



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

URSULA CID PEREIRA

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO DE FASES
INTERMETÁLICAS NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL
SUPERFERRÍTICO

FORTALEZA
2019

URSULA CID PEREIRA

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS
NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERFERRÍTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Degradação de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- P496a Pereira, Ursula Cid.
Avaliação da influência da precipitação de fases intermetálicas na resistência à corrosão do aço inoxidável superferrítico / Ursula Cid Pereira. – 2019.
75 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.
1. Aço Inoxidável Superferrítico. 2. Resistência à corrosão. 3. Tratamentos térmicos. 4. Molibdênio. I.
Título.

CDD 620.11

URSULA CID PEREIRA

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS
NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERFERRÍTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Degradação de materiais.

Aprovada em: 29/08/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Walney Silva Araújo (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Lorena Braga Moura
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

A Deus, aos meus pais, Antonia e Francisco
por todo apoio, cumplicidade e incentivo.
Minha eterna gratidão, amor e respeito.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo cuidado, por segurar minha mão nos momentos difíceis e por todo o seu amor.

Aos meus pais, Antônia e Francisco, por todo amor, cuidado, compreensão e apoio em todas as etapas da minha vida, não medindo esforços para que eu passasse por cada uma delas.

Minha enorme gratidão ao meu orientador Walney Silva Araújo pelo conhecimento, amizade, paciência e confiança no meu trabalho desde a época de iniciação científica.

Agradeço a todos os professores e funcionários que fazem parte do programa de pós-graduação em Engenharia e Ciências de Materiais da UFC. Especialmente ao professor Hamilton Ferreira Gomes de Abreu por aceitar fazer parte da banca examinadora, pelo tempo e importantes contribuições.

À professora Dra. Lorena Braga Moura pelas correções, sugestões e confiança para dar continuidade ao seu trabalho. O meu muito obrigada!

As minhas amigas Mara e Fabi, que mesmo longe nos apoiamos e incentivamos nessa longa caminhada de pesquisa. Obrigada meninas!

Aos meus irmãos Websther, Ulisses e Wrias por apoiarem e vibrarem comigo nas caminhadas e conquistas.

Ao Paulo, pela amizade, companheirismo e incentivo.

Aos amigos do LPC, pelos bons momentos, as confraternizações, as brincadeiras na copa e por compartilharmos também dos maus momentos nos ajudando mutuamente, além do auxílio sempre que necessário.

Aos meus amigos, Vinicius e Raphaella pela amizade e incentivo ao longo desse curso. Com certeza sentirei saudades.

À Camila e ao Simão que me acompanharam e estavam sempre dispostos a fazer mais e melhor pelo trabalho.

Ao Matheus que se dispôs a ajudar e deu o seu melhor para completar esse trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho. Especialmente, ao Flavio Herculano pela disponibilidade em fazer as análises de MEV sempre que solicitado e colaborou na preparação de amostras.

Ao Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem (LPTS), em especial a Raffaella Silva pela disponibilidade na utilização das análises do MEV e microdureza.

À central analítica pelo suporte nas análises do MEV.

À Petrobrás pelo apoio financeiro e pelo investimento em pesquisas.

RESUMO

Os aços superferríticos são caracterizados pelo alto teor de cromo (superior a 25% p) e molibdênio em sua composição. Esses aços foram desenvolvidos inicialmente para uso em trocadores de calor e ambientes marinhos. Entretanto, a alta concentração de elementos de liga nos aços inoxidáveis superferríticos pode afetar a estabilidade microestrutural provocando a precipitação de fases intermetálicas, tais como: sigma (σ), chi (χ) e alfa linha (α'). Para entender como a precipitação das fases intermetálicas influencia na resistência à corrosão dos aços superferríticos, foram desenvolvidas ligas experimentais desses aços: Fe-25%Cr-XMo-YNi (X= 5 e 7%; Y = 2 e 4%). Tratamentos térmico de 15 min, 1h, 10h e 100 horas nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900°C foram realizados e comparado o resultado com as amostras apenas solubilizadas. Foram realizadas caracterização microestrutural das amostras e análise dos precipitados por meio de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por espectrometria de energia dispersiva. Para avaliar a resistência à corrosão foram utilizadas as técnicas de monitoramento de potencial de circuito aberto, polarização linear cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica, cronoamperometria e temperatura crítica de pite. Uma solução de 3,5% NaCl foi utilizada como eletrólito e todos os ensaios foram realizados em triplicata. Adicionalmente, as variações nas propriedades mecânicas causadas pela precipitação de fases intermetálicas, foram investigadas por meio de medidas de microdureza Vickers. Resultados mostraram que a liga 7Mo4Ni apresentou melhor desempenho na resistência à corrosão das amostras tratadas em 100 horas e para as amostras tratadas em 15 min, 1 h e 10 horas a liga 7Mo2Ni apresentou o melhor desempenho na resistência à corrosão.

Palavras-chave: Aço Inoxidável Superferrítico, resistência à corrosão, tratamentos térmicos, molibdênio

ABSTRACT

Superferritic steels are characterized by high chromium content (exceeding 25 wt%) and also have molybdenum in their composition. Meantime, superferritic stainless steels were developed for use in heat exchangers and marine environments. The high concentration of alloying elements in the superferritic stainless steels can affect the microstructural stability causing the precipitation of intermetallic phases, such as sigma (σ), chi (χ) and alpha line (α'). In order to understand how the precipitation of intermetallic phases influences in the corrosion resistance of superferritic steels, thus experimental alloys have been developed: Fe-25% Cr-XMo-YNi (X = 5 and 7%, Y = 2 and 4%). Heat treatments for 15 min, 1 h, 10 h, and 100 h at temperatures of 600°C, 700°C, 800°C and 900°C were performed and the results obtained were compared with the solubilized samples. Microstructural characterization of the samples and analysis of the precipitates were attained by optical microscopy and scanning electron microscopy equipped with energy dispersive spectrometry. The corrosion resistance was evaluated by linear cyclic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, chronoamperometry and critical pitting temperature techniques. The solution of 3.5% NaCl was used as electrolyte and tests were realized in triplicate. Results showed that the 7Mo4Ni alloy presented better performance in corrosion resistance compared to other samples treated at the same time (100 h) and samples treated with 15 min, 1 h and 10 h the 7Mo2Ni alloy presented better performance in corrosion resistance.

Keywords: Superferritic stainless steel, corrosion resistance, thermic treatments, molybdenum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ligações composicionais e de propriedade para aços inoxidáveis.....	22
Figura 2 - Diagrama de Schaeffler. Efeito dos elementos de liga na estrutura de aços inoxidáveis Cr-Ni.....	25
Figura 3 - Microscopia óptica do aço inoxidável superferrítico (28Cr4Ni2Mo) envelhecido por 60h na temperatura de: a) 600°C; b) 700°C; c) 800°C e d) 900°C	26
Figura 4 - Diagrama TTT para o início da precipitação de fase sigma no aço inoxidável dúplex (DIN 1.4462) e no aço inoxidável superferrítico (DIN 1.4575).	27
Figura 5 - Coexistência das fases χ e σ para uma amostra tratada termicamente a 750°C durante 2 horas. Imagem obtida por MET.....	28
Figura 6 - Corrosão localizada em válvula de pressão em aço inoxidável AISI 316.....	29
Figura 7 - (a) Amostra solubilizada. Amostras envelhecidas a 850 °C durante: (b) 10 min, (c) 30 min e (d) 100 h. Imagem obtida por MEV após o ensaio de polarização cíclica.	30
Figura 8 - Curva de polarização cíclica com histerese negativa.	31
Figura 9 - Curva de polarização cíclica com histerese positiva.	32
Figura 10 - Representação do diagrama de Nyquist.....	33
Figura 11 - Fluxograma do método experimental.	35
Figura 12 - Micrografias das amostras de aço 5Mo4Ni tratadas em a) 800°C e b) 900°C por 100 horas.....	40
Figura 13 - Micrografias das amostras de aço 7Mo2Ni tratadas em a) 800°C e b) 900°C por 100 horas.....	40
Figura 14 - Micrografias das amostras de aço 7Mo4Ni tratadas em a) 800°C e b) 900°C por 100 horas.....	40
Figura 15 - Imagens SE na condição solubilizada do AISF com aumento de 1000x (a) 5Mo4Ni (b)7Mo2Ni e (c) 7Mo4Ni.	41
Figura 16 - Análise MEV/EDS da liga 5Mo4Ni tratada com 800°C durante 100 h.....	42
Figura 17 - Análise MEV/EDS da liga 7Mo2Ni tratada com 800°C durante 100 h.....	43
Figura 18 - Análise MEV/EDS da liga 7Mo4Ni tratada com 800°C durante 100 h.....	44
Figura 19 - Relação microdureza e tempo de envelhecimento para a liga 5Mo4Ni	47
Figura 20 - Relação microdureza e tempo de envelhecimento para a liga 7Mo2Ni	47
Figura 21 - Relação microdureza e tempo de envelhecimento para a liga 7Mo4Ni	48

Figura 22 - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para o aço a) 5Mo4Ni, b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni nas diferentes condições de tratamento térmico em meio contendo 3,5% NaCl.....	50
Figura 23 - Micrografias eletrônicas de varredura mostrando a morfologia dos pites formados após os testes de polarização anódica em meio contendo 3,5% de NaCl na superfície das amostras solubilizadas a) 5Mo4Ni, b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni (1000x).	53
Figura 24 - Micrografias eletrônicas de varredura mostrando a morfologia dos pites formados após os testes de polarização anódica em meio contendo 3,5% de NaCl na superfície das amostras envelhecidas a 800 e 900 °C por 10h a) 5Mo4Ni, b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni (1000x)	54
Figura 25 - Micrografias eletrônicas de varredura mostrando a morfologia dos pites formados após os testes de polarização anódica em meio contendo 3,5% de NaCl na superfície das amostras envelhecidas a 800 e 900 °C por 100h a) 5Mo4Ni, b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni (1000x).	55
Figura 26 - Medidas de cronoamperometria para as ligas 5Mo4Ni [a) 800°C e b) 900°C], 7Mo2Ni [c) 800°C e d) 900°C] e 7Mo4Ni [e) 800°C e f) 900°C] nas diferentes condições de tratamento térmico em meio contendo 3,5% NaCl.....	57
Figura 27 - Micrografias ótica após as medidas de cronoamperometria em meio contendo 3,5% NaCl com 100 horas de tratamento das amostras. Amostras envelhecidas a 800°C: (a) 5Mo4Ni (b) 7Mo4Ni e amostras 7Mo2Ni envelhecidas a: (c)900°C e (d)800°C.	58
Figura 28 - Diagramas de nyquist representativa do ensaio espectroscopia de impedância eletroquímica para as ligas 5Mo4Ni [a) 800°C e b) 900°C], 7Mo2Ni [c) 800°C e d) 900°C] e 7Mo4Ni [e) 800°C e f) 900°C] nas diferentes condições de tratamento térmico em meio contendo 3,5% de NaCl.....	59
Figura 29 - Módulo da impedância para as ligas 5Mo4Ni, 7Mo2Ni e 7Mo4Ni com 100 horas de tratamento em diferentes temperaturas em meio contendo NaCl 3,5%.....	61
Figura 30 - Módulo da impedância para as ligas 5Mo4Ni, 7Mo2Ni e 7Mo4Ni com 800°C de temperatura em diferentes tempos de tratamento em meio contendo NaCl 3,5%. 61	
Figura 31 - Módulo da impedância para as ligas 5Mo4Ni, 7Mo2Ni e 7Mo4Ni com 900°C de temperatura em diferentes tempos de tratamento em meio contendo NaCl 3,5%. 62	
Figura 32 - Curvas de densidade de corrente versus Temperatura obtidas nos testes de CPT para as ligas 5Mo4Ni [a) 800°C e b) 900°C], 7Mo2Ni [c) 800°C e d) 900°C] e 7Mo4Ni	

[e) 800°C e f) 900°C] nas diferentes condições de tratamento térmico em meio contendo 3,5% de NaCl. 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomenclatura e composição química das ligas experimentais.....	34
Tabela 2 - Temperaturas e tempos de solubilização.	34
Tabela 3 - Microdurezas para as amostras das ligas 5Mo4Ni, 7Mo2Ni e 7Mo4Ni nas condições solubilizadas	44
Tabela 4 - Microdurezas para as amostras da liga 5Mo4Ni nas diferentes condições de tratamento térmico	45
Tabela 5 - Microdurezas para as amostras da liga 7Mo2Ni nas diferentes condições de tratamento térmico	46
Tabela 6 - Microdurezas para as amostras da liga 7Mo2Ni nas diferentes condições de tratamento térmico	46
Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos calculados a partir das curvas de polarização cíclica para as ligas solubilizadas.....	51
Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos calculados a partir das curvas de polarização cíclica para o liga 5Mo4Ni com tratamento térmico de 900°C e 800°C	51
Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos calculados a partir das curvas de polarização cíclica para o aço 7Mo2Ni com tratamento térmico de 900°C e 800°C.....	52
Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos calculados a partir das curvas de polarização cíclica para o aço 7Mo4Ni com tratamento térmico de 900°C e 800°C.....	52
Tabela 11 - Valores de CPT das ligas 5Mo4Ni em diferentes envelhecimentos obtidos pelo método potencioestático em 1,0 mol/L NaCl.	64
Tabela 12 - Valores de CPT das ligas 7Mo2Ni em diferentes envelhecimentos obtidos pelo método potencioestático em 1,0 mol/L NaCl.	64
Tabela 13 - Valores de CPT das ligas 7Mo4Ni em diferentes envelhecimentos obtidos pelo método potencioestático em 1,0 mol/L NaCl.	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AID	Aços inoxidáveis duplex
AISF	Aços inoxidáveis superferrítico
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
AOD	<i>Argon-Oxygen Descarburization</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CPT.	<i>Critical pitting temperature</i>
Eb	Potencial de Quebra
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i>
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
Epp	Potencial de Passivação Primária
HV	Dureza Vickers
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica
Thermo-Calc ®	Programa computacional de Cálculo Termodinâmico
VOD	<i>Vacuum-Oxygen Descarburization</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Fase ferrita
γ	Fase austenita
σ	Fase sigma
χ	Fase chi
π	Fase pi
γ_2	Austenita secundária
α'	Fase alfa linha
μ	Fase mu

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	20
2.1	Objetivo geral.....	20
2.2	Objetivos específicos.....	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	Aços inoxidáveis superferríticos.....	21
3.1.1	<i>Propriedades e aplicações.....</i>	<i>21</i>
3.1.2	<i>Influência dos elementos de liga.....</i>	<i>23</i>
3.1.3	<i>Fases deletérias.....</i>	<i>25</i>
3.2	Corrosão	28
3.2.1	<i>Corrosão em aço inoxidável.....</i>	<i>29</i>
3.3	Técnicas Eletroquímicas.....	30
3.3.1	<i>Potencial de Circuito Aberto (OCP – Open Circuit Potential).....</i>	<i>31</i>
3.3.2	<i>Polarização Linear Cíclica.....</i>	<i>31</i>
3.3.3	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....</i>	<i>32</i>
3.3.4	<i>Temperatura Crítica de Pite (CPT).....</i>	<i>33</i>
4	MATERIAIS E MÉTODO EXPERIMENTAL.....	34
4.1	Materiais	34
4.2	Metodologia.....	34
4.3	Tratamento Térmico.....	35
4.4	Caracterização Microestrutural.....	36
4.5	Ensaio Eletroquímico	36
4.5.1	<i>Polarização potenciodinâmica cíclica.....</i>	<i>37</i>
4.5.2	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....</i>	<i>37</i>
4.5.3	<i>Ensaio de Cronoamperometria.....</i>	<i>37</i>
4.5.4	<i>Temperatura Crítica de Pite (CPT).....</i>	<i>38</i>
4.6	Ensaio de Microdureza.....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1	Caracterização microestrutural	39
5.1.1	<i>Microscopia Ótica (MO).....</i>	<i>39</i>
5.1.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</i>	<i>41</i>
5.2	Ensaio de microdureza	44

5.3	Ensaio de polarização cíclica	48
5.4	Ensaio de Cronoamperometria.....	55
5.5	Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	58
5.6	Temperatura Crítica de Pite (CPT)	62
6	CONCLUSÕES.....	66
	REFERÊNCIAS.....	68
	APÊNDICE A - ANÁLISE SUPERFICIAL POR MO APÓS O ENSAIO DE CPT DAS AMOSTRAS DE AÇO 5MO4NI NA CONDIÇÃO (A) SOLUBILIZADA E ENVELHECIDAS POR 15 MIN A (B) 800°C (C) 900°C, 1H A 800°C(D) (E)900°C E 10H A (F) 800°C (G) 900°C (20X).....	73
	APÊNDICE B - ANÁLISE SUPERFICIAL POR MO APÓS O ENSAIO DE CPT DAS AMOSTRAS DE AÇO 7MO2NI NA CONDIÇÃO (A) SOLUBILIZADA E ENVELHECIDAS POR 15 MIN A (B) 800°C (C) 900°C, 1H A (D)800°C (E)900°C E 10H A (E) 800°C (F) 900°C (20X).	74
	APÊNDICE C - ANÁLISE SUPERFICIAL POR MO APÓS O ENSAIO DE CPT DAS AMOSTRAS DE AÇO 7MO4NI NA CONDIÇÃO (A) SOLUBILIZADA E ENVELHECIDAS POR 15 MIN A (B) 800°C (C) 900°C, 1H A 800°C (D) 900°C E 10H A (E) 800°C (F) 900°C.....	75

1 INTRODUÇÃO

Para a indústria, a corrosão é um grande desafio ao longo dos anos, por isso foi aumentado o investimento na pesquisa de novos materiais cada vez mais resistentes para suprir a grande demanda das novas tecnologias.

Entre os materiais metálicos, o aço é o que tem maior importância devido a sua alta utilização na construção de bens duráveis. A corrosão deste material tem um alto impacto econômico, por causa do seu uso em muitas indústrias, sendo afetado desde a força, aparência e resistência à corrosão da superfície metálica, deste modo, ligas experimentais são frequentemente investigadas a fim de melhorar o desempenho do material (ZOLIN, 2011; FAYYAD et al., 2016).

Pesquisas em aços inoxidáveis ferríticos foram realizadas durante mais de 10 anos por pesquisadores do Laboratório de Caracterização dos Materiais (LACAM), na Universidade Federal do Ceará (UFC). Essas pesquisas foram conduzidas inicialmente para a adequação metalúrgica das refinarias de petróleo brasileiras, com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão naftênica e evitar trincas nos revestimentos internos das torres de destilação (MOURA, 2015).

Na primeira etapa das pesquisas foi proposta a substituição do aço inoxidável austenítico 316L, utilizado como revestimento das torres de destilação, por um aço inoxidável ferrítico AISI 444, comercial e com adição de Mo. Os pesquisadores compararam o desempenho dos aços AISI 444 e AISI 316L, a viabilidade da substituição foi comprovada pela compatibilidade da dilatação térmica e menor custo do aço ferrítico, mas a resistência a corrosão naftênica precisava ser melhorada com maior adição de Mo (SOUZA, 2004) (GUIMARÃES, 2004) (COSTA *et al.*, 2006) (ABREU *et al.*, 2006) (SILVA *et al.*, 2008).

Para a segunda fase das pesquisas modificou-se a composição do aço AISI 444 com a variação dos teores de Cr e Mo, ligas de aço ferrítico experimental (FeCrMo) foram fundidas, com teor de Cr variando de 9% a 18% e teor de Mo variando de 5% a 9%, acima do aplicado comercialmente. As ligas experimentais apresentaram melhor resistência à corrosão para adições de no máximo 7% Mo, mas apresentaram redução na tenacidade, crescimento de grão e precipitação de fases intermetálicas (REIS, 2007) (MOURA, 2010) (GUIMARÃES, 2011) (HERCULANO, 2011).

Com a proposta de melhorar o desempenho dos aços inoxidáveis ferríticos para o emprego na indústria do petróleo e em aplicações marinhas, foram fundidas ligas experimentais de aços inoxidáveis ferrítico, terceira etapa da pesquisa. O teor de cromo (Cr) de 25% em massa,

teor de molibdênio (Mo) acima do aplicado comercialmente (entre 5 e 7 %) e adição de níquel (Ni) (entre 2 e 4%). Com essa composição esses aços inoxidáveis ferríticos são classificados como aços inoxidáveis superferríticos ou aços inoxidáveis ferríticos de alto desempenho (AISF). A combinação de alto cromo com alto molibdênio e baixo carbono, permitiu a adição de níquel, sem que ocorresse a desestabilização da ferrita. Um exemplo típico de aço inoxidável superferrítico é a composição especificada pela norma alemã para o aço DIN X 1 CrNiMoNb 28 4 2 (DIN W. Nr. 1.4575). Suas maiores aplicações ocorrem nas indústrias químicas, petroquímica, papel e celulose e em instalações de dessalinização (D. HENRIET, 1993).

Os AISF são amplamente utilizados em aplicações nas quais à corrosão induzida por cloreto, fissura e corrosão sob tensão estão presentes. Apresentam menor custo de fabricação, quando comparados aos aços inoxidáveis superaustenítico (MOURA *et al.*, 2018). Elementos como Cr, Mo e N melhoram a resistência à corrosão por pites na presença de cloretos (JANIKOWSKI e BLESSMAN, 2008) (NEGREIROS *et al.*, 2008) (GOMES DA SILVA *et al.*, 2015). O principal efeito do níquel é aumentar a tenacidade, além de ter uma influência positiva na resistência à corrosão sob condições redutoras e por pite e em frestas (ANDRADE *et al.*, 2008). Segundo SEDRIKS, 1996, o Ni pode reduzir a densidade de corrente crítica e elevar o potencial de pite nos aços inoxidáveis em meio contendo ácido clorídrico.

