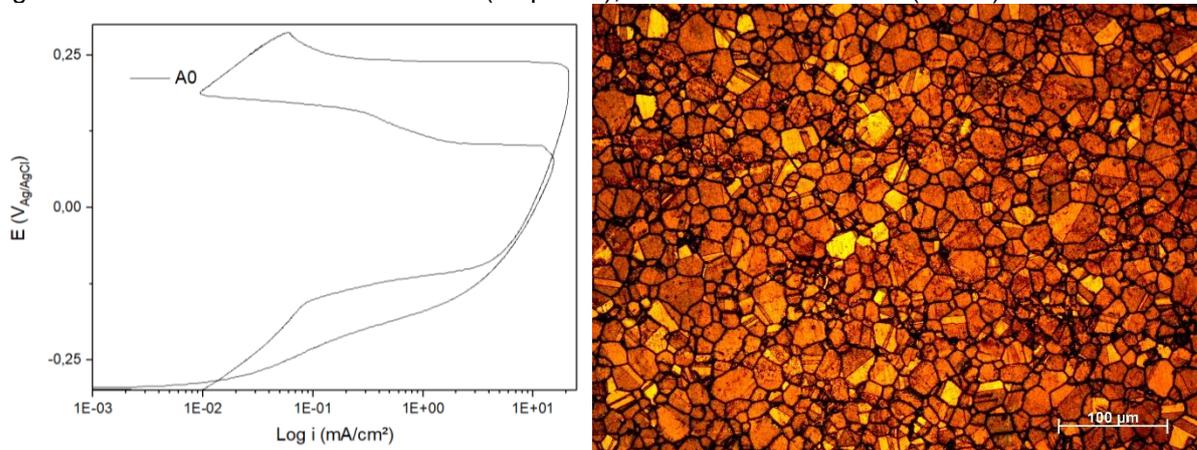
Amostra	$I_a$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$I_r$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$I_r/I_a$
A0	21,07	15,35	0,72870
A1	31,76	8,76	0,27575
A2	31,29	11,46	0,36627
A3	31,51	15,30	0,48566
A4	31,10	6,41	0,20602

Fonte: Autoria Própria.

A curva DL-EPR obtida aponta o alto grau de sensitização, visto que o pico de  $I_r$  atingiu uma densidade de corrente próxima ao pico de  $I_a$ . A curva no sentido catódico (reativação) cruza a curva de ativação pouco antes de  $I_r$  e próximo ao  $E_{\text{corr}}$  (obtido após a varredura catódica) para todas as amostras, sendo menor que os determinados antes do ensaio.

A varredura catódica atuou reduzindo o filme passivo prévio formado na superfície da amostra. Apesar de não ser visto nenhum comportamento na curva, a mudança no  $E_{\text{corr}}$  pode ser um indicativo deste processo.

Figura 28 — Amostra A0: Curva DL-EPR (esquerda); MO - aumento de 200x (direita).



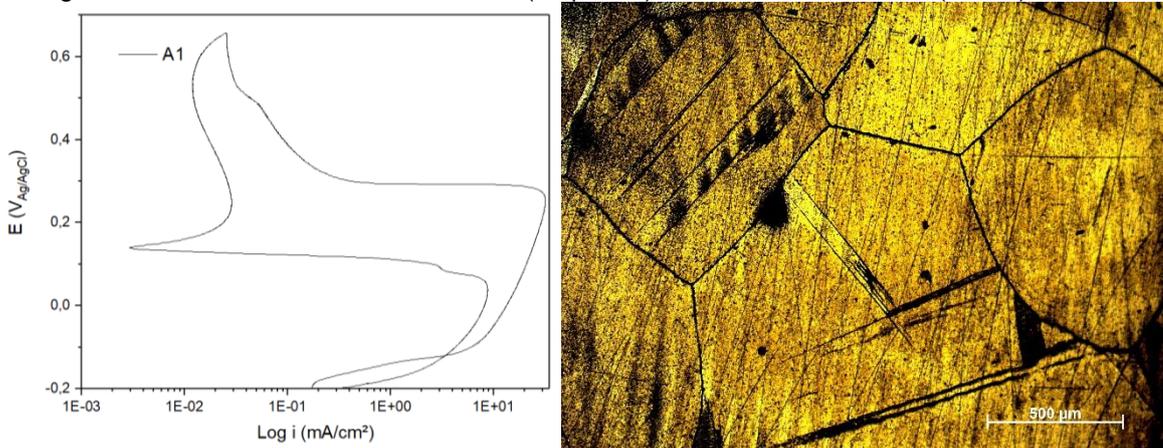
Fonte: Autoria Própria

Na amostra A1 (Figura 29), observa-se um crescimento excessivo de grão, com uma fina linha escura sobre os seus contornos de grão, demonstrando o baixo grau de sensitização. O tamanho de grão excessivo, não visto nas demais amostras, pode ter sido causado por falha no forno mufla durante o tratamento. Entretanto, como visto na seção 6.1, o valor de dureza não sofreu uma queda expressiva, e comparado às demais amostras, tal resultado pode ser considerado positivo.

Devido ao crescimento excessivo, considerando tempo-temperatura de tratamento, ocorreu uma maior solubilização de seus precipitados. Os tratamentos em duas etapas possibilitaram a formação de  $\gamma'$  em dois tamanhos distintos, como será visto na seção 6.5, além de carbonetos ( $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ , MC) dispersos nos contornos de grão. Contudo, é possível que a variação de Cr na estrutura devido à sensitização tenha sido dificultado pela presença de  $\gamma'$  dispersa, dificultando sua difusão para os contornos de grão juntamente com o C. A presença de  $\gamma'$  e demais carbonetos na estrutura atuam bloqueando o movimento de discordâncias durante a deformação, aumentando a resistência mecânica.

Além da diferença microestrutural, a curva DL-EPR obtida de A1, e para as demais amostras, apresentou um comportamento distinto na curva de ativação, pela formação de um “ombro” (exceto em A2 e A0) acima de +400 mV, que reduz menos expressivamente a densidade de corrente, antes de permanecer constante até a reativação. Enquanto que na reativação, logo abaixo dos mesmos +400 mV, ocorre uma pré-reativação, onde a densidade de corrente aumenta e reduz em seguida, até o potencial na qual ocorre efetivamente a reativação.

Figura 29 — Amostra A1: curva DL-EPR (esquerda); MO - aumento de 50x (direita).



Fonte: Autoria Própria

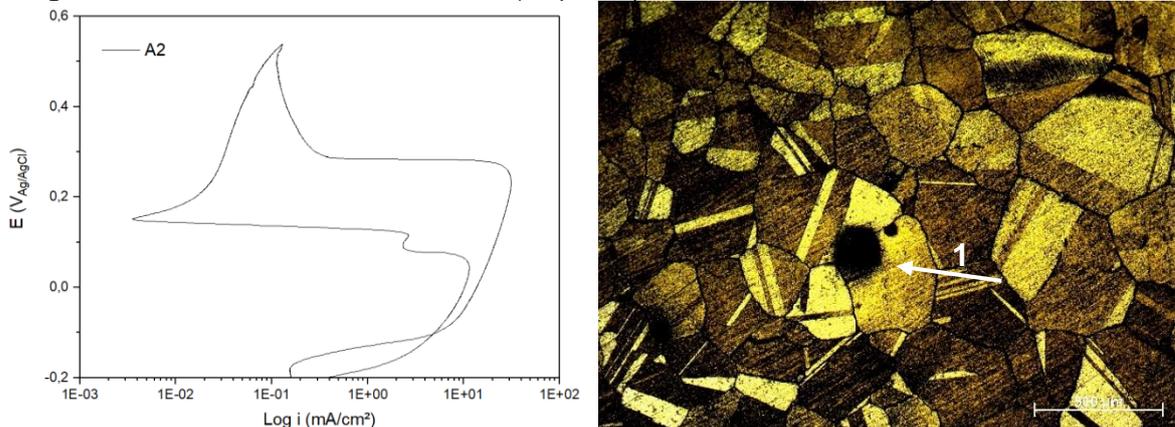
Este processo reforça as duas regiões de passivação observadas na curva de polarização (seção 6.2) para a amostra A0, que no ensaio de DL-EPR foi polarizada até +300 mV. Contudo, um *step* próximo ao  $I_r$  é observado em todas as amostras, sendo mais proeminente nas amostras A0 e A2, as mesmas que não apresentaram o ombro durante a ativação.

É possível que ocorra a formação de dois mecanismos distintos de proteção como sugerido por Lynes (2019) para a liga Inconel 718. Os mecanismos ocorrem durante a ativação em potenciais distintos, que são reativadas em potenciais também equivalentes, sendo os responsáveis pelos “ombros”, as pré-reativações e os *steps* observados.

Outra possibilidade está atrelada a um potencial de dissolução seletivo, observadas em ligas de aço inoxidáveis duplex devido a microestrutura bifásica, sendo  $\gamma$  dissolvida próximo a  $-255 \text{ mV}_{\text{SCE}}$  e  $\alpha$  em  $-320 \text{ mV}_{\text{SCE}}$  (TSAI et al., 2004). Leal (2013) mostrou que o nitrato de cromo precipitado no interior do grão ferrítico durante tratamento térmico em ligas de aço inoxidável duplex era o responsável pelo segundo pico anódico nas curvas DL-EPR, e seu efeito deletério foi constatado também ao precipitar no contorno de grão e facilitar a corrosão da austenita.

As amostras A2 e A3 apresentaram o maior grau de sensitização entre as amostras tratadas. Porém, ao observar suas microestruturas, tem-se pequenos pontos pretos distribuídos na superfície. Em alguns pontos eles se aglomeram, ocultando parcialmente os contornos de grão, como na região (1) indicada na micrografia da amostra A2 apresentado na Figura 30.

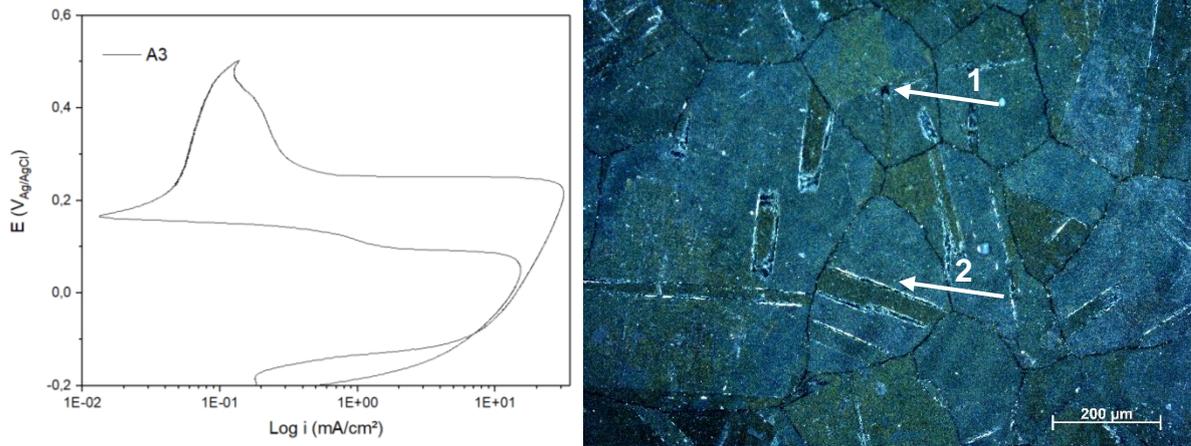
Figura 30 — Amostra A2: curva DL-EPR (esquerda); MO - aumento de 50x (direita).