Por constituírem sistemas termodinamicamente metaestáveis no estado solubilizado, os AISF são passíveis de mudanças microestruturais quando submetidos à exposição ao calor. Dessa forma, o desempenho dessas ligas pode ser severamente afetado quando utilizadas na faixa de temperatura entre 315 e 900°C. A tendência de se alcançar uma condição termodinamicamente estável nesses aços, significa a precipitação de fases intermetálicas e/ou carbonetos ricos em cromo e molibdênio que prejudicam seriamente as propriedades termomecânicas e de resistência à corrosão do material (MOURA, 2015).

O bom desempenho no desenvolvimento de aços inoxidáveis depende de um equilíbrio entre a composição química, processamento e tipo de aplicação. A elevação do teor de elementos de liga no aço, provoca instabilidade microestrutural e aumenta a precipitação de fases intermetálicas indesejáveis, como a fase α' , fase σ , fase χ , que promovem a elevação da dureza, redução da tenacidade e da resistência à corrosão.

O principal interesse deste trabalho foi analisar a influência do tempo de tratamento térmico com a variação da composição química e avaliar seus efeitos na resistência à corrosão das ligas AISF. O comportamento eletroquímico das ligas foi avaliado por meio das técnicas de polarização potenciodinâmica cíclica, temperatura crítica de pite, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica em meio contendo NaCl. O efeito do

envelhecimento nas propriedades das ligas investigadas foi analisado utilizando uma amostra na condição solubilizada como referência. A caracterização microestrutural foi realizada por meio de microscopia ótica, eletrônica de varredura. Por fim, o estudo das propriedades mecânicas foi feito por medidas de dureza.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliação da influência dos elementos de liga, molibdênio e níquel, e de tratamentos térmicos na resistência à corrosão em ligas experimentais FeCrMoNi.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito do tratamento isotérmico na faixa de temperatura entre 600 a 900°C nas propriedades de resistência à corrosão e mecânicas das ligas estudadas.
- Analisar a microdureza dos materiais.
- Caracterizar a microestrutura do material por microscopia ótica e eletrônica de varredura;
- Analisar a resistência à corrosão por meio de técnicas eletroquímicas como monitoramento de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Investigar a evolução da densidade de corrente em função do tempo, a partir da técnica de cronoamperometria;
- Determinar a temperatura crítica de pite, conforme normas ASTM G150-18, nas diferentes condições de tratamento térmico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços inoxidáveis superferríticos

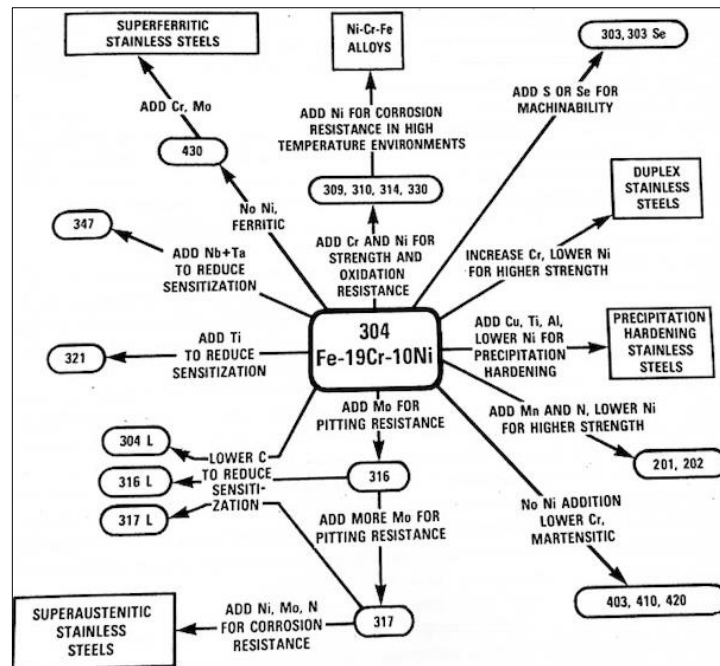
3.1.1 *Propriedades e aplicações*

Essas ligas são baseadas principalmente em ferro e cromo e compartilham uma estrutura cristalina cúbico de corpo centrada (CCC). Esta estrutura é responsável por ter propriedades distintamente diferentes aos aços inoxidáveis austeníticos. Comparados aos aços inoxidáveis austeníticos, eles são resistentes à corrosão sob tensão induzida por cloreto, mas geralmente mostram uma menor resistência à corrosão geral. (CORTIE, 2016)

A Figura 1 mostra que a partir da liga Fe-19Cr-10Ni, aço inoxidável austenítico 304, adicionando ou retirando elementos de liga é obtido os tipos de aço inoxidáveis, como por exemplo o aço inoxidável ferrítico é conseguido com a elevação dos níveis de Cromo (Cr) acima de 25% do percentual em massa e adição de molibdênio (Mo). Estudos têm sido publicados de que a adição de Mo aumenta a estabilidade do filme de óxido e melhora a resistência à corrosão localizados em vários ambientes corrosivo (FARADAY DISCUSSIONS, 2015) (NEGREIROS, Y. S. *et al.*, 2008); (HERCULANO, L. F. G., 2011) (GOMES DA SILVA *et al.*, 2015). Combinando o alto teor de cromo com adição de molibdênio e baixo teor de carbono é possível a adição de níquel (Ni), sem que ocorra a desestabilização da ferrita. Para alguns autores, o Ni pode diminuir a densidade de corrente crítica e elevar o potencial de pite dos aços inoxidáveis austeníticos. A suscetibilidade à corrosão sob tensão da liga Fe-Cr-Ni é significativamente dependente do teor de Ni (JANG e KWON, 2006).

Os aços inoxidáveis superferríticos ou aços inoxidáveis ferríticos de alto desempenho, são vastamente utilizados para aplicações em água do mar e em altas temperaturas, por possuírem excelente combinação de resistência à corrosão, especialmente, resistência à corrosão por pite e sob tensão, enquanto mantém um baixo custo de fabricação comparado aos aços inoxidáveis superaustenítico. Essas ligas podem ser empregadas em muitos ambientes corrosivos, por exemplo, em indústrias químicas, refinarias de petróleo, indústrias petroquímicas, indústrias de papel e alimentícias, em trocadores de calor para água do mar e em outras aplicações marinhas (OLUBAMBI *et al.*, 2009) (KOVAK, 2011).

Figura 1 - Ligações composicionais e de propriedade para aços inoxidáveis.



Fonte: SEDRIKS, 1996

O progresso na tecnologia de fusão tornou possível a produção dos aços inoxidáveis superferríticos com baixos teores de carbono (C) e nitrogênio (N) que melhoram a ductilidade, soldabilidade e a resistência à corrosão, permitem a adição de Ni para o aumento da tenacidade mantendo a matriz ferrítica e ainda a adição de elementos estabilizadores como o nióbio (Nb) e o titânio (Ti), formadores de carbonetos e nitretos que atuam no refino de grão (ANDRADE *et al.*, 2008) (DOWLING *et al.*, 1999). As tecnologias disponíveis tornaram possíveis dois níveis de elementos intersticiais distintos, dependendo da técnica empregada. O refinamento por VOD (*Vacuum-Oxygen Decarburization*) produz quantidades de carbono e nitrogênio menores que 250 ppm, enquanto que o processo AOD (“*Argon-Oxygen Decarburization*”) leva a valores maiores, tipicamente menores que 0,07%. Por causa do efeito nocivo da precipitação de nitretos e carbonetos de cromo nas resistências a corrosão e ao impacto, aços feitos em AOD são estabilizados pela adição de titânio e nióbio, que fixam o carbono e nitrogênio na forma de carbonetos e nitretos respectivamente (ANDRADE, 2006).

Entretanto, estudos mostram que uma maior concentração de elementos de liga nos aços inoxidáveis afeta a estabilidade microestrutural resultando na precipitação de fases intermetálicas indesejáveis (α' , σ , μ , e χ) (ANDRADE *et al.*, 2008) (MOURA *et al.*, 2012) (MOURA *et al.*, 2018) (H.-H. LU *et al.*, 2019). Além da precipitação de fases deletérias, os aços inoxidáveis superferríticos são suscetíveis a precipitação de austenita durante tratamento

térmico na faixa de temperatura de 500 a 950°C, dependendo da concentração de níquel (ANDRADE *et al.*, 2008) (NG *et al.*, 2006).

3.1.2 *Influência dos elementos de liga*

Os efeitos dos elementos de liga nos aços e ligas especiais envolvem não apenas alterações nas fases ou constituintes presentes em equilíbrio, mas também na maneira e velocidade com que essas fases se formam. A presença de elementos de liga pode, além disso, alterar as próprias características das fases presentes. (COSTA E SILVA e MEI, 2010)

A contribuição dos elementos de liga torna-se mais evidente quando afeta propriedades mecânicas e a resistência à corrosão em temperaturas elevadas. Ressaltando a necessidade e a importância do estudo dos efeitos dos elementos de liga, para serem usados como base de referência, comparação e evolução das propriedades dos aços (BAIN, 1945).

Na liga ferro-carbono Fe-C, o carbono tem o papel fundamental, onde adicionando o teor de carbono, aumenta a resistência mecânica e diminui a resistência a corrosão intergranular. Nos aços inoxidáveis, o carbono combina-se com outros elementos para formar carbonetos. A presença dos elementos estabilizadores, como Ti e Nb, forma carbonitretos de Ti e Nb, evitando a sensitização (MOURA, 2015).

REIS, (2007), MOURA, (2010), HERCULANO, (2011) estudaram a variação do teor de cromo e molibdênio na composição do aço AISI 444. Ligas de aço ferrítico experimental (FeCrMo) foram fundidas, com teor de Cr variando de 9% a 18% e teor de Mo variando de 5% a 9%, acima do aplicado comercialmente. As ligas experimentais apresentaram melhor resistência à corrosão para adições de no máximo 7% Mo, mas apresentaram redução na tenacidade, crescimento de grão e precipitação de fases intermetálicas.

Sabe-se que o Mo interage com alguns elementos, mas não está bem claro esse efeito sinérgico. OLSSON, 1995, destacou o sinérgico entre o N e o Mo ser de particular importância para os aços inoxidáveis duplex, uma vez que eles devem parte de sua resistência à corrosão a interação entre a austenita rica em nitrogênio e a ferrita rica em molibdênio. LOABLE, 2017 mostrou o efeito sinérgico do Mo e N no potencial de pite e não apenas a adição de seus efeitos individuais. Além disso, este efeito foi encontrado para ser dependente do pH, sendo muito positivo em condições de ácido para neutro, enquanto era quase inexistente em pH alto. MAGNÉE, 1974 e KOESI, 1970 destacam Mo como o principal elemento formador de compostos intermetálicos tais como Ni₃Mo, encarregado do endurecimento por envelhecimento, essa constatação é devido a força motriz para a precipitação de fases ricas em

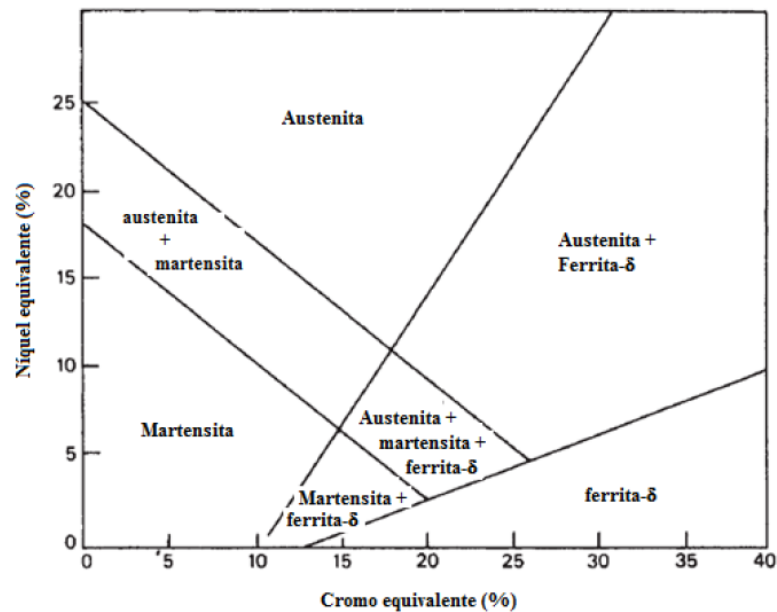
molibdênio ser fortemente modificada pela presença de outros elementos (AVELINO JUNIOR, 2017).

Sabe-se que combinando o alto teor de cromo com adição de molibdênio e baixo teor de carbono é possível a adição de níquel, sem que ocorra a desestabilização da ferrita. KWON e JANG (1993) investigaram a influência do Ni no potencial de pite (E_p), na faixa de passivação (ΔE_{pass}) e na densidade de corrente de passivação (i_{pass}) de aços inoxidáveis superferríticos em meio contendo cloreto (solução 42% LiCl + NH₂CSNH₂ a 140°C). Mostram que a adição de Ni aumentou a estabilidade do filme passivo indicado pela redução da densidade de corrente de passivação na liga 29Cr4Mo2Ni. No entanto, a adição de Ni reduziu o potencial de pite e a faixa de passivação da liga contendo 2%Ni indicando a quebra da camada passivadora induzida pelo ataque químico do íon Cl⁻, caracterizando maior suscetibilidade a corrosão localizada (MOURA, 2015).

Uma das maneiras de avaliar o efeito de todos os elementos que constituem os aços inoxidáveis na estrutura obtida após a solidificação é o diagrama de Schaeffler na Figura 2, frequentemente usado na soldagem. Schaeffler desenvolveu um diagrama através de resultados práticos para prever a microestrutura após a solidificação. Schaeffler propôs expressões que agrupam os elementos de liga conforme os seus efeitos ferritizantes e austenitizantes, denominados, respectivamente, por cromo equivalente e níquel equivalente (HONEYCOMBE e BHADESHIA, 2006).

Entretanto, esse método é uma avaliação grosseira da microestrutura em função da composição química, além de não levar em conta o efeito da taxa de resfriamento e do tempo de envelhecimento. Portanto, faz-se necessário o conhecimento dos efeitos provocados pela adição desses elementos de liga ao aço utilizando ferramentas mais precisas como análises por termodinâmica computacional (MOURA, 2015).

Figura 2 - Diagrama de Schaeffler. Efeito dos elementos de liga na estrutura de aços inoxidáveis Cr-Ni



Fonte: Adaptado (HONEYCOMBE e BHADESHIA, 2006)

3.1.3 Fases deletérias

Existe uma variedade de fases que podem precipitar sob condições específicas e podem ser visualizadas para a liga em estudo através do software comercial de análise computacional, Thermo-Calc®. Entretanto iremos destacar as fases sigma (σ) e chi (χ).

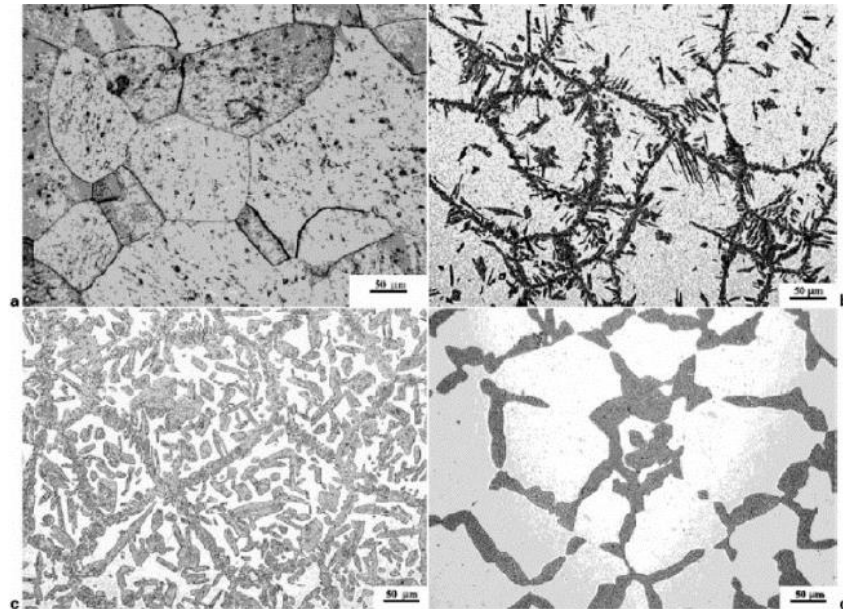
3.1.3.1 Fase sigma (σ)

A fase deletéria mais comumente formada e observada nos aços inoxidáveis. É caracterizada por estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC), sua composição química típica é Fe-30Cr-4Ni e 4-7Mo. Elementos como Cr e Mo aumentam tanto a taxa de precipitação quanto a quantidade de fase sigma na microestrutura. A fase σ tem efeitos prejudiciais nas propriedades mecânicas, ductilidade e tenacidade, além de ser prejudicial à resistência à corrosão de ligas inoxidáveis devido à sua composição química. Dependendo da composição química do material, a fase sigma pode ser formada numa ampla faixa de temperatura de 600 a 1000°C (CHARLES, 1991; ADHE et al., 1996).

VILLANUEVA *et al.*, (2006) mostrou que a temperatura de precipitação tem efeito significativo na morfologia e distribuição das fases precipitadas. Foi possível observar o aumento da temperatura de precipitação está associado com a formação de fase sigma na morfologia arredondada e precipitação no contorno de grão. Enquanto que para temperaturas

mais baixas a fase sigma apresenta-se mais facetada (em forma de agulhas) especialmente no interior do grão, Figura 3.

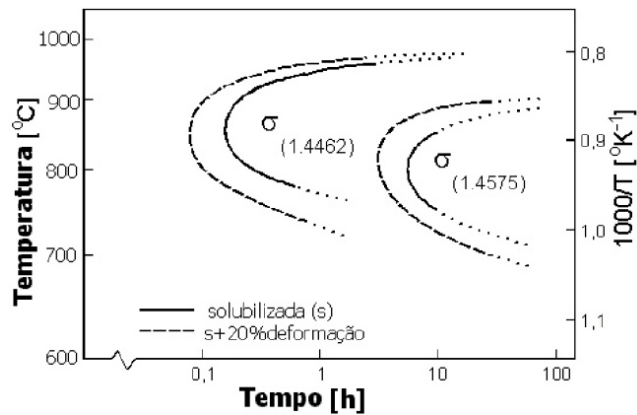
Figura 3 - Microscopia óptica do aço inoxidável superferrítico (28Cr4Ni2Mo) envelhecido por 60h na temperatura de: a) 600°C; b) 700°C; c) 800°C e d) 900°C



Fonte: (VILLANUEVA et al., 2006)

Além da influência da temperatura, o tempo de exposição também afeta consideravelmente a transformação da fase σ . O diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) (Figura 4) apresenta o início da precipitação da fase sigma (detectada por difração de Raios-X) em dois aços inoxidáveis (dúplex e superferrítico) solubilizados e laminados a frio (20% redução). Pode-se notar claramente que a precipitação de fase sigma ocorre cerca de duas ordens de grandeza mais rápida no aço dúplex DIN 1.4462 (22Cr3Mo5Ni) do que no aço superferrítico (DIN 1.4575). O nariz da curva do aço dúplex está deslocado para temperatura mais alta que o aço superferrítico. Outra diferença importante é a temperatura limite superior de precipitação de cada aço, a qual é mais alta no aço dúplex, o que significa que a fase σ continua existindo para temperaturas mais altas no dúplex. A deformação a frio acelera a precipitação de fase σ nos dois aços (VILLANUEVA et al., 2006).

Figura 4 - Diagrama TTT para o início da precipitação de fase sigma no aço inoxidável dúplex (DIN 1.4462) e no aço inoxidável superferrítico (DIN 1.4575).



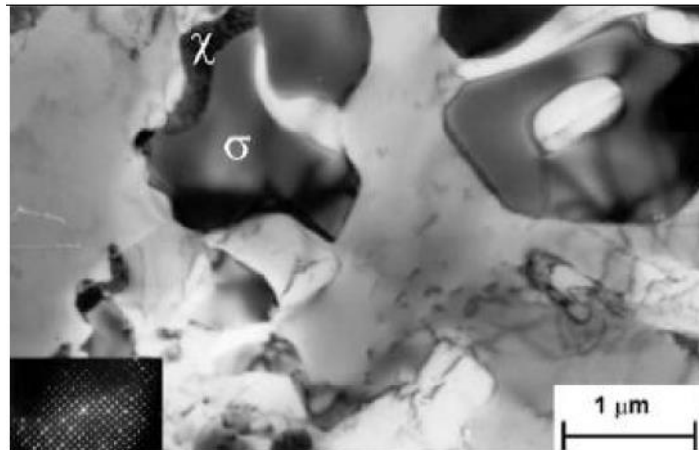
Fonte: (VILLANUEVA et al., 2006)

3.1.3.2 Fase chi (χ)

É comumente encontrada em sistemas ternário FeCrMo e quaternários FeCrNiMo e FeCrNiTi, mas geralmente está presente em quantidades muito menores que a fase sigma, no entanto é tão prejudicial quanto à fase sigma. Na verdade, por conter um teor de Cr similar à fase sigma e um teor de Mo significativamente maior, essa fase se torna mais prejudicial à resistência à corrosão por pites do que a fase sigma. Possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Sua precipitação ocorre normalmente na faixa de temperaturas entre 700 e 900°C (LIMA, 2019).

MICHALSKA *et al.*, (2006) apresentou através de microscopia eletrônica de transmissão (MET), um exemplo da coprecipitação de ambas as fases para um AID SAF 2205. A Figura 5 mostra a coexistência de χ e σ para uma amostra tratada à temperatura de 750°C durante 2 horas.

Figura 5 - Coexistência das fases χ e σ para uma amostra tratada termicamente a 750°C durante 2 horas. Imagem obtida por MET.