Fonte: Autoria Própria

A amostra A3 sofreu um ataque ainda mais acentuado em sua superfície. Para ser possível observar seus contornos de grão, a MO foi realizada em campo escuro. Nesta é possível ver pites (1) e maclas (2) distribuídos sobre a microestrutura.

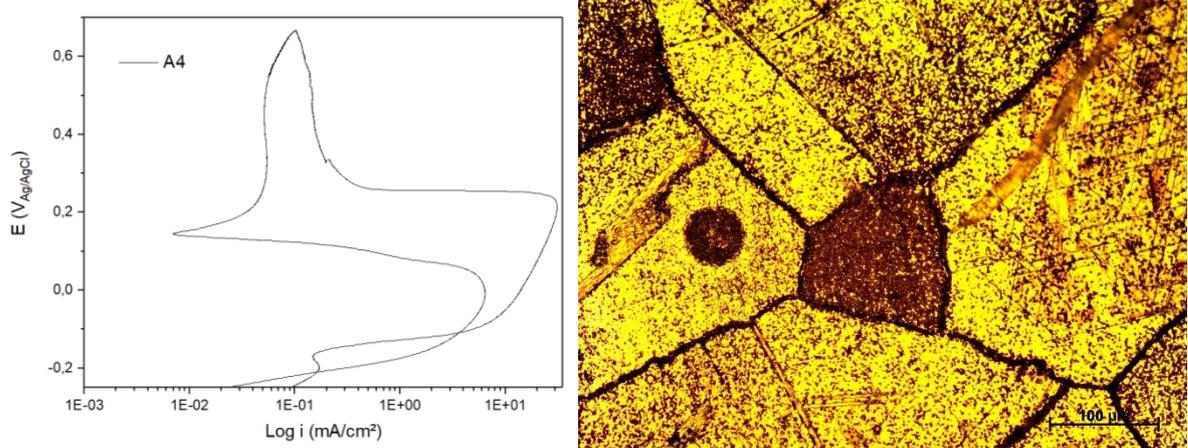
Figura 31 — Amostra A3: curva DL-EPR (esquerda); MO em campo escuro - aumento de 100x (direita).



Fonte: Autoria Própria

Com o menor grau de sensitização, a amostra A4 se mostrou bastante semelhante a A1. O ataque se concentrou nos contornos de grão, muito embora sua superfície como um todo tenha sido atacada. Os pontos pretos aqui observados são, na realidade, regiões de destacamento da fase  $\gamma'$  que estava dispersa sobre a matriz austenítica.

Figura 32 — Amostra A4: curva DL-EPR (esquerda); MO - aumento de 200x (direita).

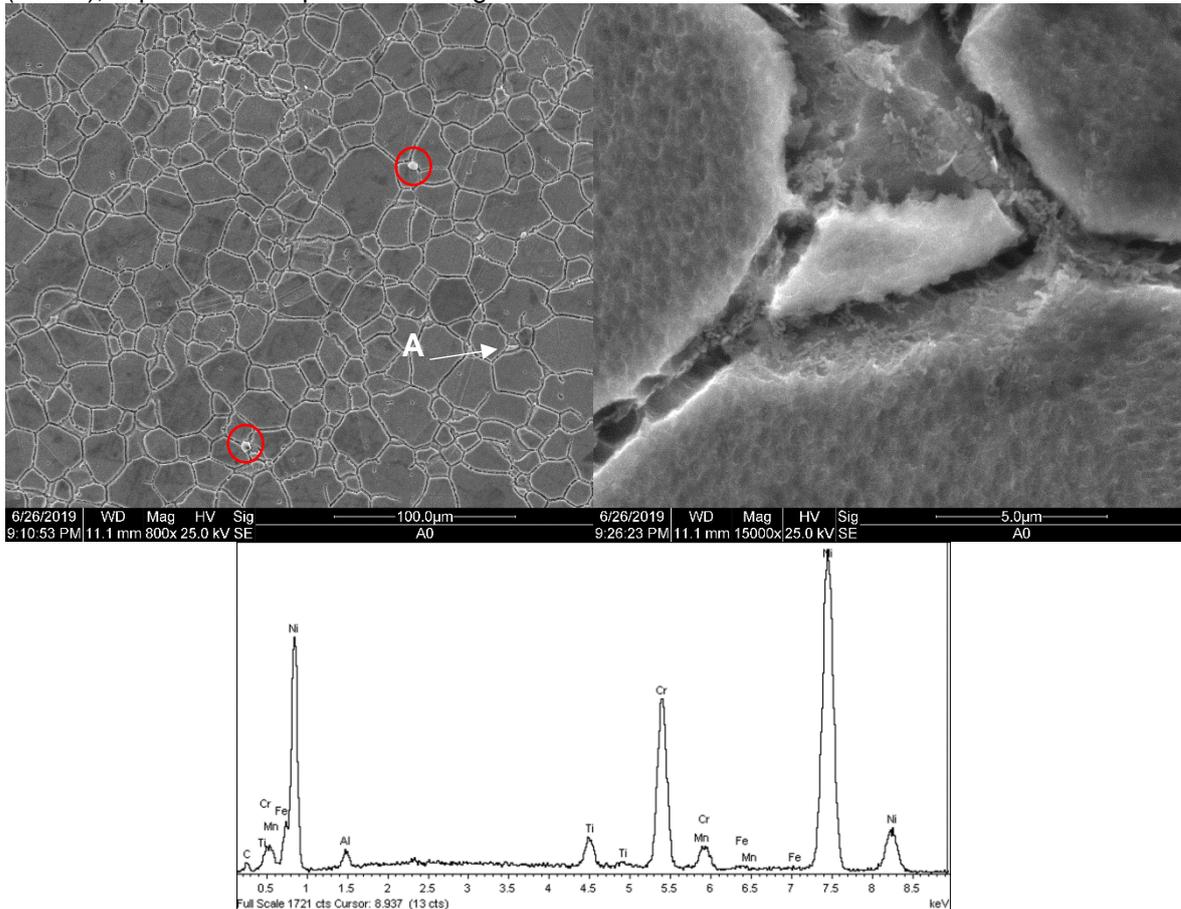


Fonte: Autoria Própria

#### 6.4 Análise das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Qualitativa

As fotomicrografias realizadas das amostras após o ensaio de DL-EPR e o espectro obtido da microanálise são apresentadas das Figuras 33 a 37.

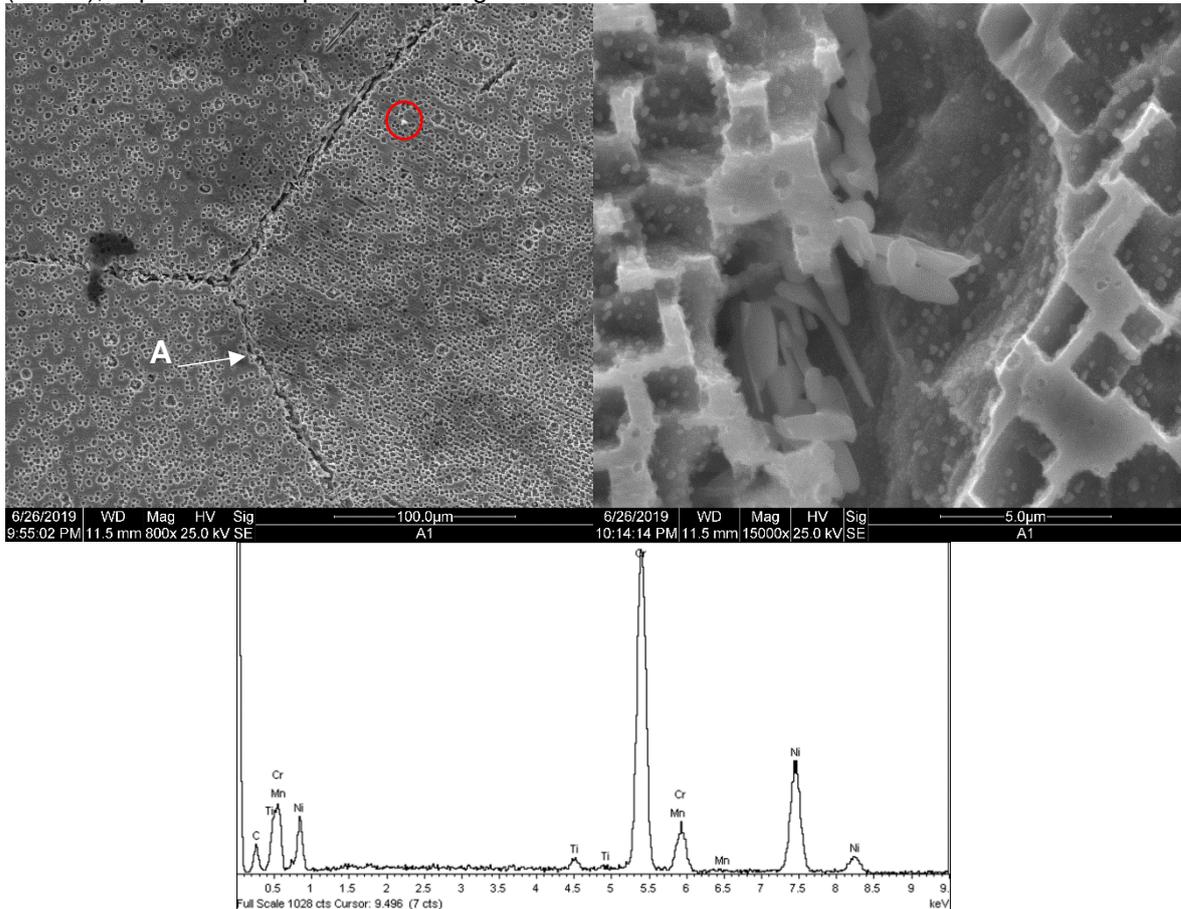
Figura 33 — Imagens obtida por MEV da amostra A0 (esquerda); Região A ampliada em 15 000x (direita); espectro obtido por EDS da região A.



Fonte: Autoria Própria

Por meio das imagens obtidas por MEV da amostra A0, observa-se uma microestrutura refinada, com os contornos de grão em destaque pelo ensaio de DL-EPR. Nas regiões em vermelho é possível observar TiC globulares, enquanto que na região ampliada, o espectro obtido de EDS mostra grandes quantidades de Ni e Cr e baixos teores de Ti e Al, coerentes com a composição química esperado para uma Nimonic 80A.