Fonte: MICHALSKA *et al.*, 2006

3.2 Corrosão

Num aspecto muito difundido e aceito universalmente pode-se definir corrosão como a transformação de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A transformação causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional pode causar alterações indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso (GENTIL, 2011). Para que ocorra a corrosão, algumas características são importantes, tais como: o tipo de material, o meio em que encontra-se, a temperatura e as propriedades do fluido. O fenômeno da corrosão está composto por quatro componentes que são: ânodo, cátodo, eletrólito e o condutor metálico. O ânodo é onde ocorre a corrosão do metal, o eletrólito é o meio corrosivo que permite a transferência de íons do ânodo para o cátodo, e o cátodo é a região que sofre processo de oxidação.

Existem diferentes tipos de corrosão, e irei destacar a corrosão por pite:

Corrosão por pite é um tipo de corrosão localizada, onde as cavidades apresentam fundo em forma angulosa e profundidade, geralmente maior do que o seu diâmetro. A Figura 6 é um exemplo de corrosão localizada em aço inoxidável austenítico AISI 316 exposto em condições severas de agressividade onde apresentou diversos pontos de corrosão.

Figura 6 - Corrosão localizada em válvula de pressão em aço inoxidável AISI 316.



Fonte: elaborado pela a autora, 2019

3.2.1 Corrosão em aço inoxidável

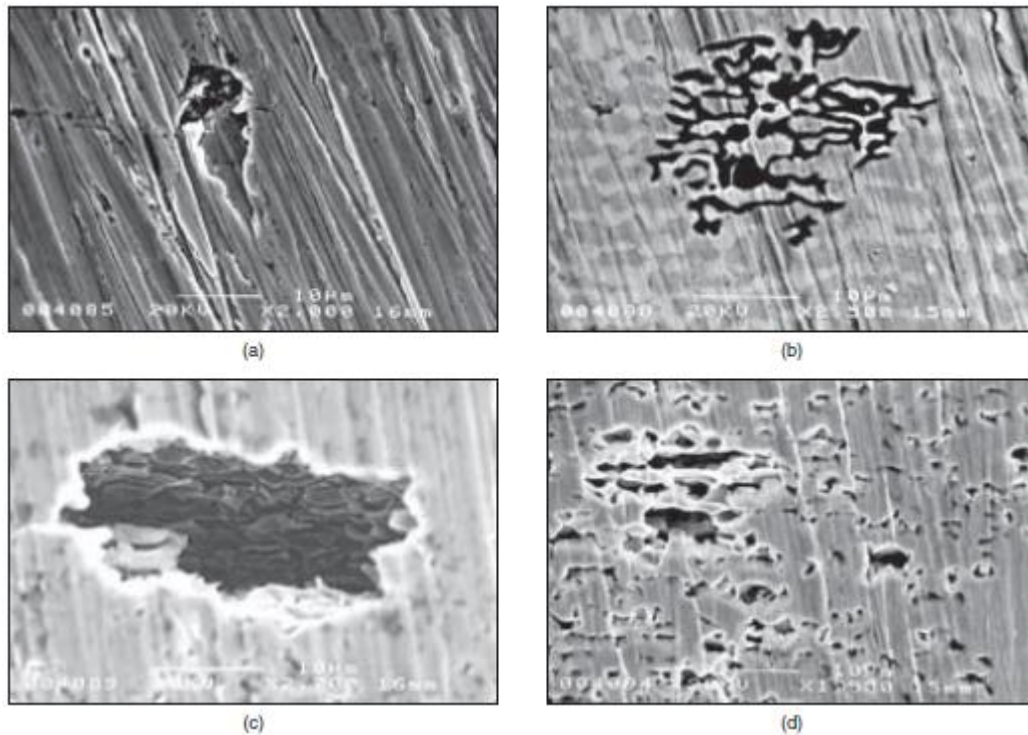
Com a descoberta de fontes de petróleo e gás provenientes de águas ultra profundas, há exigências cada vez maiores para o desenvolvimento tecnológico de materiais com baixo custo de fabricação e elevada resistência à corrosão. Dessa forma, se faz necessário, cada vez mais, estudar estratégia de desenvolvimento de material para diminuir o custo de manutenção com a corrosão em ambiente tão agressivo.

O aço inoxidável é caracterizado por possuir uma camada altamente resistente, impermeável, praticamente insolúvel em vários meios e capacidade de auto-regeneração após a destruição parcial do filme passivo (L. FREIRE *et al.*, 2012). A formação da camada é através do elemento cromo que reage formando oxido de cromo, proporcionando ao material resistência à corrosão. À corrosão em aços inoxidáveis inicia-se pela quebra da camada passiva em regiões onde está apresenta defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces. Segundo SEDRIKS (1986), o pite pode ocorrer apenas pela presença de íons cloreto, que substituem moléculas de água da película passiva e levam a formação de íons metálicos complexos, removendo a camada. Elementos de liga Cr, Mo e N quando presentes favorecem a resistência a corrosão por pite, de modo que quanto maior o teor destes elementos, maior a resistência à corrosão do aço (SILVA, 2019). Entretanto, é bem claro na literatura que teores elevados do elemento molibdênio favoreça a precipitação de fases deletérias, ocasionando a suscetibilidade à corrosão (REIS, 2007) (MOURA, 2010) (HERCULANO, 2011).

MAGNABOSCO *et al.*, 2005, mostrou a relação do envelhecimento com a formação de fases deletéria, também empobrecida de Cr e Mo. Neste local, a quebra de filme passivo foi mais fácil, mostrado pelos valores de potencial de pite baixos das amostras envelhecidas. A Figura 7 a – d mostra uma imagem do MEV após uma polarização cíclica. A amostra

solubilizada apresentou pites muito pequenos (Figura 7a), obtendo excelente resistência à corrosão por pite. Amostras envelhecidas, no entanto, apresentaram corrosão por pite. As Figuras 7 (b) e (d) mostraram um padrão de semelhanças dos pites, enquanto a Figura 7 (c) mostrou uma cavidade com maior diâmetro na amostra envelhecida por 30 min a 850 °C.

Figura 7 - (a) Amostra solubilizada. Amostras envelhecidas a 850 °C durante: (b) 10 min, (c) 30 min e (d) 100 h. Imagem obtida por MEV após o ensaio de polarização cíclica.



Fonte: MAGNABOSCO *et al.*, 2005

3.3 Técnicas Eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas têm sido utilizadas no monitoramento do processo de degradação do material devido ao processo corrosivo. Esses métodos têm-se revelado de grande utilidade para os engenheiros e cientistas de corrosão em prever o desempenho de materiais e compreender os efeitos das mudanças no meio agressivo, como por exemplo temperatura e concentração do eletrólito. Os métodos eletroquímicos para o estudo da corrosão, quando usados corretamente, têm vantagens distintas sobre as técnicas de exposição. Algumas dessas vantagens são; a velocidade, não-destrutividade, alta resolução e capacidade para fornecer informações de mecanismo (KELLY *et al.*, 2002).

3.3.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP – Open Circuit Potential)

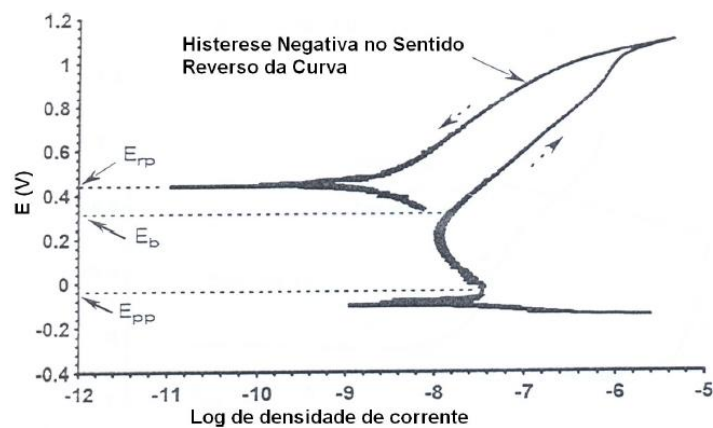
É uma técnica que indica a evolução no tempo do potencial de um eletrodo medido com relação a um eletrodo de referência, ambos dentro da mesma solução (eletrólito), sem que se aplique ao sistema nenhum potencial ou corrente. Depois de certo tempo o potencial tende a estabilizar, normalmente um incremento do OCP indica a formação de uma película passivante sobre o eletrodo de trabalho (REY, 2014).

3.3.2 Polarização Linear Cíclica

Curvas de polarização cíclica podem ser consideradas extensão das curvas potenciodinâmicas que fornecem informações sobre a velocidade da formação de pites e sobre o comportamento do filme passivo.

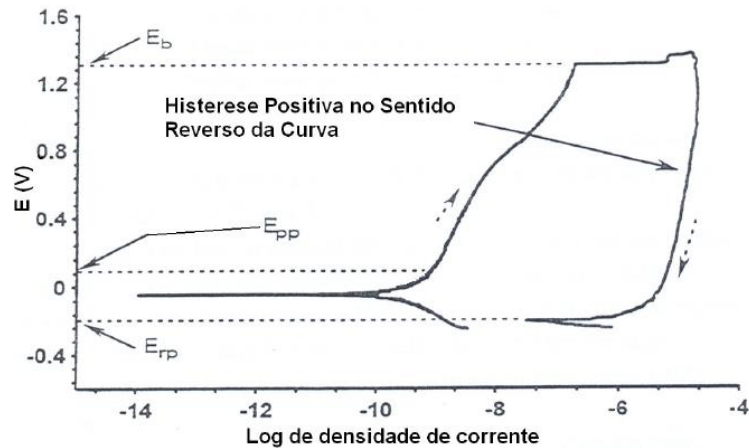
De acordo com as Figuras 8 e 9, a forma como a curva retorna após a quebra da camada passiva (histerese), podemos obter informações da histerese, positiva ou negativa. Histerese negativa (Figura 8) ocorre quando a densidade de corrente no sentido reverso da varredura é menor do que aquela observada no sentido de progressão, observada quando um filme passivo danificado e repassiva e os pites não iniciam. A histerese positiva (Figura 9) ocorre quando a densidade de corrente na reversão é maior no sentido progressivo e é observado quando pites iniciam (TAIT, 1994).

Figura 8 - Curva de polarização cíclica com histerese negativa.



Fonte: Adaptado (TAIT, 1994).

Figura 9 - Curva de polarização cíclica com histerese positiva.



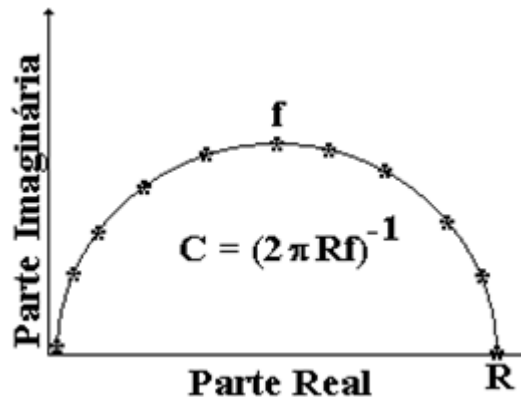
Fonte: Adaptado (TAIT, 1994).

3.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A análise dos processos de corrosão por espectroscopia de impedância eletroquímica vem sendo largamente usada para caracterizar superfície de materiais por ser uma técnica mais precisa em relação às demais técnicas eletroquímicas (SILVA, 2017). Essa técnica pode nos dar informações sobre os vários processos envolvidos no processo de corrosão do material. Da análise dos dados de impedância podemos obter medidas de resistência (R), que são utilizadas como parâmetros para avaliação do processo de deterioração do metal. A impedância é um número complexo cuja variação com a frequência pode ser representada por diagramas de Nyquist, Figura 10.

A partir do diagrama de Nyquist (Figura 10) é possível obter informações sobre a resistência à polarização na interface metal/solução (R). Essa informação corresponde a interseção da extrapolação do semi-arco capacitivo com o eixo das abscissas. Desta forma, arcos capacitivos menores levam a menores valores da resistência à polarização, ao passo que arcos com diâmetros maiores correspondem a resistências maiores. No caso de aços inoxidáveis, que apresentam um semi-arco, a resistência à transferência de carga pode ser avaliada por meio do diâmetro do semi-arco. Essa resistência indica a capacidade do filme de passivação em proteger a superfície metálica, em virtude deste se colocar entre o metal e a solução agressiva (BRYTAN NIAGAJ; REIMAN, 2015). A capacitância é obtida pela relação $C = (2\pi Rf)^{-1}$, onde f é a frequência correspondente ao ponto de máximo do arco em altas frequências.

Figura 10 - Representação do diagrama de Nyquist.



Fonte: WOLYNEC, 2003

A técnica de EIE usa pequenos sinais periódicos para perturbar uma superfície de eletrodo e medir uma resposta eletroquímica que pode ser analisada para obter informações sobre mecanismos de corrosão e cinética de corrosão. Em experimentos de corrosão, é comum aplicar um sinal de tensão sinusoidal de 10 a 50 mV a uma interface de eletrodo corrosivo e medir o sinal de corrente resultante ocorrendo na mesma frequência de excitação (KELLY *et al.*, 2002). Esta técnica utiliza sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades superficiais do eletrodo, permite determinar o parâmetro de resistência de polarização (R_p), cujo valor é inversamente proporcional à velocidade de corrosão do material (WOLYNEC, 2003).

3.3.4 Temperatura Crítica de Pite (CPT)

O CPT é a temperatura mais baixa na superfície da amostra na qual o pite de propagação estável ocorre adotando o critério ASTM G150-18, indicadas por um rápido aumento além de um limite definido da densidade de corrente anódica ($100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$) medida da amostra.

De acordo com He *et al.*, 2016, quando o valor de CPT é máximo, os íons cloretos da solução que estão adsorvidos na superfície do filme prejudicam a integridade da camada de proteção, dando início à formação do pite e a densidade de corrente passa aumentar consideravelmente. Para Saadi *et al.*, 2016, a iniciação e crescimento de pites quase sempre ocorre em alguma heterogeneidade química ou física na superfície, como região limite entre os grãos, fases intermetálicas e inclusões.

4 MATERIAIS E MÉTODO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Esse trabalho fez parte da continuação da tese de doutorado com o título “Cinética de transformação de fases em novos aços inoxidáveis superferríticos com alto molibdênio”. Na Tabela 1 é apresentada a composição química dos materiais realizada anteriormente por espectrômetro de emissão óptica disponível no LACAM (Laboratório de Caracterização dos Materiais)

Tabela 1 - Nomenclatura e composição química das ligas experimentais

Ligas	Composição química (% em massa). Fe balanço										
	C	Cr	Mo	Ni	Ti	Nb	Si	P	S	Mn	N
5Mo4Ni	0,05	25,3	5,8	3,9	0,01	0,2	0,65	0,04	0,005	0,42	0,06
7Mo2Ni	0,05	24,6	7,6	1,8	0,01	0,32	0,77	0,035	0,005	0,43	0,06
7Mo4Ni	0,05	25,4	7,3	4,2	0,03	0,2	0,63	0,04	0,007	0,37	0,07

Fonte: MOURA, 2015

4.2 Metodologia

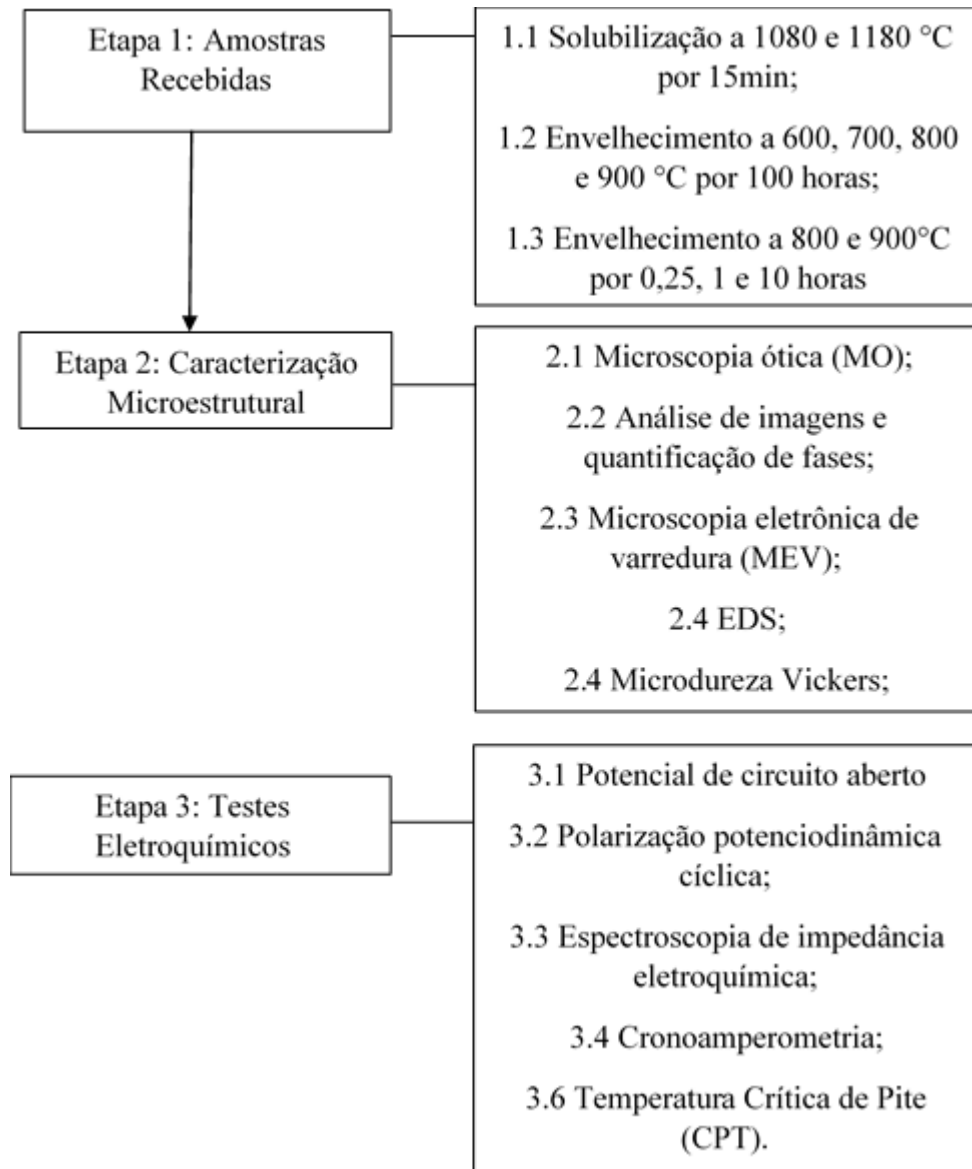
O fluxograma apresentado na Figura 11 ilustra a metodologia adotada nesse trabalho. Para a solubilização e tratamento das ligas, foi utilizada como referência estudo anterior (MOURA, 2015), onde foram testadas as temperaturas calculadas no Thermo-Calc, e para a escolha dos tempos e das temperaturas experimentais foi realizada com base em experiências anteriores com amostras de aço FeCrMo de mesmas dimensões (MOURA, 2010) (REIS, 2007) e em trabalhos publicados sobre aços inoxidáveis superferríticos (NG et al., 2006) (DOWLING et al., 1999). A temperatura e o tempo utilizado para a solubilização nesse trabalho estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Temperaturas e tempos de solubilização.

Ligas	Temperatura de Solubilização (°C) Experimental	Tempo de exposição (minutos)
5Mo4Ni	1080	15
7Mo2Ni	1180	15
7Mo4Ni	1180	15

Fonte: MOURA, 2015

Figura 11 - Fluxograma do método experimental.



Fonte: elaborado pela a autora, 2019.

4.3 Tratamento Térmico

O material foi recebido na forma de pequenas placas tratadas, os quais foram cortados ao meio com disco abrasivo, utilizando uma cortadora Cut-off da marca Fortel. Após o corte, as amostras foram embutidas em resina de cura a frio e um fio de cobre foi utilizado para estabelecer o contato elétrico.

A partir do material na condição solubilizada, as amostras foram envelhecidas isotermicamente a 600, 700, 800 e 900 °C variando o tempo do tratamento térmico em: 0,25, 1, 10 e 100 horas, seguidos de resfriamento em água. A amostra na condição solubilizada foi utilizada como referência para comparação. É importante ressaltar que todo o tratamento

térmico das ligas foram realizadas no Laboratório de Ensaio Mecânico – LEM, no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará.

4.4 Caracterização Microestrutural

Para a caracterização por microscopia ótica e eletrônica de varredura, os corpos de prova metalográficos foram lixados em uma politriz com lixas de granulometrias: 220, 320, 400, 600, 1200, 2000. Em seguida, foram polidos com pasta diamantada de diâmetros: 6 μm , 3 μm , 1 μm .

Para a revelação da microestrutura foi realizado um ataque eletrolítico solução KOH 10% (m/v) como eletrólito, eletrodo de platina como contra-eletrodo e a amostra como eletrodo de trabalho. Em seguida, utilizando uma fonte, aplicou-se potencial de 3 V por 20 segundos. Após o ataque, as amostras foram lavadas com água deionizada e secadas. A análise morfológica das fases intermetálicas foi realizada no microscópio ótico da marca Leica modelo DMI 3000 M. As investigações por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas usando um microscópio eletrônico da marca FEI®, modelo Quanta 250.

4.5 Ensaio Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos realizados foram: polarização potenciodinâmica cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), cronoamperometria e temperatura crítica de pite (CPT). Utilizou-se um potenciostato/galvanostato da marca Autolab modelo PGSTAT302N.

Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo estes eletrodos: I - eletrodo de referência prata/cloreto de prata ($\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{Cl}^-(\text{KCl sat.})$), II - contra eletrodo de platina e III - eletrodo de trabalho (amostras de análise). Como eletrólito utilizou-se uma solução aquosa 3,5% de NaCl mantida à temperatura de $25,0 \pm 0,2$ °C, com exceção do CPT onde variou-se a temperatura até atingir uma corrente de $100 \mu\text{A}$, de acordo com a norma ASTM G150 - 18. Antes de cada medida, os corpos de prova foram lixados com lixas d'água nas granulometrias 120, 220, 320, 400, 600 mesh, em seguida foram lavados com água destilada e álcool e então secados com jato de ar quente. A interface resina/eletrodo de trabalho foi protegida com esmalte a fim de evitar corrosão por frestas. Todos os ensaios foram realizados numa gaiola de Faraday pelo menos três repetições de cada medida em todas as condições foram realizadas.