Figura 34 — Imagens obtidas por MEV da amostra A1 (esquerda); Região A ampliada em 15 000x (direita); espectro obtido por EDS da região A.

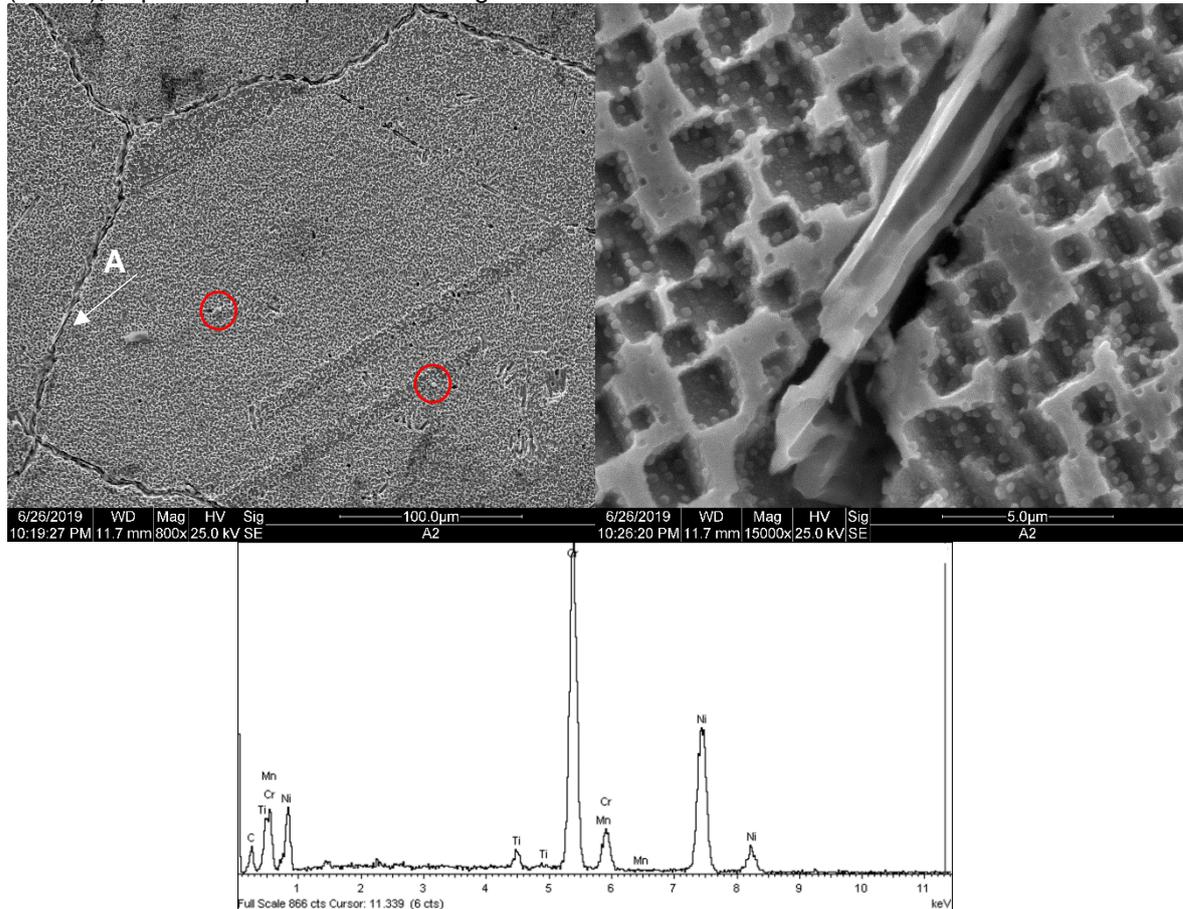


Fonte: Autoria Própria

Na amostra A1, o contorno de grão fica mais aparente, podendo ser observado estruturas aciculares em seu interior. Nas proximidades dos contornos de grãos, aparecem as depreciações de formato cúbico, como um destacamento de partículas daquele espaço. Este ocorre em todas amostras tratadas e, possivelmente foi causado pela dissolução seletiva durante o ensaio de DL-EPR, semelhante aos aços inoxidáveis duplex, mas em vez das fases  $\gamma$  e  $\alpha$ , foram dissolvidas a fase  $\gamma'$  e os carbonetos precipitados nos contornos de grão.

A presença de partículas ainda menores no interior destas depreciações, também em formato cúbico, indica o efeito de tratamento intermediário de estabilização na precipitação de  $\gamma'$ , já que, para superligas Nimonic 80A, o tratamento em duas etapas é realizado para produção de precipitados finos e regulares de  $\gamma'$ , geralmente no formato esférico, com carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão (VOORT; LUCAS; MANILOVA, 2004).

Figura 35 — Imagens obtidas por MEV da amostra A2 (esquerda); Região A ampliada em 15 000x (direita); espectro obtido por EDS da região A.