4.5.1 Polarização potenciodinâmica cíclica

A polarização potenciodinâmica cíclica foi conduzida a uma velocidade de varredura de 1 mV/s de forma contínua e ascendente do potencial, iniciando após 1 hora (3600s) de imersão no potencial de circuito aberto, em 1 mA de corrente, o sentido da varredura foi invertido. As superfícies das amostras depois dos ensaios foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica de EIE teve como objetivo descrever o comportamento do sistema metal/filme/solução e suas transformações, no potencial de corrosão. As medidas foram conduzidas sob condições estacionárias. Antes de cada medida, as amostras foram imersas em solução por 1 hora (3600s) para estabilização do potencial de circuito aberto. Os ensaios foram realizados na faixa de frequência de 40 kHz –6 mHz e foi utilizada uma onda senoidal com amplitude de 10 mV sobre o potencial de circuito aberto, totalizando 51 pontos medidos.

4.5.3 Ensaios de Cronoamperometria

Os ensaios de cronoamperometria foram feitos a fim de avaliar a evolução da densidade de corrente que flui na célula em função do tempo, na região de potencial 300 mV (Ag(s)|AgCl(s)|Cl-(KCl sat.)) para as amostras tratadas a 800°C no tempo de 100h e nas demais, 400mV(Ag(s)|AgCl(s)|Cl-(KCl sat.)). Quando a corrente é medida em um potencial fixo, a resposta em função do tempo é chamada de transiente de corrente. Essa corrente se deve a mudanças no estado de oxidação das espécies eletroativas, sendo denominada de corrente faradaica (obedece à lei de Faraday). A corrente faradaica é uma medida direta da taxa das reações de oxirredução nos eletrodos, e pode indicar a ocorrência de corrosão localizada (quando há aumento da densidade decorrente) ou tendência à passivação (redução da densidade de corrente a valores próximos ao de passivação) (LIMA, 2017). A densidade de corrente no estado estacionário é um parâmetro importante utilizado para entender a cinética de crescimento e dissolução do filme passivo. A variação da densidade de corrente em um dado potencial pode estar relacionada à mudança na estrutura e nas propriedades do filme passivo (XIA *et al.*, 2013)

Para realização do ensaio, as amostras foram imersas durante 15 minutos no potencial de circuito aberto. Em seguida, foi aplicado o potencial, conforme indicado no parágrafo anterior, durante 900 segundos. Os experimentos foram realizados em triplicata para

garantir a confiabilidade dos resultados. Todas as amostras foram analisadas no microscópio óptico após cada ensaio.

4.5.4 Temperatura Crítica de Pite (CPT)

Os ensaios de CPT foram realizados de acordo com as normas ASTM G150-18 no potenciostato/galvanostato modelo 45 Metrohm PT1000 conectado ao módulo PX1000. Para isso, as amostras foram inseridas na solução na temperatura de 25 °C, estabilizada com auxílio do banho termostático. Após um minuto de imersão, a temperatura foi aumentada gradualmente 1°C por minuto. A corrente foi monitorada pelo computador, contendo o software NOVA versão 1.11.2. Em cada ensaio, após a corrente atingir $100 \mu\text{A cm}^{-2}$, aguardou-se um minuto para, em seguida, interromper a medida. Após o final do ensaio, foram registradas fotografias para avaliar a superfície do material com a utilização de um microscópio óptico da marca Leica, modelo DMI 3000 M, acoplado à câmera de vídeo e placa digitalizadora acoplada a um computador.

4.6 Ensaio de Microdureza

Para analisar a influência da variação da composição, da temperatura e do tempo de tratamento na dureza de cada uma das ligas em estudo, foram realizadas medidas de microdureza Vickers nas amostras investigadas. Os testes foram realizados de acordo com a norma ABNT NBR NM-ISO6507-1 (ABNT, 2008) em um microdurômetro da marca Leco modelo LM-110AT pertencente ao Laboratório de Pesquisa e Tecnologia da Soldagem (LPTS) da Universidade Federal do Ceará. Este equipamento é um dispositivo digital e de forma automática fornece o valor da microdureza.

Todas as amostras submetidas ao ensaio de microdureza foram preparadas metalograficamente seguindo o procedimento apresentado na seção 4.4, correspondente à caracterização microestrutural. Os parâmetros empregados em todos os testes foram: carga de 0,1 kgf e tempo de penetração de 20 segundos. Para cada amostra foram realizadas vinte medidas, a maior e a menor foram eliminadas e calculou-se a média e o desvio padrão médio das medidas restantes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram realizados os ensaios eletroquímicos para todas as temperaturas nas amostras tratadas com 100 horas. Foi verificado que não houve diferença significativa com relação a resistência à corrosão para as amostras a 600 e 700°C. Assim, para os outros tempos de tratamento (15 min, 1 hora e 10 horas) foram realizados ensaios somente nas temperaturas de 800 e 900°C.

5.1 Caracterização microestrutural

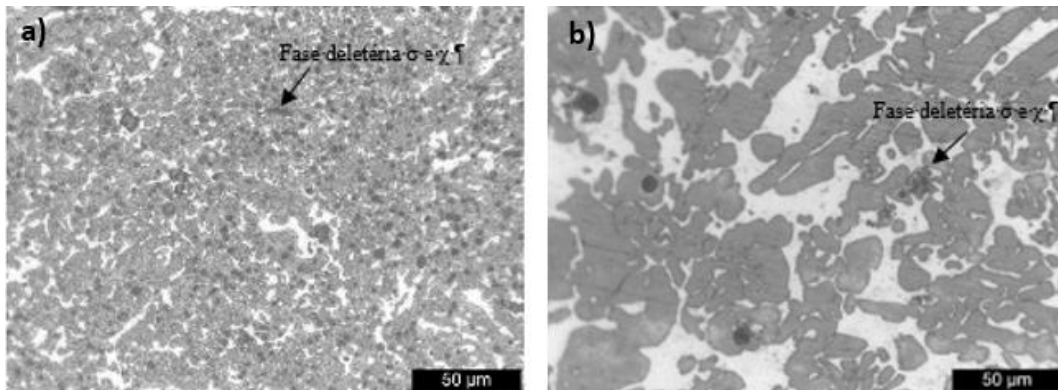
5.1.1 Microscopia Ótica (MO)

A fim de verificar a quantidade de fases intermetálicas na microestrutura da amostra, inicialmente foi feita a caracterização microestrutural por microscopia ótica (MO) com aumento de 50X, por meio de ataque eletrolítico com KOH, conforme seção 4.4. É bem estabelecido na literatura que o ataque eletrolítico 10% de KOH revela as fases ricas em Cr. É possível observar as fases chi e sigma, porém não é possível distingui-las, por possuírem teores aproximados deste elemento (MAGNOBOSCO *et al.*, 2012) (MARQUES *et al.*, 2016).

A partir das Figura 12 a 14 é possível observar quantidade de fases reveladas (escuras), conforme identificado nas figuras, superior para todas as ligas tratadas a 800°C. O aumento da precipitação é inversamente proporcional a resistência à corrosão do material, portanto as amostras que possuem a maior quantidade de fases escuras, menor resistência a corrosão (LIMA, 2019). VILLANUEVA *et al.*, 2006 observou que a temperatura de precipitação tem efeito na morfologia e distribuição das fases precipitadas, especificamente no aço inoxidável superferrítico (28Cr4Ni2Mo), ocorre a redistribuição dos precipitados no envelhecido a 900°C por 60 horas.

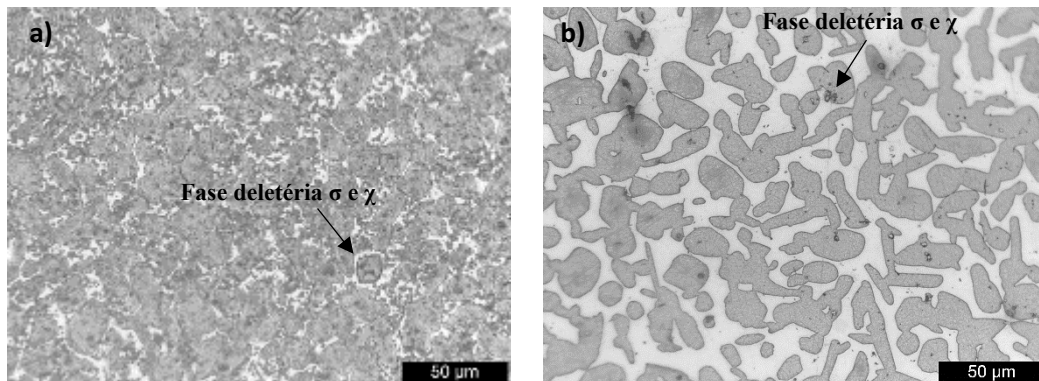
MOURA, 2015 mostrou uma relação do tamanho grão, onde nota-se um aumento para as ligas tratadas a 900°C, em comparação aos tratamentos com temperatura menor. A partir da Figura 12 e 13, observa-se a semelhança das amostras 5Mo4Ni e 7Mo2Ni (800°C), tanto na microestrutura (tamanho do grão) como na quantidade de fases reveladas. Comparando a amostra 7Mo4Ni com as demais, observa-se uma redução no tamanho do grão.

Figura 12 - Micrografias das amostras de aço 5Mo4Ni tratadas em a) 800°C e b) 900°C por 100 horas



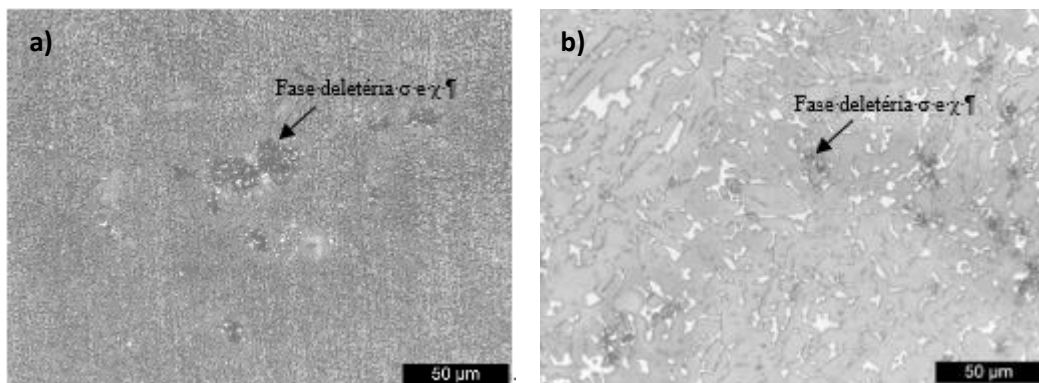
Fonte: elaborado pela autora, 2019

Figura 13 - Micrografias das amostras de aço 7Mo2Ni tratadas em a) 800°C e b) 900°C por 100 horas



Fonte: elaborado pela autora, 2019

Figura 14 - Micrografias das amostras de aço 7Mo4Ni tratadas em a) 800°C e b) 900°C por 100 horas



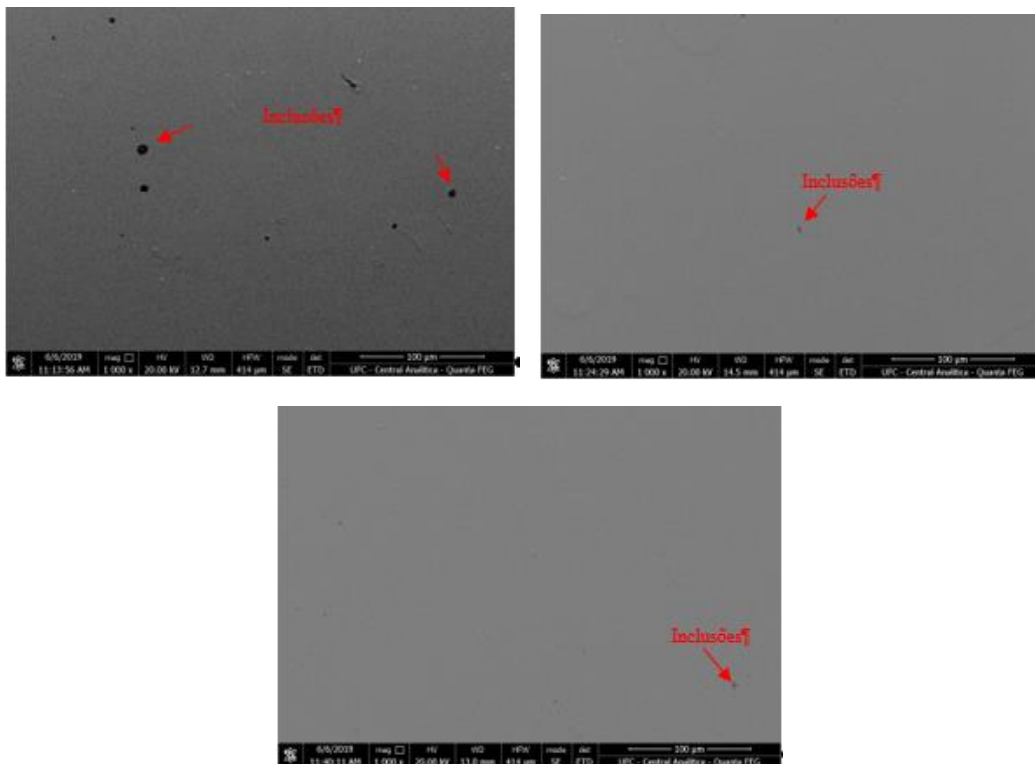
Fonte: elaborado pela autora, 2019

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície das amostras polidas segundo a metodologia apresentada no tópico 4 da seção 4.4, foi analisada por MEV. A Figura 15 mostra as imagens das ligas investigadas na condição solubilizada após polimento. Pode ser observado a presença de inclusões, tipicamente esféricas, nos materiais investigados. LIMA, 2019 mostrou que corrosão localizada é nucleada principalmente nas inclusões, porém a partir de dados polarização, comprovou que a presença das inclusões em ambos os materiais, não influenciou significativamente a resistência à corrosão nos meios estudados.

A partir das Figuras Figura 16 a 18, foi realizado um mapeamento dos elementos presentes na liga por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), onde é mostrado as imagens das ligas investigadas na condição tratada com 800°C durante 100h após polimento, também pode ser observado a presença de inclusões nas demais condições de tratamento.

Figura 15 - Imagens SE na condição solubilizada do AISF com aumento de 1000x (a) 5Mo4Ni (b) 7Mo2Ni e (c) 7Mo4Ni.

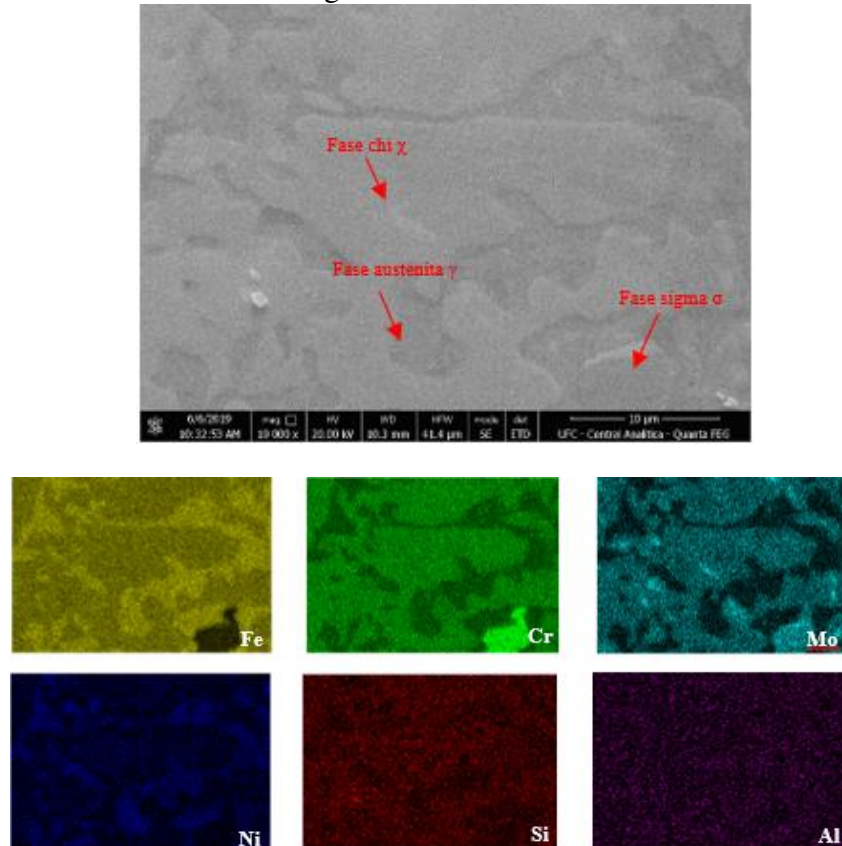


Fonte: elaborado pela autora, 2019

Para a execução dos mapeamentos é estabelecida uma cor para cada elemento. Os pontos com maior intensidade de brilho são os que possuem maior concentração de cada elemento. Na Figura 16, é observado uma distribuição não uniforme dos elementos Cr, Mo e

Ni, regiões totalmente escura e sua vizinhança com o brilho em destaque. Nessa região é provável a existência de fase sigma e chi, devido a região rica em Cr e pontos com o dobro do teor de Mo. É observado também, uma maior nitidez em pontos heterogêneos do elemento Ni, com a maior quantidade desse elemento e uma redução nos elementos Cr e Mo, com isso tem-se a formação da fase autenita a partir da reação eutetóide (MOURA, 2015).

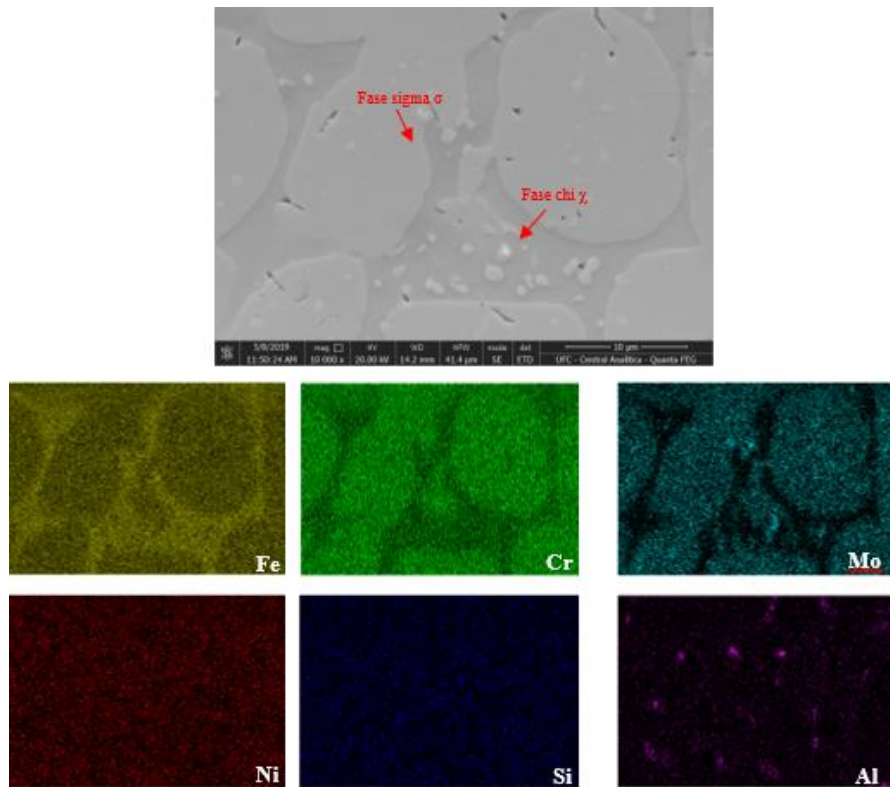
Figura 16 - Análise MEV/EDS da liga 5Mo4Ni tratada com 800°C durante 100 h.



Fonte: elaborado pela autora, 2019

A partir da Figura 17, é possível observar a presença das fases sigma e chi, conforme identificado nas imagens. Para o mapa do elemento Ni não houve destaque, comprovando a ausência da fase austenita. Isso pode estar relacionado com a menor quantidade de níquel na matriz da liga estudada. MOURA 2015, não observou austenita na amostra investigada (7Mo2Ni). Verifica-se também um aumento no tamanho de grão em comparação com as outras amostras estudadas.

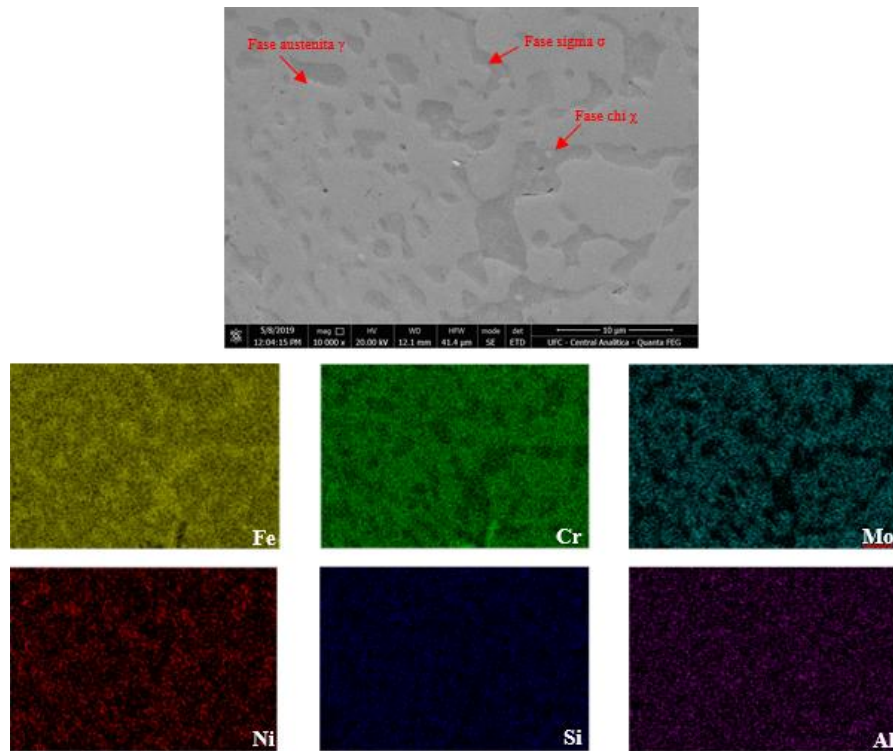
Figura 17 - Análise MEV/EDS da liga 7Mo2Ni tratada com 800°C durante 100 h.