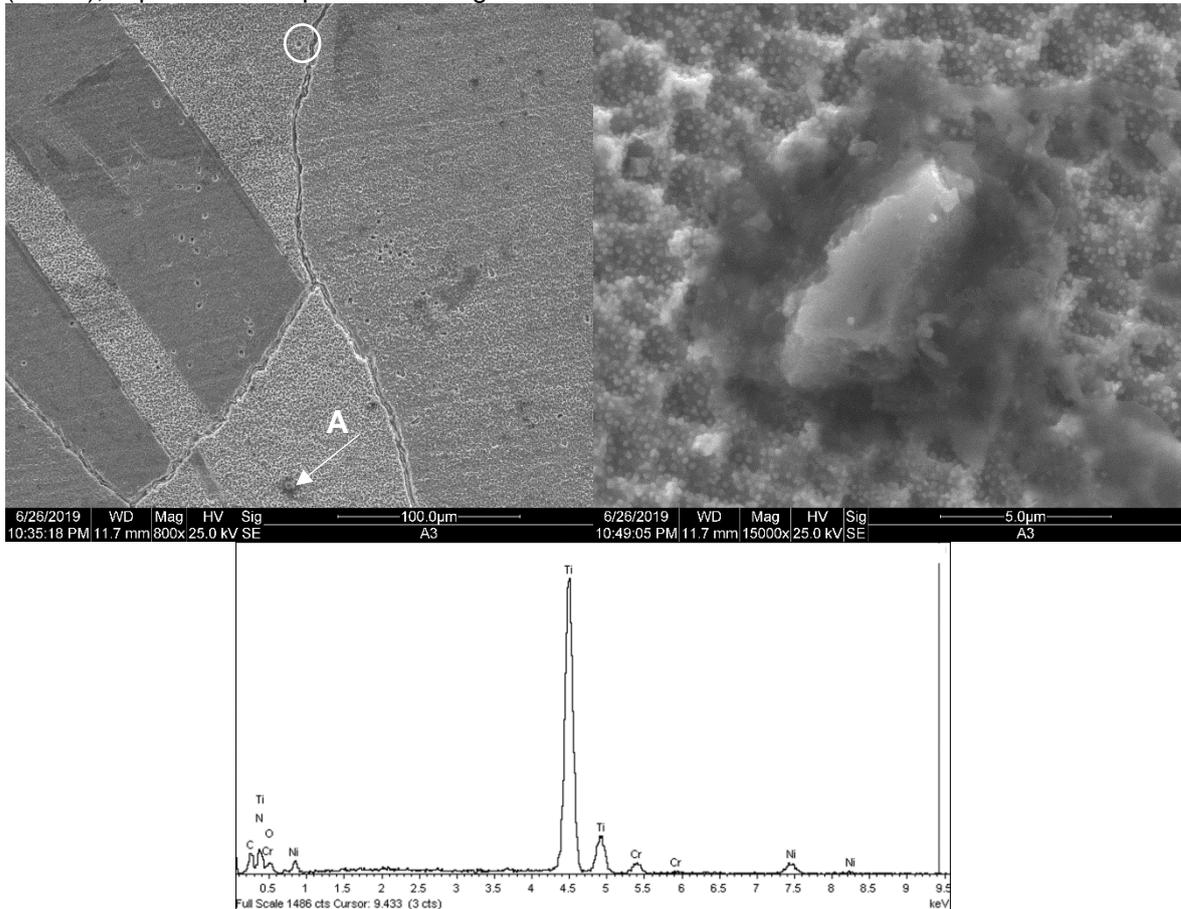
Fonte: Autoria Própria

Contudo, existe a possibilidade de formação de uma morfologia cuboidal, como demonstrado por Voort e James (1985), para uma Nimonic 80 solubilizada por 1 h a 1205 °C e envelhecida por 16 h a 900 °C. Entretanto, uma quantidade massiva de  $M_7C_3$  pode acontecer quando a liga é aquecida acima de 1000°C, este precipita nos contornos de grão em formato de blocos, impossibilitando a precipitação de  $M_{23}C_6$  durante o envelhecimento.

Na amostra A2 é possível um carboneto de formato alongado no contorno de grão. O espectro de EDS confirma a excesso de Cr na estrutura, mas como a estrutura presente nos contornos de grão foi removida pelo ensaio de DL-EPR, é difícil afirmar se trata de um  $M_{23}C_6$  ou  $M_7C_3$ .

Os possíveis TiC observados nas micrografias apresentam um formato irregular, precipitando geralmente na superfície em forma de glóbulos. Na fotomicrografia da amostra A3, além do TiC, é possível ver circulado em branco um pite no interior do grão.