Fonte: elaborado pela autora, 2019

A partir da Figura 18, observa-se uma estrutura heterogênea e o mapa de cores do Ni pode ser observado com maior nitidez de cores, comparando com as ligas em análise, sendo comprovado uma maior quantidade de fase austenita em relação a amostra 5Mo4Ni.

Figura 18 - Análise MEV/EDS da liga 7Mo4Ni tratada com 800°C durante 100 h.



Fonte: elaborado pela autora, 2019

5.2 Ensaio de microdureza

O ensaio de microdureza Vickers foi utilizado para verificar indiretamente as transformações microestruturais causadas pela precipitação da fase deletéria. De fato, vários trabalhos têm demonstrado que a precipitação de fase ricas em Cr, Mo e Ni promovem um endurecimento no material nas primeiras horas de envelhecimento (MAGNÉE, 1974 e H.-H. Lu, *et al.*, 2019). As análises foram feitas em cada liga solubilizada e com tratamento térmico específico, conforme a seção 4.6. As Tabela 3 a 6 mostram os valores médios e o desvio padrão do aumento de dureza (ΔH_V).

Tabela 3 - Microdurezas para as amostras das ligas 5Mo4Ni, 7Mo2Ni e 7Mo4Ni nas condições solubilizadas

Solubilizada				
Ligas	Dureza	Valor mínimo	Valor máximo	Desvio Padrão
5Mo4Ni	294 HV	313 HV	331 HV	5,89
7Mo2Ni	324 HV	285 HV	333 HV	11,46
7Mo4Ni	373 HV	342 HV	398 HV	16,84

Fonte: elaborado pela autora, 2019

É possível observar que a variação nos valores de dureza obtidos nas amostras envelhecidas com 100h são maiores. Sabe-se que com o aumento na temperatura de tratamento até limitada condição, aumenta a precipitação de fases deletérias (VILLANUEVA *et al.*, 2006). Dessa forma, o maior valor de ΔH_V para esse material é atribuído à precipitação da fase sigma e chi rica Cr e Mo respectivamente, visto que essas fases foram observadas como mostram as análises de MEV. Interessante observar a redução da dureza das amostras 5Mo4Ni, tratadas a 900°C 100h, Tabela 4, isso ocorre devido a precipitação de fase austenita, comparada com amostras tratadas a 800°C 100h.

Tabela 4 - Microdurezas para as amostras da liga 5Mo4Ni nas diferentes condições de tratamento térmico

5Mo4Ni				
Tempo de envelhecimento a 900°C	Dureza	Valor mínimo	Valor máximo	Desvio Padrão
15 min	295 HV	269 HV	317 HV	11,6
1h	281 HV	249 HV	301 HV	15,5
10h	389 HV	292 HV	580 HV	85,5
100h	533 HV	376 HV	723 HV	97,7
Tempo de envelhecimento a 800°C	Dureza	Valor mínimo	Valor máximo	Desvio Padrão
15 min	299 HV	291 HV	305 HV	4,1
1h	292 HV	287 HV	303 HV	9,7
10h	335 HV	301 HV	390 HV	18,4
100h	668 HV	563 HV	794 HV	60,7

Fonte: elaborado pela autora, 2019

Tabela 5 - Microdurezas para as amostras da liga 7Mo2Ni nas diferentes condições de tratamento térmico

7Mo2Ni				
Tempo de envelhecimento a 900°C	Dureza	Valor mínimo	Valor máximo	Desvio Padrão
15 min	372 HV	336 HV	401 HV	18,3
1h	376 HV	361 HV	404 HV	11,6
10h	508 HV	404 HV	611 HV	65,8
100h	529 HV	437 HV	653 HV	78,1
Tempo de envelhecimento a 800°C	Dureza	Valor mínimo	Valor máximo	Desvio Padrão
15 min	344 HV	332 HV	361 HV	7,8
1h	351 HV	329 HV	376 HV	13,5
10h	392 HV	366 HV	428 HV	18,9
100h	582 HV	512 HV	688 HV	50,0

Fonte: elaborado pela autora, 2019

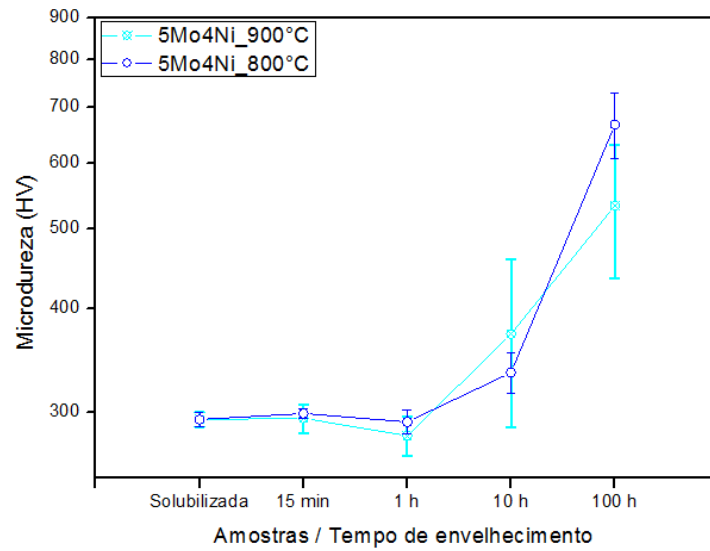
Tabela 6 - Microdurezas para as amostras da liga 7Mo4Ni nas diferentes condições de tratamento térmico

7Mo4Ni				
Tempo de envelhecimento a 900°C	Dureza	Valor mínimo	Valor máximo	Desvio Padrão
15 min	351 HV	308 HV	366 HV	14,44
1h	400 HV	382 HV	469 HV	23,27
10h	708 HV	596 HV	773 HV	44,78
100h	692 HV	583 HV	774 HV	55,3
Tempo de envelhecimento a 800°C	Dureza	Valor mínimo	Valor máximo	Desvio Padrão
15 min	348 HV	325 HV	367 HV	11,14
1h	329 HV	309 HV	351 HV	11,55
10h	576 HV	435 HV	729 HV	88,49
100h	770 HV	708 HV	837 HV	39,84

Fonte: elaborado pela autora, 2019

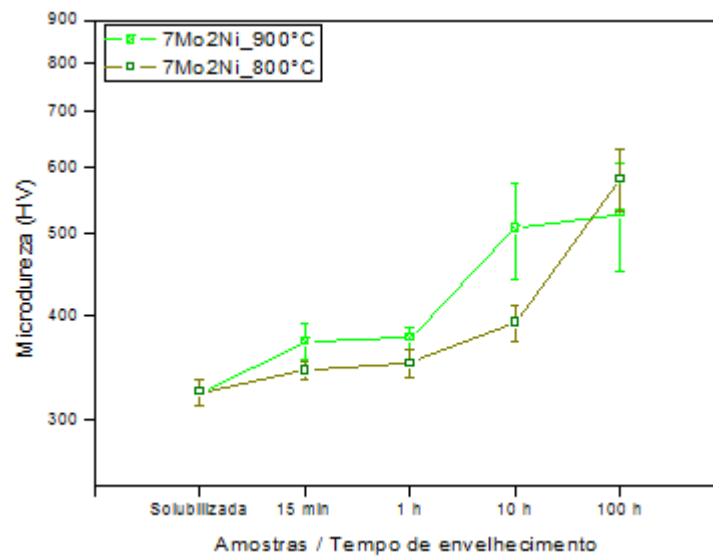
A curva de variação da microdureza em função do tempo de envelhecimento é apresentada nas Figura 19 a 21. Essas curvas foram obtidas a partir dos valores médios de dureza apresentados nas Tabela 3 a 6 e permitem uma melhor visualização do comportamento das amostras.

Figura 19 - Relação microdureza e tempo de envelhecimento para a liga 5Mo4Ni



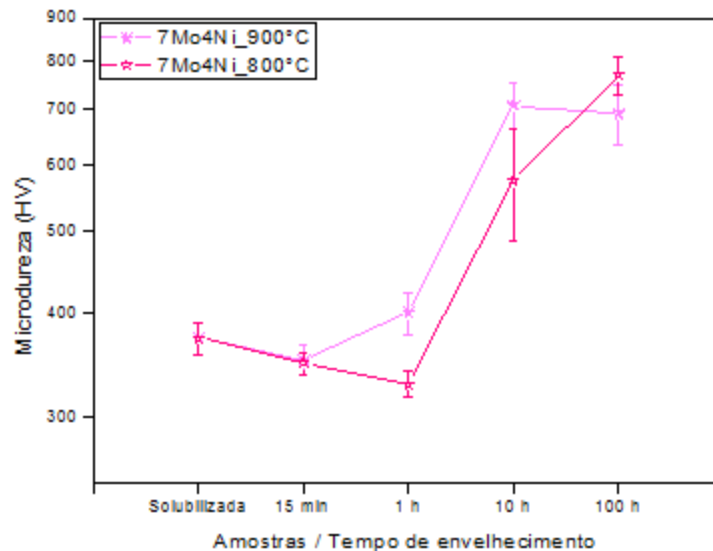
Fonte: elaborado pela autora, 2019

Figura 20 - Relação microdureza e tempo de envelhecimento para a liga 7Mo2Ni



Fonte: elaborado pela autora, 2019

Figura 21 - Relação microdureza e tempo de envelhecimento para a liga 7Mo4Ni



Fonte: elaborado pela autora, 2019

Observa-se a partir das Figuras 19 a 21 que as ligas têm seus valores de dureza aumentados, com a variação do tempo de envelhecimento em ambas as temperaturas de tratamento térmico. Com exceção da amostra 7Mo4Ni, não foi observado diferença significativa nos valores de dureza até 1 hora de tratamento. Após esse tempo, ocorreu um aumento na dureza das temperaturas 10h e 100h. Para as amostras tratadas com 100 horas, é possível notar durezas maiores na temperatura de 800°C. Essa constatação sugere que para um dado tempo de tratamento ocorre a dissolução dos compostos intermetálicos na microestrutura da amostra, reduzindo a fragilização do aço (TAVARES et al., 2003) (VILLANUEVA et al., 2006) e também devido a precipitação da fase austenita (MOURA, 2015).

5.3 Ensaio de polarização cíclica

A fim de estudar a suscetibilidade à corrosão por pites dos aços inoxidáveis superferríticos estudados, foram realizadas medidas de polarização cíclica em meio contendo 3,5% NaCl. A Figura 22 mostra o comportamento desses materiais nas diferentes condições de tratamento térmico. Para cada condição foram realizadas pelo menos três medidas e os resultados mais representativos são apresentados.

Nas curvas de polarização cíclicas, a varredura foi iniciada no potencial de corrosão, elevando-se o potencial até que a densidade de corrente alcançou o valor de 1 mA, a partir desse ponto a varredura foi realizada no sentido inverso.

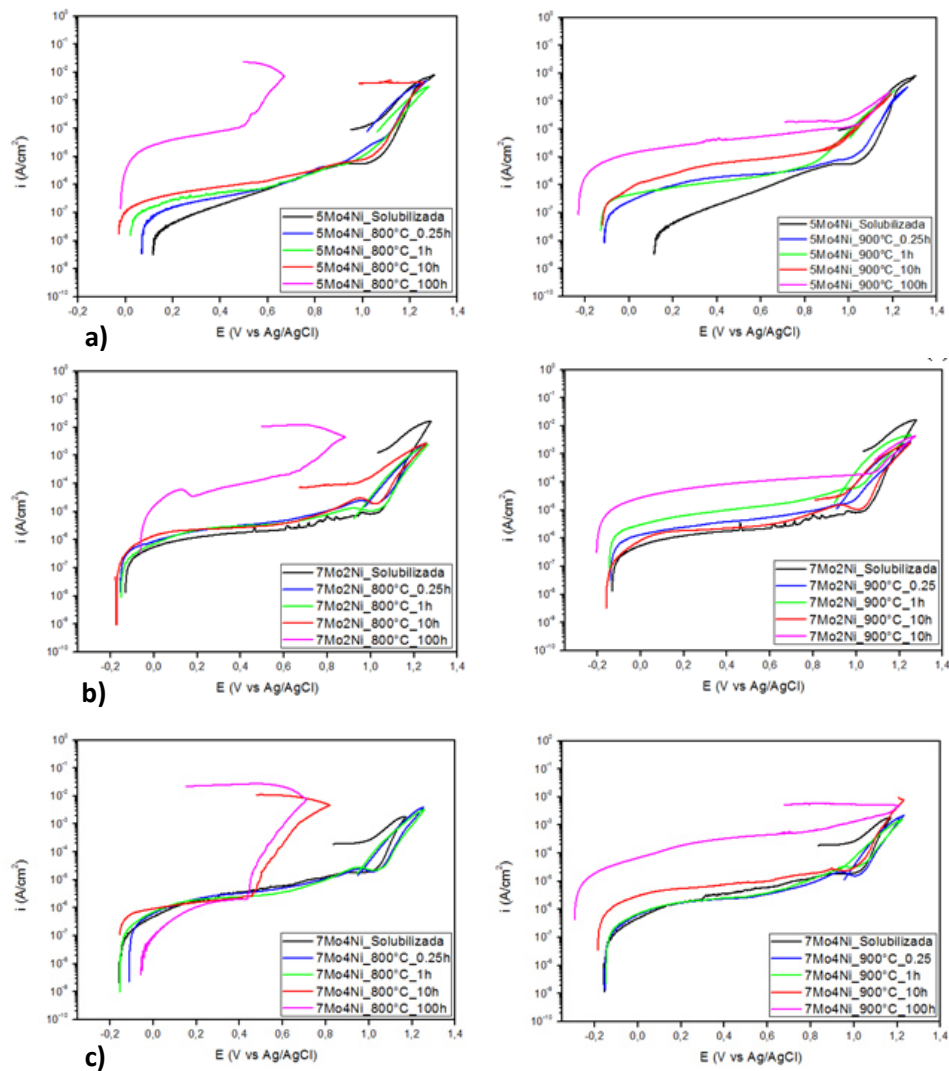
A partir da Figura 22, o potencial de pite (E_{pite}) foi obtido nas curvas um ponto onde a corrente começa a aumentar de maneira acentuada, mostrando a quebra do filme passivo,

indicando a formação de pites (TAIT, 1994 e JONES, 1996). Para o potencial de corrosão (E_{corr}) foi tomado o ponto onde se inicia a curva de polarização anódica, indicando regiões mais nobre para potenciais mais positivos.

Foi observado na Figura 22, que as amostras não apresentaram diferença significativa com relação a densidade de corrente, com exceção das amostras com 100 horas de tratamento térmico, onde foi verificado o aumento da densidade de corrente, mostrando a influência do tratamento térmico na resistência a corrosão das amostras.

Vale ressaltar, que para as amostras tratadas na temperatura de 800°C durante 100 horas e para a amostra 7Mo4Ni tratada com 800°C durante 10h houve uma redução nos valores de E_{pite} encontrado, ou seja, no caso dessas amostras a reversibilidade do processo ocorreu no potencial aproximado de 500 mV vs. Ag/AgCl (sat. KCl), indicando uma tendência à dissolução crescente em torno desse potencial. Este comportamento pode ter ocorrido devido ao empobrecimento em cromo e molibdênio de algumas regiões devido a formação de fases deletérias (MOURA, 2015), alcançando sua máxima formação nessa condição de envelhecimento e observa-se para essas amostras a histerese da curva mais crescente, indicando a maior suscetibilidade à corrosão para esses tempos de tratamento (JONES, 1996).

Figura 22 - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para o aço a) 5Mo4Ni, b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni nas diferentes condições de tratamento térmico em meio contendo 3,5% NaCl



Fonte: elaborado pela a autora, 2019

As Tabela 7 a 10 mostram E_{pite} e E_{corr} das amostras investigadas. Os valores de E_{pite} da Tabela 7 apresentaram praticamente o mesmo comportamento para as ligas solubilizadas, porém no E_{corr} há um destaque em potenciais mais nobre para as liga 5Mo4Ni, possivelmente a redução do Mo influencia positivamente na resistência a corrosão da liga. Foi mostrado anteriormente a influência do Mo na resistência à corrosão, onde a liga com o percentual de até 7Mo, aumentou a resistência à corrosão do material (REIS, 2007) (MOURA, 2010) (HERCULANO, 2011).

Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos calculados a partir das curvas de polarização cíclica para as ligas solubilizadas.

Solubilizada	E_{corr} (V)	E_{pite} (V)
5Mo4Ni	0,082	1,027
7Mo2Ni	-0,162	1,048
7Mo_Ni	-0,175	1,040

Fonte: elaborado pela a autora, 2019

A partir das Tabela 8 a 10 observa-se uma tendência a redução dos valores no potencial de pite para todas as amostras envelhecidas com 800°C durante 100 horas e a liga 7Mo4Ni 10 horas. Isso se deve, provavelmente a maior precipitação de fases deletéria na microestrutura das amostras. A partir da Figura 22 observa-se também um aumento na densidade de corrente, indicando uma redução da resistência a corrosão.

Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos calculados a partir das curvas de polarização cíclica para o liga 5Mo4Ni com tratamento térmico de 900°C e 800°C

Tempo de envelhecimento a 900°C	5Mo4Ni	
	E_{corr} (V)	E_{pite} (V)
15 min	-0,112	1,044
1h	-0,128	0,930
10h	-0,120	0,930
100h	-0,229	1,040
Tempo de envelhecimento a 800°C		
	E_{corr} (V)	E_{pite} (V)
15 min	0,067	1,000
1h	0,019	1,000
10h	-0,029	1,060
100h	-0,020	0,500

Fonte: elaborado pela a autora, 2019

Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos calculados a partir das curvas de polarização cíclica para o aço 7Mo2Ni com tratamento térmico de 900°C e 800°C

Tempo de envelhecimento a 900°C	7Mo2Ni	
	E _{corr} (V)	E _{pite} (V)
15 min	-0,140	0,990
1h	-0,145	1,026
10h	-0,159	1,030
100h	-0,204	1,077
Tempo de envelhecimento a 800°C		
	E _{corr} (V)	E _{pite} (V)
15 min	-0,155	1,037
1h	-0,153	1,049
10h	-0,178	1,037
100h	-0,063	0,659

Fonte: elaborado pela autora, 2019

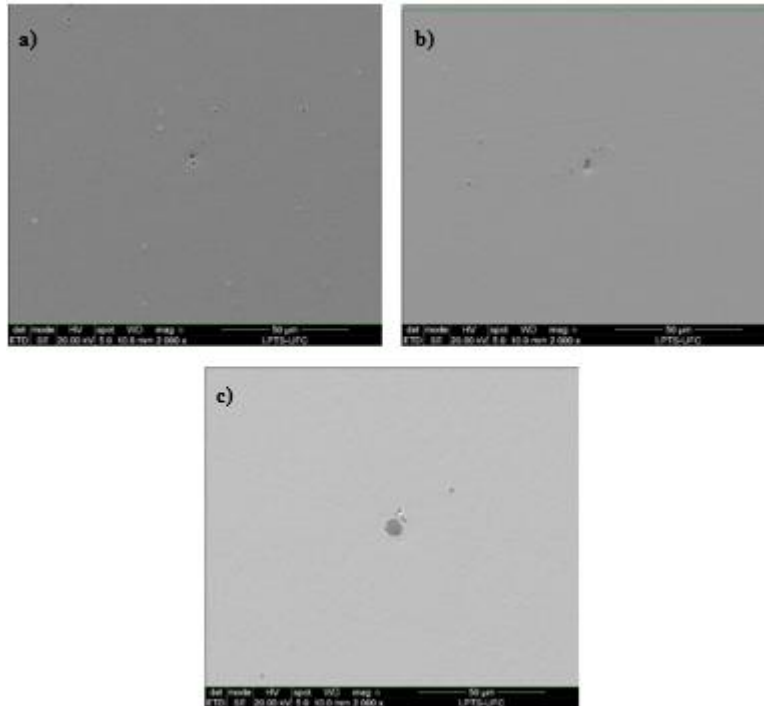
Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos calculados a partir das curvas de polarização cíclica para o aço 7Mo4Ni com tratamento térmico de 900°C e 800°C

Tempo de envelhecimento a 900°C	7Mo4Ni	
	E _{corr} (V)	E _{pite} (V)
15 min	-0,156	1,034
1h	-0,148	1,040
10h	-0,186	1,030
100h	-0,293	0,819
Tempo de envelhecimento a 800°C		
	E _{corr} (V)	E _{pite} (V)
15 min	-0,112	1,048
1h	-0,158	1,054
10h	-0,156	0,456
100h	-0,058	0,432

Fonte: elaborado pela autora, 2019

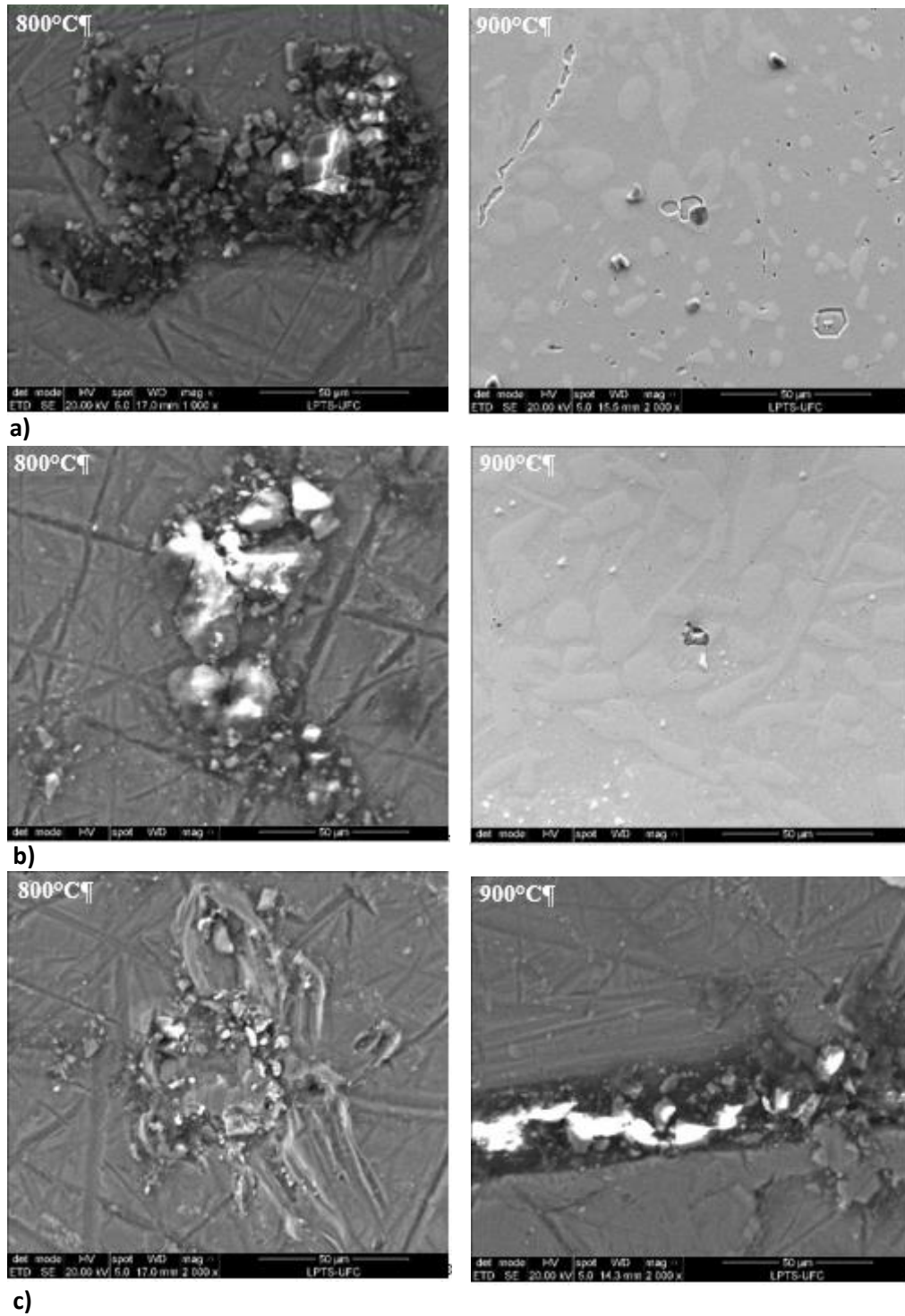
As superfícies das amostras foram analisadas após os ensaios por microscopia eletrônica de varredura e são apresentadas nas Figuras 23 a 25. Amostras solubilizadas apresentaram pites muito pequenos, obtendo excelente resistência à corrosão por pite, já as amostras envelhecidas, no entanto, apresentaram maior degradação na superfície. As amostras envelhecidas com 10h a 800°C (Figura 24), foi observado a presença de óxidos, indicativo de corrosão. Já as mostras envelhecidas com 100h, mostraram um padrão de semelhanças dos pites, porém a Figura 25 (c) envelhecida a 800 °C apresentou maior quantidade de pite com diâmetros regulares.

Figura 23 - Micrografias eletrônicas de varredura mostrando a morfologia dos pites formados após os testes de polarização anódica em meio contendo 3,5% de NaCl na superfície das amostras solubilizadas a) 5Mo4Ni, b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni (1000x).



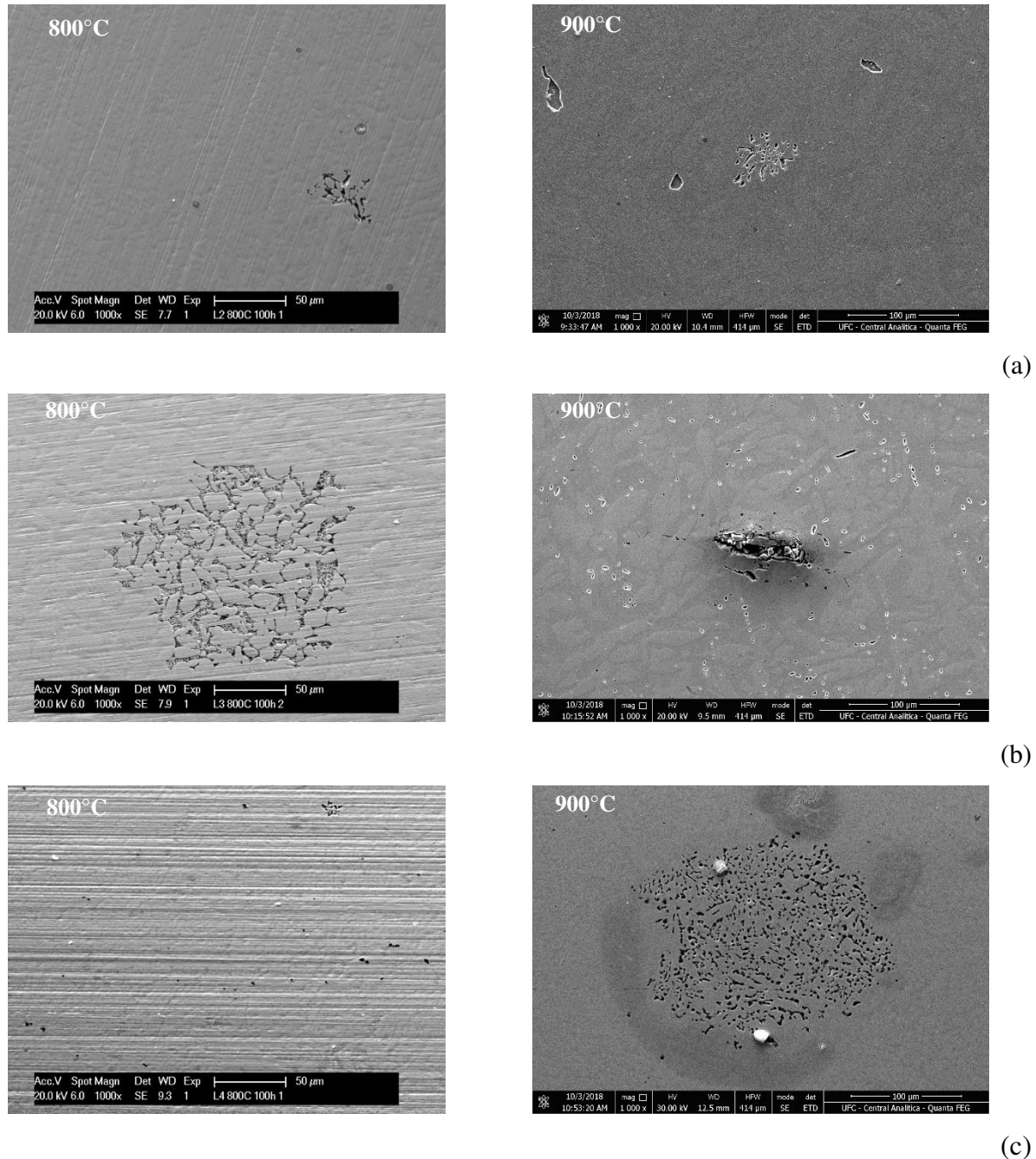
Fonte: elaborado pela autora, 2019

Figura 24 - Micrografias eletrônicas de varredura mostrando a morfologia dos pites formados após os testes de polarização anódica em meio contendo 3,5% de NaCl na superfície das amostras envelhecidas a 800 e 900 °C por 10h a) 5Mo4Ni, b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni (1000x)



Fonte: elaborado pela autora, 2019

Figura 25 - Micrografias eletrônicas de varredura mostrando a morfologia dos pites formados após os testes de polarização anódica em meio contendo 3,5% de NaCl na superfície das amostras envelhecidas a 800 e 900 °C por 100h a) 5Mo4Ni, b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni (1000x).



Fonte: elaborado pela a autora, 2019

5.4 Ensaio de Cronoamperometria

Na Figura 26 são apresentados os resultados obtidos da evolução da corrente para um potencial fixo $E = 300 \text{ mV} \times \text{Ag/AgCl, sat. KCl}$, durante 15 minutos nas amostras envelhecida a 100h e para o restante dos ensaios utilizou-se um potencial fixo $E = 400 \text{ mV} \times \text{Ag/AgCl, sat. KCl}$

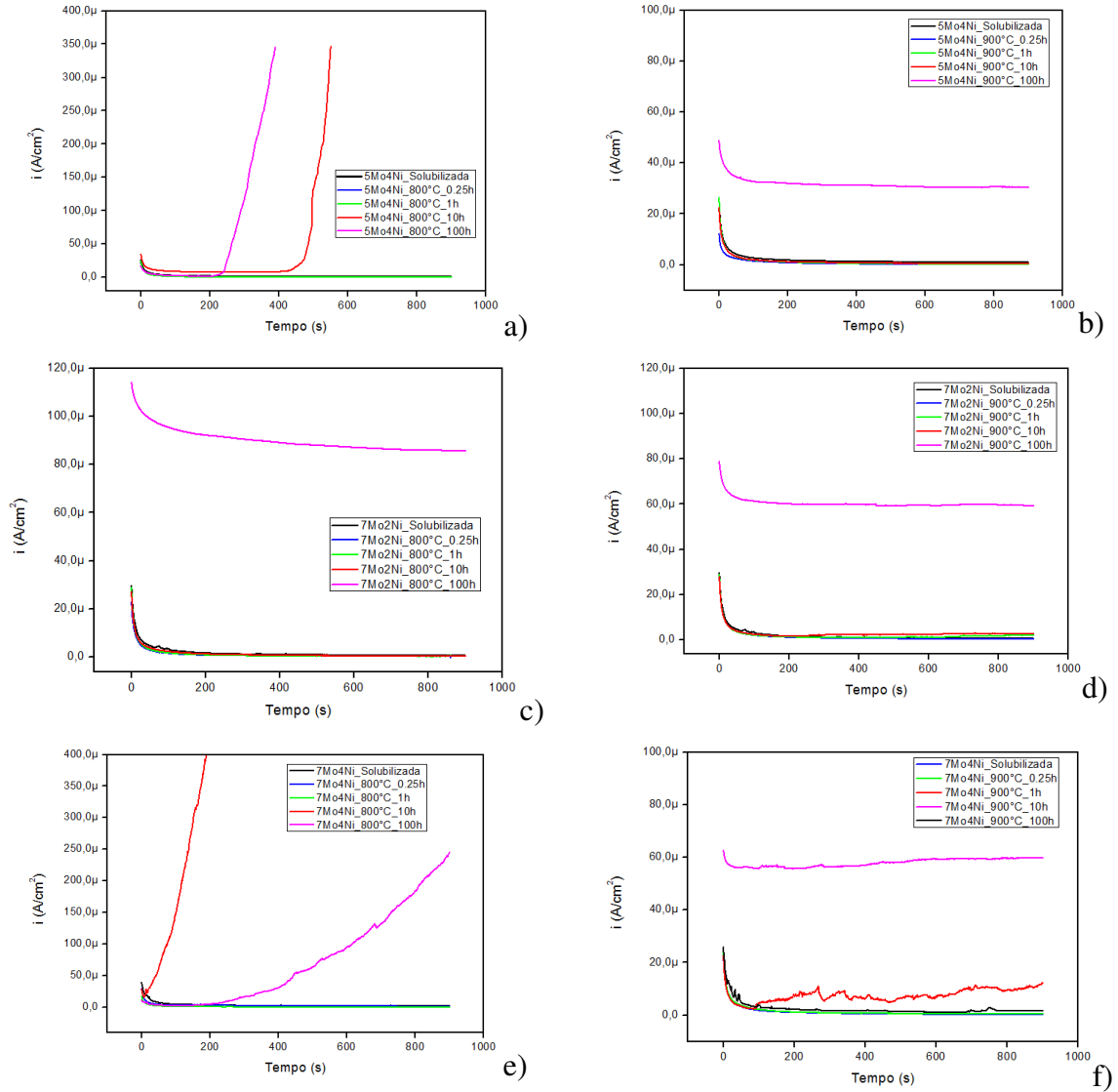
durante 15 minutos. Foi utilizado um potencial fixo $E = 300 \text{ mV}$ nas amostras envelhecidas com 100h, devido ao E_{pite} ser menor, conforme seção 5.3, garantindo que as medidas potencioestáticas foram realizadas dentro da faixa imposta.

A característica comum para as curvas de ambos os aços solubilizado e tratados com 15 min, 1h e 10h é a observação de uma densidade de corrente inicialmente alta, devido a uma combinação do carregamento da dupla camada, seguida por uma queda nesses valores, até valores estáveis com o crescimento do filme passivo. A baixa corrente observada ao longo da medida sugere que a dissolução do metal pode ocorrer, mas a uma taxa muito baixa no estado passivo, que é uma consequência da formação do filme passivo na superfície da amostra (MIYATA; HANDA; TAKAZAWA, 1990).

Para as ligas 5Mo4Ni e 7Mo4Ni tratadas em 10h e 100h (800°C) a densidade de corrente inicia-se baixa, até valores estáveis com o crescimento do filme passivo, ao atingir o tempo de 200 a 400 s, a densidade de corrente aumenta continuamente, garantindo o estabelecimento de pites estáveis iniciando a partir de fases deletérias e inclusões após a quebra do filme passivo. A Figura 27 (a e b) pode-se observar micrografias após o ensaio de cronoamperometria identificando os pites em toda a amostra.

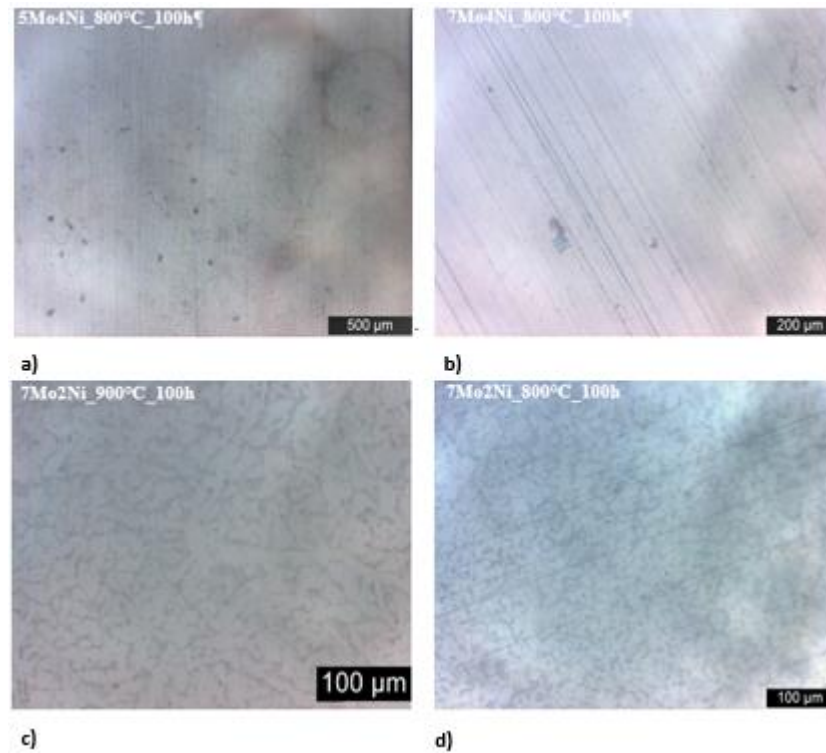
Para as ligas envelhecidas com 100h, com exceção da liga 5Mo4Ni e 7Mo4Ni a 800°C, observa-se curvas estáveis em correntes elevadas, sugerindo um filme menos estável em uma faixa de potencial que não passiva. Outro ponto a ser destacado, para a amostra 7Mo4Ni com 10 horas de envelhecimento a 800°C, onde a corrente iniciou baixa e segundos após a medida aumentou continuamente, indicativo de nucleação de pite na faixa de potencial de 400 mV x Ag/AgCl, sat. KCl. A Figura 27 (c e d) mostra micrografias 7Mo2Ni após as medidas de cronoamperometria e fica evidente que o potencial fixo $E = 300 \text{ mV x Ag/AgCl, sat. KCl}$ utilizado não encontra-se numa faixa de passivação do material, polarizando a amostra.

Figura 26 - Medidas de cronoamperometria para as ligas 5Mo4Ni [a) 800°C e b) 900°C], 7Mo2Ni [c) 800°C e d) 900°C] e 7Mo4Ni [e) 800°C e f) 900°C] nas diferentes condições de tratamento térmico em meio contendo 3,5% NaCl.



Fonte: elaborado pela autora, 2019

Figura 27 - Micrografias ótica após as medidas de cronoamperometria em meio contendo 3,5% NaCl com 100 horas de tratamento das amostras. Amostras envelhecidas a 800°C: (a) 5Mo4Ni (b) 7Mo4Ni e amostras 7Mo2Ni envelhecidas a: (c)900°C e (d)800°C.

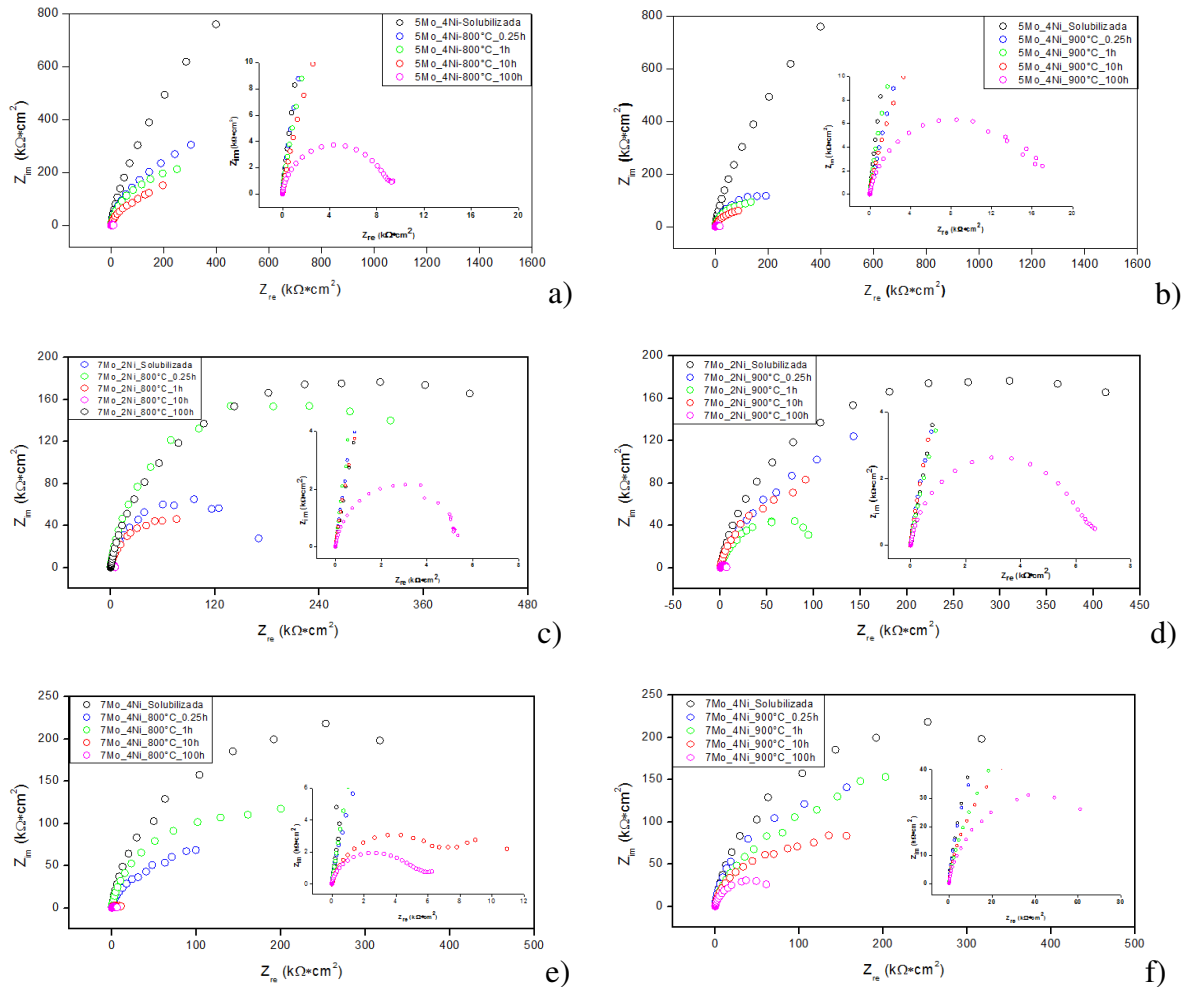


Fonte: elaborado pela a autora, 2019

5.5 Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica

Nesta seção são apresentadas as medidas de impedância eletroquímica das amostras em estudo. Na Figura 28 são apresentados os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras das ligas 5Mo4Ni, 7Mo2Ni e 7Mo4Ni em meio contendo 3,5% de NaCl no potencial de corrosão, utilizando a faixa de frequência de 40KHz a 6mHz e uma amplitude de 10 mV.