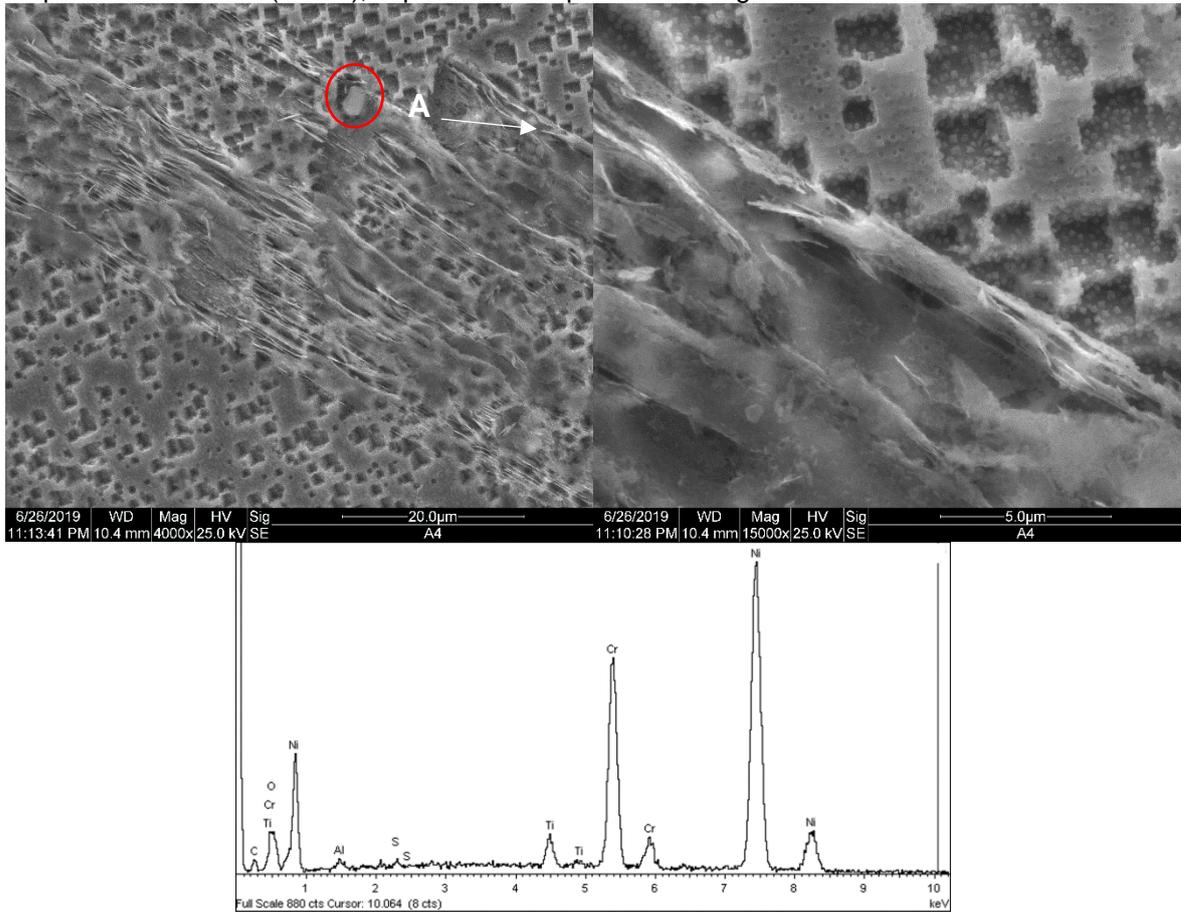
Figura 36— Imagens obtidas por MEV da amostra A3 (esquerda); Região A ampliada em 15 000x (direita); espectro obtido por EDS da região A.



Fonte: Autoria Própria

Por fim, a amostra A4 apresenta o mesmo comportamento que as demais, com possível presença de TiC sobre a superfície e carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  ou  $M_7C_3$  nos contornos de grão. Contudo, outra estrutura pode ser observada de forma intragranular, com o perfil de lamelas. Sua composição apresenta teores elevados de Cr, mas por estar sob a matriz austenítica, dificulta a identificação do tipo de carboneto formado.

Figura 37 — Imagens obtidas por MEV da amostra A4 (aumento de 4000x - esquerda); Região A ampliada em 15 000x (direita); espectro obtido por EDS da região A.



Fonte: Autoria Própria

## 7 CONCLUSÃO

A partir da de curva de polarização anódica, ensaio para determinação da CPT e da metodologia por DL-EPR realizadas na superliga Nimonic 80A para avaliação da resistência à corrosão localizada, é possível concluir:

1. Os tratamentos térmicos realizados foram efetivos no aumento da resistência à corrosão localizada, como demonstrou o DL-EPR.
2. A técnica de curva de polarização potenciodinâmica, apesar de ser facilmente replicada, não foi capaz de produzir resultados como aqueles obtidos para aços inoxidáveis.
3. O ensaio para determinação da CPT, baseado na norma ASTM G150, não foi realizada, visto que o potencial indicado para aços inoxidáveis, não se adequava para superliga Nimonic 80A.
4. A concentração de  $\text{Cl}^-$  afeta os valores de  $E_{\text{corr}}$  e  $E_{\text{pite}}$ , assim como a concentração de KSCN influenciou na obtenção de bons resultados no DL-EPR.
5. Por meio do MEV/EDS, verificou-se a formação de  $\gamma'$  em tamanhos diferentes e observou-se a precipitação de carbonetos possivelmente dos tipos  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$  e MC.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, como sugestões para dar continuidade ao estudo da resistência a corrosão das ligas Nimonic 80A, tem-se:

1. Avaliar o efeito do tipo do tratamento de estabilização na morfologia da fase  $\gamma'$  e dos carbonetos formados em função do tempo de tratamento e tipo de resfriamento.
2. Realizar modificações nos ensaios de curva de polarização anódica e para determinação da CPT para avaliação de superligas de Ni.
3. Investigar a influência da concentração dos reagentes no ensaio de DL-EPR e a sua interação com as fases endurecedoras.