Figura 28 – Diagramas de nyquist representativa do ensaio espectroscopia de impedância eletroquímica para as ligas 5Mo4Ni [a) 800°C e b) 900°C], 7Mo2Ni [c) 800°C e d) 900°C] e 7Mo4Ni [e) 800°C e f) 900°C] nas diferentes condições de tratamento térmico em meio contendo 3,5% de NaCl.



Fonte: elaborado pela autora, 2019

Inicialmente, observa-se que as amostras solubilizadas possuem um valor maior de resistência à corrosão, isso já era esperado devido à ausência das fases intermetálicas. As ligas tratadas em 15min, 1h e 10h, com exceção da liga 7Mo4Ni tratada com 10h, possuem comportamento tipicamente capacitivo ao longo de praticamente toda a faixa de frequência. Os sistemas são caracterizados sempre por um arco capacitivo incompleto com elevados valores de impedância. Não se observa grandes variações, para a condição citada, em função do tempo de envelhecimento, indicando que mesmo na condição envelhecida e fragilizada pela precipitação da fase intermetálicas, as amostras possuem um grande valor de impedância. Entretanto, para a liga 7Mo4Ni tratada por 10h nas temperaturas de 800°C e 900°C, foi

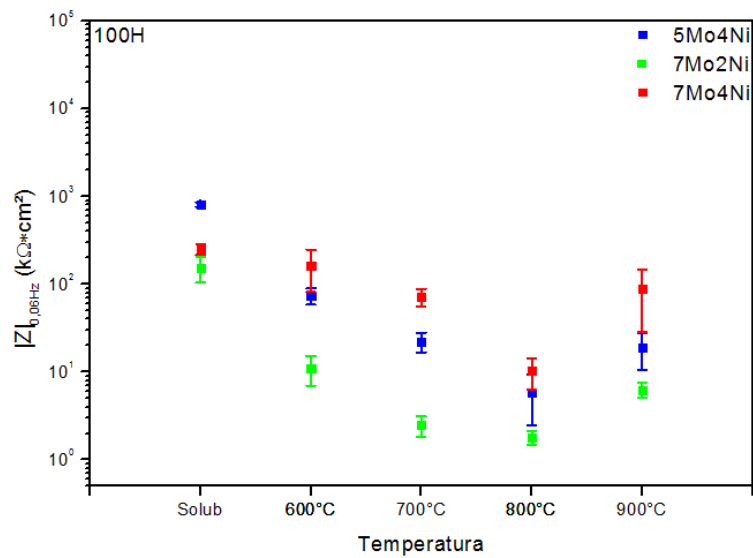
observado a formação de um segundo arco capacitivo em faixa de baixa frequência com valor de impedância baixo, evidenciando um filme passivo menos estável.

Para o envelhecimento a 100h em todas as temperaturas, observa-se um arco capacitivo completo e um discreto comportamento linear na faixa de baixa frequência, indício de um segundo arco capacitivo com baixo valor de impedância, evidenciando uma maior dificuldade de proteção da camada passiva já no início da passivação. Foi evidenciado nas medidas de cronoamperometria, seção 5.4, aumento da densidade de corrente crescente para amostra tratada com 800°C e uma densidade de corrente elevada durante toda a medida em 900°C e 800°C 7Mo2Ni.

É importante ressaltar que em todas as amostras tratadas por 100h observa-se uma queda na resistência à corrosão nos tratamentos de 600°C, 700°C e 800°C, no entanto para as amostras tratadas a 900°C por 100h houve um aumento na resistência, que pode ser devido a redistribuição das fases intermetálicas na microestrutura das ligas em estudo, podendo ser observado no gráfico do módulo da impedância na frequência 0,06Hz versus temperatura, Figura 30. Todas as amostras nas temperaturas de 600 a 800 °C apresentaram diminuição significativa do módulo da impedância, com aumento na microdureza Vickers (seção 5.2), indicando que nessas temperaturas ocorreu aumento da precipitação de fases deletérias (MOURA, 2015), conseqüentemente uma diminuição na resistência à corrosão. É importante ressaltar a influência do teor de níquel para o envelhecimento de 100h. Observou-se que a liga 7Mo4Ni apresentou uma maior resistência à corrosão, seguida da liga 5Mo4Ni.

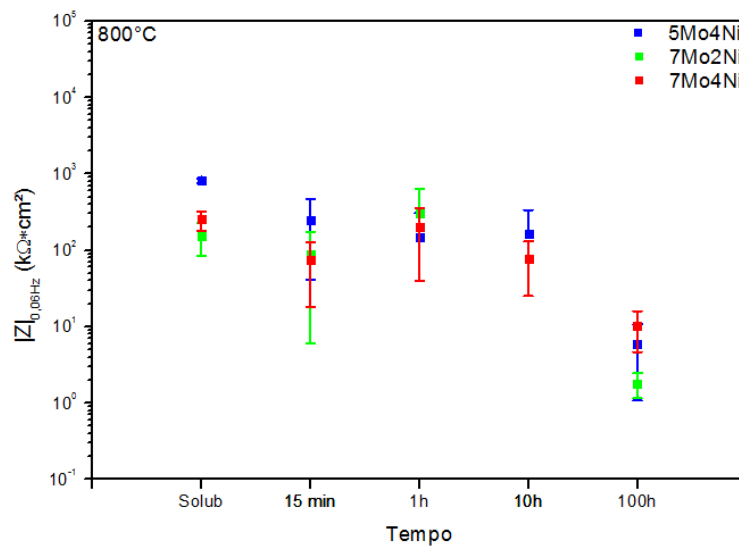
As figuras 29 e 31 teve o objetivo de comparar a eficiência das ligas em diferentes tratamentos térmicos, onde para a liga tratada a 800°C, não é observado diferença significativa no módulo da impedância na frequência 0,06Hz, com exceção da amostra tratada em 100h, onde é observado uma redução no módulo da impedância, evidenciando uma diminuição na resistência à corrosão. Para a liga tratada a 900°C observa-se uma pequena redução no módulo de impedância na amostra 7Mo2Ni no tempo de tratamento de 1h e para as ligas tratadas com 100h. Esses resultados corroboram com os encontrados na polarização e dureza.

Figura 29 - Módulo da impedância para as ligas 5Mo4Ni, 7Mo2Ni e 7Mo4Ni com 100 horas de tratamento em diferentes temperaturas em meio contendo NaCl 3,5%.



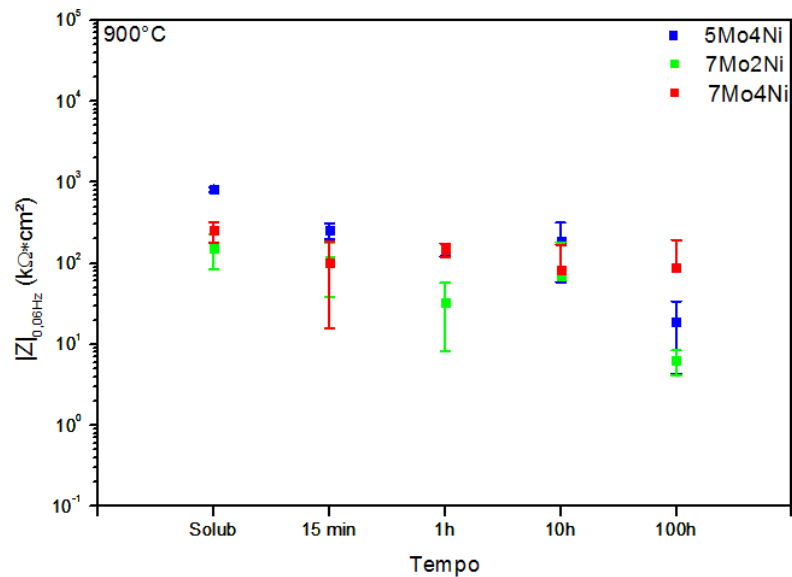
Fonte: elaborado pela a autora, 2019

Figura 30 - Módulo da impedância para as ligas 5Mo4Ni, 7Mo2Ni e 7Mo4Ni com 800°C de temperatura em diferentes tempos de tratamento em meio contendo NaCl 3,5%.



Fonte: elaborado pela a autora, 2019

Figura 31 - Módulo da impedância para as ligas 5Mo4Ni, 7Mo2Ni e 7Mo4Ni com 900°C de temperatura em diferentes tempos de tratamento em meio contendo NaCl 3,5%.



Fonte: elaborado pela a autora, 2019

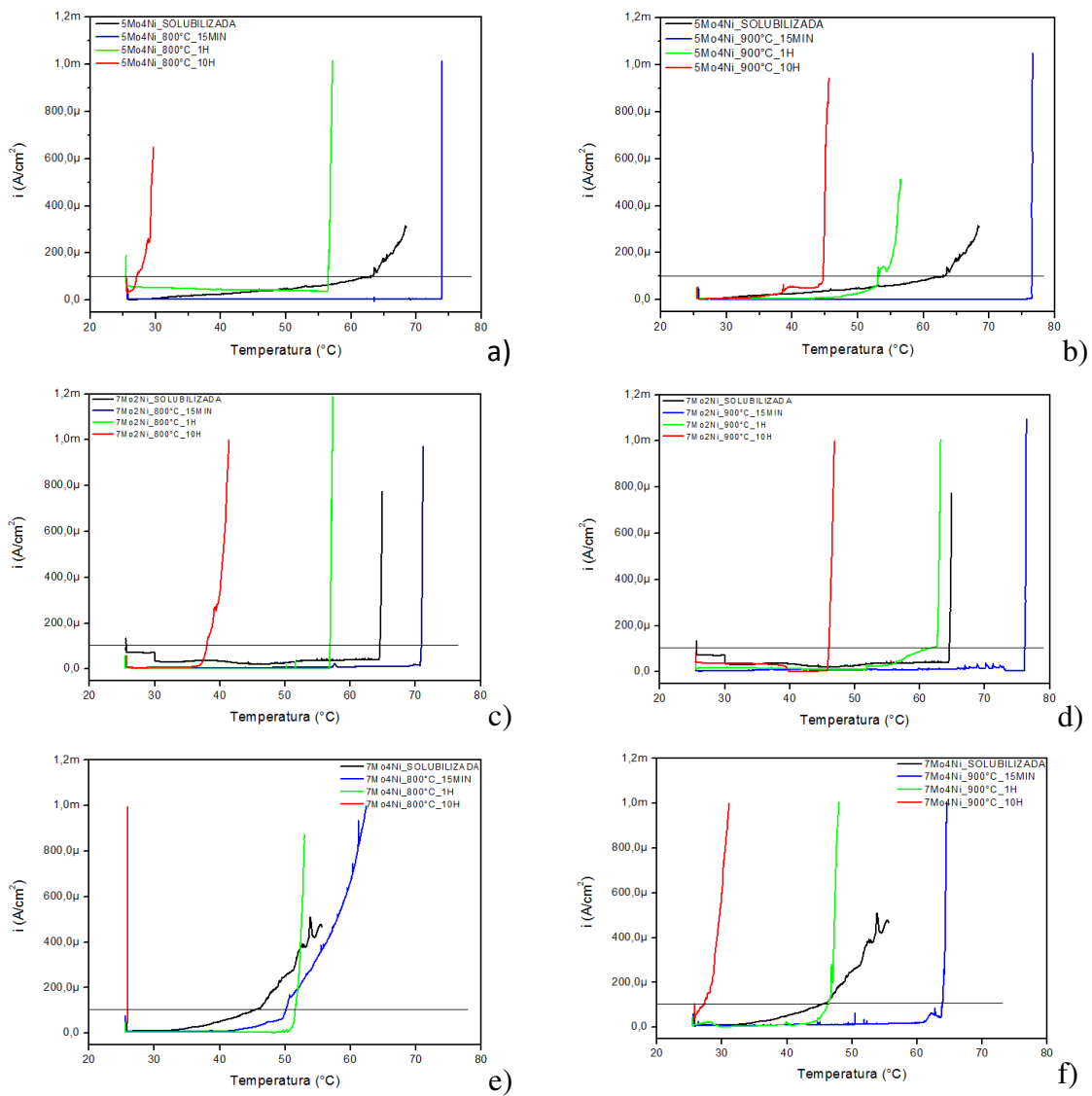
5.6 Temperatura Crítica de Pite (CPT)

Esse ensaio teve com o objetivo classificar os materiais quanto a resistência à corrosão por pite de acordo com a norma ASTM G150-18 e complementar a caracterização da resistência à corrosão localizada de ambas as ligas submetidas à diferentes condições de tratamento térmico, pois sabe-se que a formação de pites é altamente dependente da temperatura (EBRAHIMI *et al.*, 2012). Fixou-se o valor de densidade de corrente determinado de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e abaixo desse valor observa-se a ocorrência de pites metaestáveis. (BURSTEIN; PISTORIUS; MATTIN, 1993)

Foram feitas para todas as amostras o ensaio CPT, com exceção das amostras tratadas com 100 horas, pois o ensaio de polarização (seção 5.3) mostrou uma densidade de corrente elevada, aproximadamente de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, impossibilitando a realização do ensaio CPT nessas condições. A Figura 32 mostra as curvas típicas de densidade de corrente versus temperatura para as diferentes amostras seguindo a metodologia da seção 4.5.4. Os resultados dos aços 5Mo4Ni (800°C) e 7Mo4Ni (800 e 900°C), mostram que no início do teste as amostras tratadas com 10h, apresentam valores de densidades de corrente significativamente maior do que o relatado na literatura para densidade de corrente passiva em aços inoxidáveis (BURSTEIN; PISTORIUS; MATTIN, 1993; EBRAHIMI *et al.*, 2012) e além disso, possui correntes elevada no início em baixas temperatura. Um comportamento semelhante, porém, menos pronunciado, é observado para as ligas solubilizadas 5Mo4Ni e 7Mo4Ni. Nesse caso, a

partir da temperatura de 35°C e 27°C, respectivamente, observa-se um aumento gradativo da corrente, isso se deve ao efeito da temperatura e da área de superfície (EBRAHIMI et al., 2012). Para as demais amostras, verifica-se valores de densidades de corrente baixos já no início do aquecimento, indicando uma boa proteção do filme passivo. Por fim, à medida que a temperatura do ensaio aumenta até ultrapassar o valor de CPT do material, a densidade de corrente aumenta significativamente devido a nucleação e crescimento de pites estáveis.

Figura 32 - Curvas de densidade de corrente versus Temperatura obtidas nos testes de CPT para as ligas 5Mo4Ni [a) 800°C e b) 900°C], 7Mo2Ni [c) 800°C e d) 900°C] e 7Mo4Ni [e) 800°C e f) 900°C] nas diferentes condições de tratamento térmico em meio contendo 3,5% de NaCl.



Fonte: elaborado pela a autora, 2019

Adicionalmente, os valores médios de CPT encontrados para ambos os materiais, bem como o desvio padrão, são apresentados nas Tabela 11 a 13.

Tabela 11 - Valores de CPT das ligas 5Mo4Ni em diferentes envelhecimentos obtidos pelo método potencioestático em 1,0 mol/L NaCl.

Amostra	5Mo4Ni			
	800°C		900°C	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
Solubilizada	61,90	8,62		
15min	68,05	8,3	73,61	4,09
1h	55,79	4,28	53,14	3,31
10h	33,69	6,37	41,8	2,42

Fonte: elaborado pela a autora, 2019

Tabela 12 - Valores de CPT das ligas 7Mo2Ni em diferentes envelhecimentos obtidos pelo método potencioestático em 1,0 mol/L NaCl.

Amostra	7Mo2Ni			
	800°C		900°C	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
Solubilizada	65,80	1,55		
15min	66,43	8,22	76,26	7,63
1h	55,80	1,57	63,79	1,98
10h	42,48	3,17	44,72	1,96

Fonte: elaborado pela a autora, 2019

Tabela 13 - Valores de CPT das ligas 7Mo4Ni em diferentes envelhecimentos obtidos pelo método potencioestático em 1,0 mol/L NaCl.

Amostra	7Mo4Ni			
	800°C		900°C	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
Solubilizada	52,01	0,83		
15min	56,00	2,79	55,58	12,28
1h	52,14	4,56	55,79	12,35
10h	25,78	0,14	27,94	1,9

Fonte: elaborado pela a autora, 2019

Fazendo um comparativo entre as amostras solubilizadas e tratada durante 1h, pode ser observado que os valores obtidos na condição solubilizadas são menores que na amostra tratada, isso se deve a presença de microestrutura completamente ferrítica, com finos carbonetos estabilizados dispersos na matriz (MOURA, 2015). Foi observado também que as amostras tratadas nos diferentes tratamentos, Tabela 11 a 13 uma redução nos valores de CPT com o aumento no tempo de tratamento, alcançando o menor valor para as amostras envelhecida com 10h. Por outro lado, é visto que o aumento da temperatura do envelhecimento de 800 a 900°C tem o efeito benéfico na resistência a corrosão por pite, onde os valores de CPT aumentam. Esse comportamento é um indicativo do efeito da temperatura de envelhecimento na estabilidade do filme passivo.

Os resultados permitem concluir que, entre as amostras envelhecidas, o aumento da temperatura do ensaio influenciou de forma positiva a susceptibilidade à corrosão, já que as amostras mostraram uma queda significativa nos valores de CPT, reduzindo a suscetibilidade à corrosão das ligas em estudo.

Após os testes de CPT, as superfícies das amostras foram analisadas por microscopia ótica, conforme anexo 1. Foi possível observar uma maior degradação na superfície para as ligas envelhecida com 10h com a microestrutura revelada das amostras.

6 CONCLUSÕES

A partir dos dados experimentais obtidos no presente trabalho, é possível extrair as seguintes conclusões:

- Por meio das medidas de microdureza Vickers foi possível determinar indiretamente a presença de fases deletérias e a cinética de precipitação dessa fase. A máxima formação de fases deletérias foi observada para as amostras envelhecidas a 800°C por 100 h das amostras em estudo.

- Foi verificado por meio de polarização cíclica que, com exceção das amostras tratada a 100 horas, não foi observado diferença significativa com relação a densidade de corrente. No caso do Epite ocorreu uma redução para as amostras tratadas na temperatura de 800°C durante 100 horas e para a amostra 5Mo4Ni tratada com 800°C durante 10h. A quebra do potencial ocorreu aproximadamente em 500 mV vs. Ag/AgCl, indicando que com o aumento do Ni e Mo ocorreu uma sinergia prejudicial a resistência a corrosão das amostras. Esses resultados foram confirmados por meio de técnicas de microscopia ótica e eletrônica de varredura.

- As medidas de cronoamperometria mostraram para todas as amostras tratadas com 100 horas e liga 7Mo4Ni com 10 horas, densidade de corrente elevada, garantindo o estabelecimento de pites estáveis iniciando a partir de fases deletérias e inclusões após a quebra do filme passivo.

- Os resultados de EIE realizados no potencial de corrosão, mostraram que os aços investigados apresentaram valores de resistência à polarização similares entre as amostras solubilizadas e envelhecidas até 10h, com exceção da amostra 7Mo4Ni tratada com 10h. Para estas amostras foi observado a formação de um segundo arco capacitivo evidenciando um filme passivo menos estável. Para o envelhecimento a 100h, foi observado indicio de um segundo arco capacitivo com valor de impedância extremamente baixo. Entretanto, uma comparação entre as amostras envelhecidas com 100 horas mostra queda na resistência à corrosão, nas temperaturas de 600 a 800°C e um aumento na resistência à corrosão, devido a redistribuição das fases intermetálicas na microestrutura das amostras tratadas com 900°C.

- As medidas de CPT mostraram valores menores para as amostras envelhecidas com 10h, enquanto que as amostras solubilizadas, apresentaram valores menor que as amostras tratada com 15 min, sugerindo maior resistência do filme de passivação em meio de 1M NaCl nas amostras 15min. Em comparação com ambas as temperaturas, foi observado um discreto aumento no CPT para 900°C.

- De um modo geral, as amostras de 800°C apresentaram pior resistência à corrosão. Adicionalmente, todas as amostras de 100h, também não apresentaram desempenho satisfatório, esse resultado deve-se, a quantidade de fase deletéria precipitada conforme observado nos ensaios de microdureza e MEV.
- A liga 7Mo2Ni apresentou melhor resistência à corrosão podendo ser atribuída a sinergia do Mo e Ni na matriz da microestrutura que favoreceu positivamente a resistência a corrosão.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, T.F.D.; KLIAUGA, A.M.; PLAUT, R.L. e PADILHA, A.F. Precipitation of Laves phase in a 28%Cr–4%Ni–2%Mo–Nb superferritic stainless steel. **Materials Characterization**, v.59, n.5, p.503-507, 2008.
- ANDRADE, T.F.D. **Precipitação de fase de laves no aço inoxidável superferrítico 28%Cr–4%Ni–2%Mo–Nb**, 2006. 85 f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006
- ASTM G150 - **Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels and Related Alloys**, USA, 2018.
- AVELINO JUNIOR, A. F., **Estudo da corrosão do aço maraging grau 300 em meio de cloreto contendo CO₂ e H₂S**. 2017. 135 f. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFC, Fortaleza, 2017.
- BAIN, E. C. **Functions of the alloying elements in steel**. 4nd ed. Pittsburgh: ASM, 1945. 312 p.
- BAPTISTA, I. P.; JÓIA, C. J. B. M.; FONTES, R. G. M.; CARVALHO, L. J. **Sistema e metodologia de avaliação da corrosividade naftênica em laboratório**. In: COTEQ, 7., 2003, Florianópolis. Santa Catarina: Conferência sobre tecnologia de equipamentos, 2003, 8 p.
- BARD, A.; FAULKNER, L. **Electrochemical methods: principles and applications**. Electrochemical Methods: Principles and applications, 2001.
- BROWN, E. L.; BURNETT, M. E.; PURTSCHER, P. T.; KRAUSS, G. Intermetallic phase formation in 25Cr-3Mo-4Ni ferritic stainless steel. **Metallurgical Transactions**, v. 14, n. 4, p. 791-800, 1983.
- BRYTAN, Z.; NIAGAJ, J.; REIMAN, T. Corrosion studies using potentiodynamic and EIS electrochemical techniques of welded lean duplex stainless steel UNS S82441. **Applied Surface Science**, v. 388, p. 160–168, 2015.
- BURSTEIN, G.T.; PISTORIUS, P.C.; MATTIN, S.P. The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel. **Corrosion Science**, v. 35, p. 57–62, 1993.
- CORTIE, M., M. DU TOIT Stainless Steels, Ferritic. **Module in Materials Science and Materials Engineering**, p. 3037-3039, 2016.
- COSTA E SILVA, A. L. V.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. 3. ed. São Paulo: Ed. Blucher, 2010. 646 p.
- DOWLING, N. J. E.; KIM, H.; KIM, J.-N.; AHN, S.-K.; LEE, Y.-D. Corrosion and Toughness of Experimental and Commercial Super Ferritic Stainless Steels. **Corrosion (NACE) internacional**, v. 55, n. 8, p. 743-755, 1999.