## REFERÊNCIAS

- ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN, L.; REED-HILL, R. E. **Physical Metallurgy Principles**. 4. ed. Stamford, CT: Cengage Learning, 2009.
- AKASHI, M.; UMEMURA, F.; KAWAMOTO, T. Evaluation of IGSCC Susceptibility of Austenitic Stainless Steels Using Electrochemical Reactivation Method. **Corrosion Engineering**, v. 29, n. 4, p. 163 – 169, 1980.
- ALANO, J. H. **Efeito da precipitação de fase secundária na resistência à corrosão da superliga UNS N26455**. 2013. 128 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM G61**: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys, 2003.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM G108**: Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steel, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM G150**: Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels and Related Alloys, 2018.
- DEANTONIO, D. A. et al. **Heat Treating of Superalloys**, Heat Treating, Vol 4, ASM Handbook, ASM International, 1991, p. 1757 – 1813.
- DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S. J. **Superalloys: A Technical Guide**. 2. ed. Materials Park, OH: ASM International, 2002.
- ERNST, P.; NEWMAN R.C. Explanation of the effect of high chloride concentration on the critical pitting temperature of stainless steel. **Corrosion Science**, v. 49, p. 3705 – 3715, 2007.
- EZUGWU, E.O.; WANG, Z. M.; MACHADO, A. R. The machinability of nickel-based alloys: a review. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 86, p. 1–16, 1999.
- GENTI, V. **Corrosão**. 6 ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2011.
- HIGA, S. M. **Avaliação da corrosão intergranular de aços inoxidáveis por meio de normas e de ensaios eletroquímicos em altos potenciais**. 2011. 72 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2011.
- JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. **Corrosão - Fundamentos, Monitoração e Controle**. Rio de Janeiro, RJ: Ciência Moderna, 2008.
- JENA, A. K.; CHATURVEDI, M. C. The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 10, p. 3121 – 3139, 1984.

KALPAKJIAN, S.; SCHMID, S. R. **Manufacturing Engineering and Technology**. 7. ed. New Jersey: Pearson, 2014.

KAPPES, M. A. et al. Optimization of the Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Method for Detecting Sensitization of Nickel Alloy 690. **Corrosion**, v. 74, n. 2, p. 210 - 224, 2018.

KLAPPER, H. S.; REBAK, R. B. Assessing the Pitting Corrosion Resistance of Oilfield Nickel Alloys at Elevated Temperatures by Electrochemical Methods. **Corrosion**, v. 73, n. 6, p. 666 – 673, 2017.

KULKA M.; MAKUCH, N.; MIKOŁAJCZA, D. Corrosion Behavior of Hard Boride Layer Produced on Nimonic 80A-Alloy by Gas Boriding. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 70, n. 10, p. 2509 –2527, 2017

KWON, H.-S. et al. Predicting Susceptibility of Alloy 600 to Intergranular Stress Corrosion Cracking Using a Modified Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Test. **Corrosion**, v. 51, n. 6, p. 441 – 449, 1995.

LEAL, P. H. M. **Análise crítica da técnica de reativação eletroquímica potenciocinética em duplo loop (DL-EPR) aplicada a aços inoxidáveis duplex: limitações e potencialidades**. 2013. 80 f. Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Rio de Janeiro , RJ, 2013.

LYNES, B., **Cataloging the Degree of Sensitization via Electrochemical Reactivation for Studying the Corrosion Behavior of Inconel 718, Austenitic, and Duplex Stainless Steels**. Williams Honors College, Honors Research Projects. 2019.

MANKINS W.L.; LAMB S., **Nickel and Nickel Alloys**, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, Vol 2, ASM Handbook, ASM International, 1990.

MANSFELD, F. **Electrochemical Methods of Corrosion Testing**, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, p 446 – 462, 2003

MATIAS, J. V. S.; TAVARES, S. S. M.; PARDAL, J. M. Análise comparativa da microestrutura e da resistência à corrosão por pites de aços inoxidáveis duplex produzidos por laminação, fundição e metalurgia do pó com prensagem isostática a quente. 8º COBEF - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO. **Anais...**Salvador, BA: 2015.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. New York, NY: Springer, 2010.

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

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **Corrosion costs and preventive strategies in the United States**, United States, 2002.

NUNES, L. DE P. **Fundamentos de Resistência à Corrosão**. Rio de Janeiro, RJ: Interciência, 2007.

PARDO, A. et al. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels - combining effects of Mn and Mo additions. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1796 –1806, 2008.

SABOL, G. P.; STICKLER, R. Microstructure of Nickel-Based Superalloys. **Physica Status Solidi (b)**, v. 35, n. 1, p.11 – 52, 1969.

SANTOS, C. A. L. DOS. As sofisticadas armas do combate à corrosão. **Revista Corrosão & Proteção**, n. 61, p. 8 – 17, mar/abr, 2016.

SCHMIGALLA, S.; HEYN, A. Determination of critical pitting temperatures for Ni-Cr-Mo alloys using electrochemical noise measurements. **Materials and Corrosion**, v. 64, n. 8, p. 700 – 707, 2013.

SCHWEITZER, P. A. **METALLIC MATERIALS - Physics, Mechanical and Corrosion Properties**. New York, NY: Marcel Dekker, 2003.

SILVA, A. L. V. DA C.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

SOLTIS, J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials - Review. **Corrosion Science**, v. 90, p. 5 – 22, 2015.

TSAI, W.,-T. Effect of electrolyte composition on the active-to-passive transition behavior of 2205 duplex stainless steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl solutions. **Corrosion Science**. v. 48, p. 696–708, 2006.

VANDER VOORT, G.F.; LUCAS, G.M.; MANILOVA, E.P.; **Metallography and Microstructures of Heat-Resistant Alloys**, Metallography and Microstructures, Vol 9, ASM Handbook, ASM International, p. 820–859, 2004

VANDER VOORT, G. F.; JAMES, H. M.; **Wrought Heat-Resistant Alloys: Metallographic Techniques and Microstructures**, Metallography and Microstructures, Vol 9, ASM Handbook, ASM International, 1985.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries**, January 2018, Reston, Virginia, 2018.

ZHANG, T. et al. A new criterion to determine the critical pitting temperature (CPT) based on electrochemical noise measurement. **Corrosion Science**, v. 58, p. 202–210, 2012.