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

FAYYAD, M. EMAN., KISHOR K. SADASIVUNI, DEEPALEKSHMI PONNAMMA, MARIAM AL ALI AL-MAADEED. Oleic acid-grafted chitosan/graphene oxide composite coating for corrosion protection of carbon steel. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 871-878, 2016

GALLO, G.; EDMONDSON, J. The Effect of Molybdenum on Stainless Steels and Naphthenic Acid Corrosion Resistance. In: Proceedings of the Corrosion, 2008, New Orleans. Houston: **Corrosion (NACE) internacional**, 2008, 13 p.

GENTIL, V. **Corrosão**. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 6. ed. Rio de Janeiro, 2011

GOMES DA SILVA, M. J.; HERCULANO, L. F. G.; URCEZINO, A. S. C.; ARAÚJO, W. S.; DE ABREU, H. F. G.; DE LIMA-NETO, P. Influence of Mo content on the phase evolution and corrosion behavior of model Fe–9Cr–xMo (x = 5, 7, and 9 wt%) alloys. **Journal of Materials Research**, v. 30, n. 12, p. 1999-2007, 2015.

GUIMARÃES, R. F., **Efeito do teor de Molibdênio na microestrutura de juntas soldadas em ligas Fe-Cr-Mo**. 2011. 178 f. Tese (Doutorado) Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

HE, L. *et al.* Effect of Solution Annealing Temperature on Pitting Behavior of Duplex Stainless Steel 2204 in Chloride Solutions. **Journal of Iron and Steel Research**, v. 23, n. 4, p. 357–363, 2016.

HENRIET, D. **Stainless steel surface treatments** (Chapter 24). Em: Stainless Steels. P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER (Scientific Editors), Les Editions de Physique, France, p. 823-850, 1993.

HERCULANO, L. F. G. **Influência do teor de molibdênio na resistência à corrosão e formação de fases em ligas modelo Fe-Cr-Mo**. 2011. 119 f. (Doutorado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFC, Fortaleza, 2011.

H.-H. LU *et al.* Formation of intermetallics and its effect on microstructure and mechanical properties of 27Cr-4Mo-2Ni super ferritic steels. **Materials Characterization**. v. 151, p. 470-479, 2019.

HONEYCOMBE, R. W. K.; BHADESHIA, H. K. D. H. **Steels Microstructure and Properties**. 3rd ed. 2006. 71-286 p.

JANIKOWSKI, D.; BLESSMAN, E. Super-ferritic Stainless Steels –The Cost Effective Answer for Heat Transfer Tubing. In: Corrosion Conference, 2008: **Corrosion (NACE) International**, 2008, New Orleans. New Orleans: NACE International.

JANG, H.; KWON, H. In situ study on the effects of Ni and Mo on the passive film formed on Fe–20Cr alloys by photoelectrochemical and Mott–Schottky techniques. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 590, n. 2, p. 120-125, 2006.

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. 2nd ed. USA: Prentice-Hall, 1996. 5-234 p.

KELLY, R. G. SCULLY, J. R.; SHOESMITH, D.; BUCHHEIT, R. G. **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering**. CRC Press, 2002. ISBN 0203909135.

KOVAK, C.W. **High Performance Stainless Steels**. Nickel development Institute, USA, 2011. Disponível em <https://www.nickelinstitute.org/~media/Files/TechnicalLiterature/HighPerformanceStainlessSteels_11021_.ashx> Acesso em: 13 jul. 2017.

KWON, H.-S.; JANG, S.-P. Effects of Ni on Stress Corrosion Susceptibility of High-Cr Ferritic Stainless Steels in Hot Cl– Solution. **Corrosion (NACE) international**, v. 49, n. 10, p. 802-808, 1993.

L. FREIRE, M.A. Catarino, M.I. Godinho, M.J. Ferreira, M.G.S. Ferreira, A.M.P. Simões, M.F. Montemor, **Cement and Concrete Composites**. v. 34, n. 9, p. 1075-1081, 2012.

LIMA, H. M. L. F., **Efeito do tratamento térmico na passivação dos aços inoxidáveis superduplex astm a 890/a 890m grau 5a e 6a**. 2017. 100f. Dissertação (Mestrado) Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

LIMA, H. M. L. F., **Avaliação do comportamento eletroquímico, caracterização microestrutural e mecânica dos aços inoxidáveis fundidos astm a 890 grau 1b e 3a**. 2019. 161f. Tese (Doutorado) Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

LOABLE, C., VIÇOSA, I.N, MESQUITA, T. J., MANTEL, M., NOGUEIRA, R. P., BERTHOM, G., CHAUVEAU, E., ROCHE, V, Synergy between molybdenum and nitrogen on the pitting corrosion and passive film resistance of austenitic stainless steels as a pH-dependent effect. **Materials Chemistry and Physics** v. 186, p.237-245, 2017.

LLEWELLYN, D. T.; HUDD, R. C. **Steels metallurgy and applications**. 3.ed. (Terceira edição) Butterworth Heinemann, 1998. 327 p.

MAGNABOSCO, R.; FALLEIROS, A.N. Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged Duplex Stainless Steel. **Corrosion**, v. 61, n. 2, p.130-136, 2005.

MICHALSKA, J.; SOZANSKA, M. Qualitative and Quantitative Analysis of σ e χ Phases in 2205 Duplex Stainless Steel. **Materials Characterization**. v. 56, 355-362, 2006

MIYATA, Y.; HANDA, T.; TAKAZAWA, H. An analysis of current fluctuations during passive film breakdown and repassivation in stainless alloys. **Corrosion Science**, v. 31, p. 465-470, 1990.

MOURA, L. B. **Cinética de transformação de fases em novos aços inoxidáveis superferríticos com alto molibdênio**, 2015. 172f. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

MOURA, L. B. **Influência do teor de Cr e Mo na microestrutura e na textura de liga FeCrMo**. 2010. 110 f. Dissertação Mestrado (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

MOURA, L. B.; GUIMARÃES, R.F.; ABREU, H.F.G.; MIRANDA, H.C. E TAVARES, S.S.M. Naphthenic Corrosion Resistance, Mechanical Properties and Microstructure Evolution of Experimental Cr-Mo Steels with Mo Content. **Materials Research**, v.15, n.2, 2012.

MOURA, L. B.; ABREU, H.F.G.; ARAÚJO, W.S.; FRANCO, J.F.B.; SAMPAIO, M.C., MAURÍCIO, F.E.R., Embrittlement and aging at 475 °C in an experimental superferritic stainless steel with high molybdenum content. Elsevier. **Corrosion Science** v. 137, p.76-82, 2018.

NEGREIROS, Y. S.; HERCULANO, L. F. G.; LIMA-NETO, P.; ARAUJO, W. S.; GUIMARÃES, R. F.; ABREU, H. F. G. **Efeito do teor de Mo na resistência a corrosão de ligas FeCrMo**. In: CBCiMat 18: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de galinhas. p.11.

NG, P. G.; CLARKE, E.; KHOO, C. A.; FOURLARIS, G. **Microstructural evolution during aging of novel superferritic stainless steel produced by the HIP process**. Materials Science and Technology, v. 22, n. 7, p. 852-858, 2006.

OLUBAMBI, P. A.; POTGIETER, J. H. e CORNISH, L. Corrosion behaviour of superferritic stainless steels cathodically modified with minor additions of ruthenium in sulphuric and hydrochloric acids. **Materials and Design**, v.30, n.5, p.1451–1457, 2009.

OLSSON, C.O.A, The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austenoferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS. **Corrosion Science**. v. 37, n. 3, p. 467-479, 1995.

REIS, F. E. U. **Influência do alto teor de Mo na microestrutura de liga Fe-Cr**. 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

REY, Alberto. **Estudio de la Corrosion Electroquímica en los Bronces de Aluminio com Niquel (NAB)**. Dissertação (Mestrado). Programa de Master em Nuevos Materiales de la Universidad del Pais Vasco. Santander – Espanha, 2014

SAADI, S. AL et al. Passivity breakdown of 316L stainless steel during potentiodynamic polarization in NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 111, p. 720–727, 2016.

SILVA, A.U.A.D., **Estudo da caracterização e da corrosão em meio de NaCl do aço inoxidável duplex obtido por metalurgia do pó**. 2017. 57 f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

SILVA, J. J. M., **Análise de textura e propriedades magnéticas em aços maraging 300 e 350 em várias condições de tratamento**. 2015. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

SILVA, M. J. **Estudo do efeito da precipitação da fase sigma na resistência à corrosão do aço duplex sinterizado**. 2019. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

SEDRICKS, A. J., **Corrosion of stainless steels**, 2nd ed. New York: Wiley, Interscience Publication, 1996.

SMITH, W. F. **Structure and Properties of Engineering Alloys**. 2nd ed. Ed. Mc.Graw-Hill, 1993. 288-303 p.

TAIT, W. S. **An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists**. Pair O'Docs Publications, Racine, Wisconsin, 1994.

TAVARES S.S.M., SILVA M.R., NETO J.M., PARDAL J.M., FONSECA M.P.C., Magnetic Properties of a Ni-Co-Mo-Ti Maraging 350 Steel; **Journal of Alloys and Compounds**, v. 373, n. 1-2, p. 304-311, 2004.

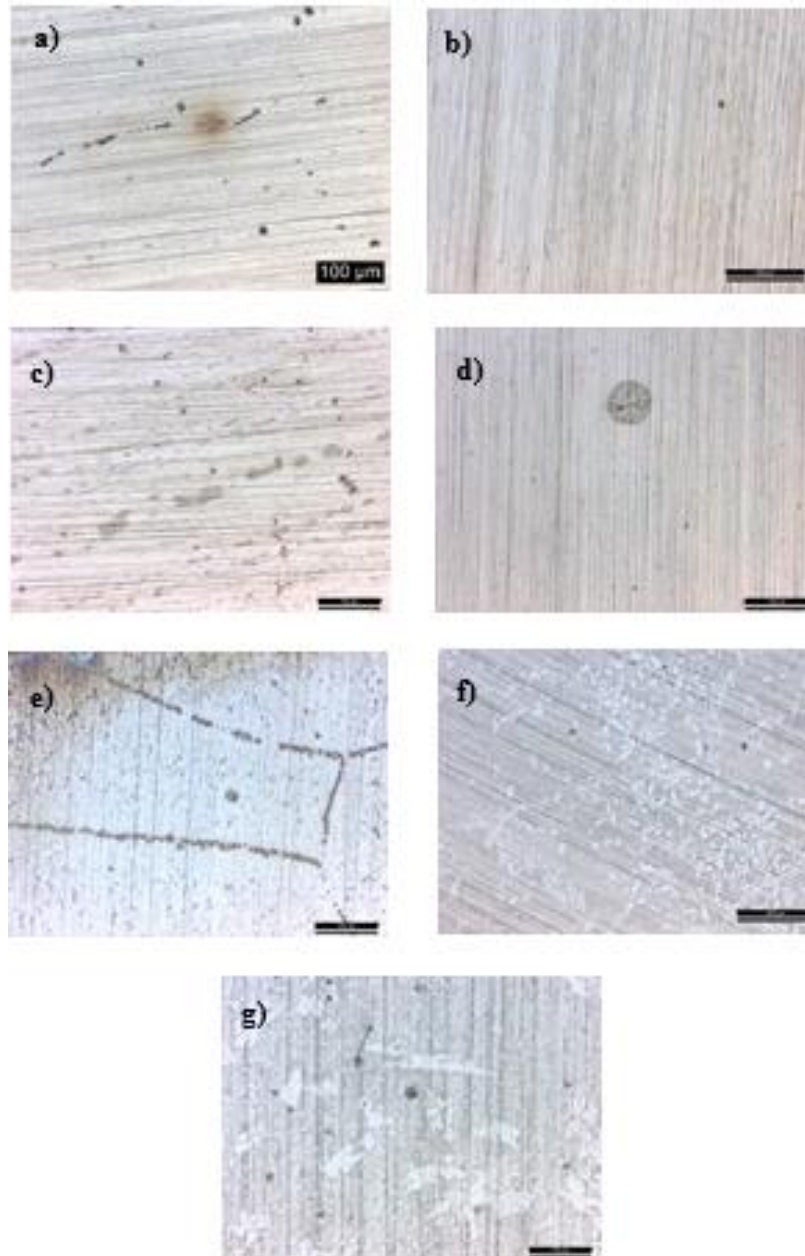
WOLYNEC,S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003. v. 49.

ZOLIN, IVAN – **Materiais de Construção Mecânica**, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria, Santa Maria – RS, 2011.

XIA, D. A. et al. A mechanistic study on thiosulfate-enhanced passivity degradation of Alloy 800 in chloride solutions Dahai. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 510–525, 2013.

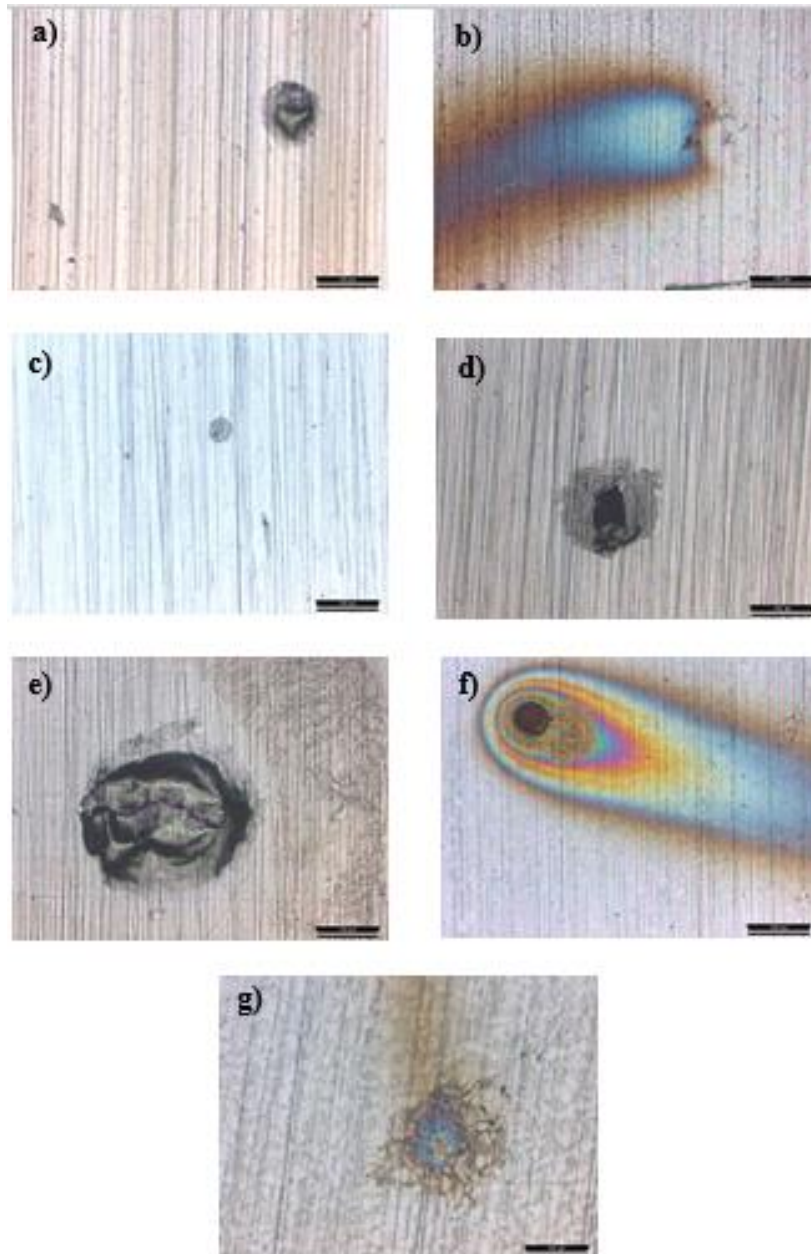
XU, W.; SAN MARTIN, D.; RIVERA DÍAZ DEL CASTILLO, P. E. J.; VAN DER ZWAAG, S. Modelling and characterization of chi-phase grain boundary precipitation during aging of Fe–Cr–Ni–Mo stainless steel. **Materials Science and Engineering**, v. 467, n. 1-2, p. 24-32, 2007.

APÊNDICE A - ANÁLISE SUPERFICIAL POR MO APÓS O ENSAIO DE CPT DAS AMOSTRAS DE AÇO 5MO4NI NA CONDIÇÃO (A) SOLUBILIZADA E ENVELHECIDAS POR 15 MIN A (B) 800°C (C) 900°C, 1H A 800°C(D) (E)900°C E 10H A (F) 800°C (G) 900°C (20X).



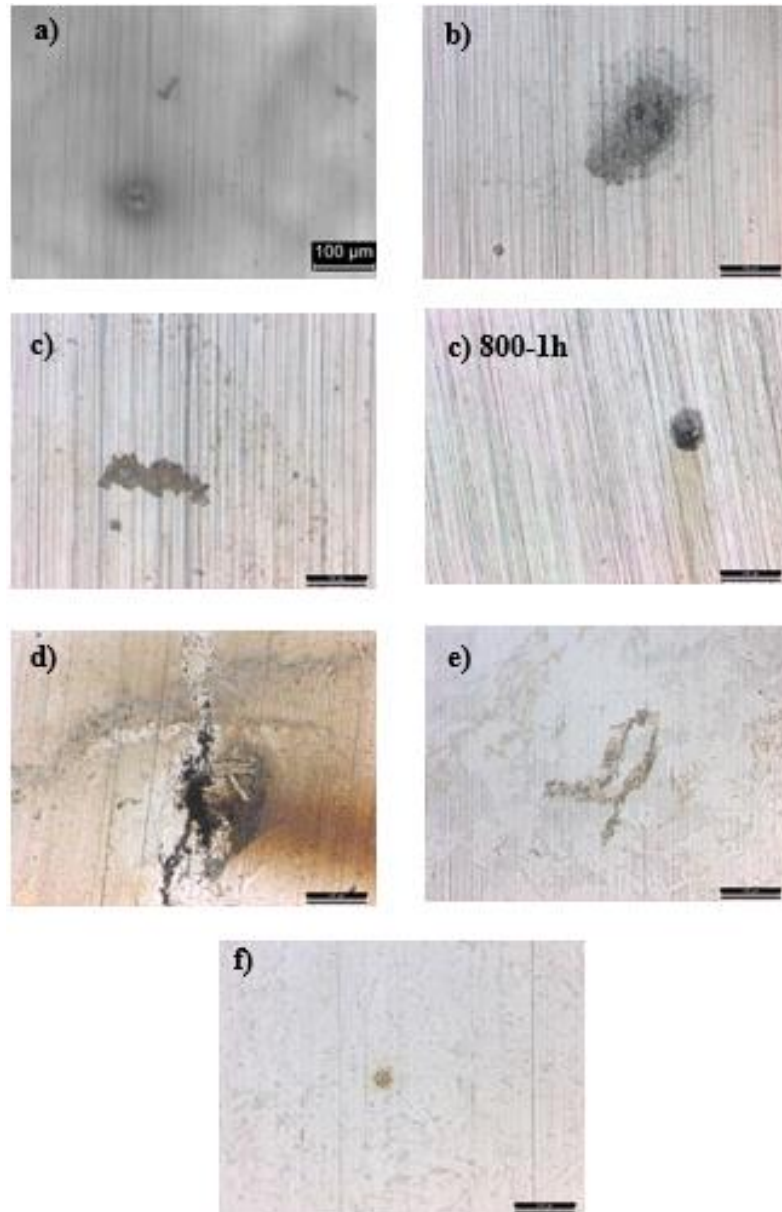
Fonte: elaborado pela a autora, 2019

APÊNDICE B - ANÁLISE SUPERFICIAL POR MO APÓS O ENSAIO DE CPT DAS AMOSTRAS DE AÇO 7MO2NI NA CONDIÇÃO (A) SOLUBILIZADA E ENVELHECIDAS POR 15 MIN A (B) 800°C (C) 900°C, 1H A (D)800°C (E)900°C E 10H A (E) 800°C (F) 900°C (20X).



Fonte: elaborado pela a autora, 2019

APÊNDICE C - ANÁLISE SUPERFICIAL POR MO APÓS O ENSAIO DE CPT DAS AMOSTRAS DE AÇO 7MO4NI NA CONDIÇÃO (A) SOLUBILIZADA E ENVELHECIDAS POR 15 MIN A (B) 800°C (C) 900°C, 1H A 800°C (D) 900°C E 10H A (E) 800°C (F) 900°C.



Fonte: elaborado pela a autora, 2019