

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS PARCIALMENTE CRISTALINAS A BASE DE ZIRCÔNIO PARA USO EM AMBIENTE MARINHO

Rafael Gracio Teixeira

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro, D.Sc.

Rio de Janeiro Dezembro de 2014

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS PARCIALMENTE CRISTALINAS A BASE DE ZIRCÔNIO PARA USO EM AMBIENTE MARINHO

Rafael Gracio Teixeira

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinado por:

Rajaula Jartuskibeiro Prof. Rafaella Martins Ribeiro, DSc.

thoy Santos

Prof. Dilson Silva dos Santos, DSc.

r. Monique Osório Talarico da Conceição, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL DEZEMBRO de 2014

Teixeira, Rafael Gracio

Síntese e Caracterização de Ligas Parcialmente Cristalinas a Base de Zircônio para Uso em Ambiente Marinho/ Rafael Gracio Teixeira. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2014.

VII, 73 p.: il.; 29,7cm.

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/

Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 68-73.

 Ligas a base de zircônio. 2. Ligas parcialmente cristalinas. 3. Corrosão. I. Ribeiro, Rafaella Martins. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Síntese e caracterização de ligas parcialmente cristalinas a base de zircônio para uso em ambiente marinho. Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS PARCIALMENTE CRISTALINAS A BASE DE ZIRCÔNIO PARA USO EM AMBIENTE MARINHO

Rafael Gracio Teixeira

Dezembro/2014

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro

Curso: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Ligas a base de zircônio são reconhecidamente resistentes à corrosão. Com o passar dos anos novas estruturas foram descobertas, como por exemplo ligas amorfas e parcialmente cristalinas que apresentam propriedades de corrosão interessantes. Este trabalho consiste em um estudo sobre a fabricação de duas ligas parcialmente cristalinas a base de zircônio, Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀ e Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀, obtidas a partir de fusão a arco seguido de resfriamento rápido (suction casting), e avaliação de suas propriedades em relação à corrosão e sua aplicabilidade em ambientes agressivos, mais especificamente ambiente marinho, para serem utilizadas como revestimento ou em substituição aos aços inoxidáveis duplex e superduplex. Análises de DRX indicaram que as ligas apresentaram estrutura parcialmente cristalizada. A microestrutura resultante foi analisada por MEV e a resistência à corrosão foi avaliada através do ensaio de polarização em solução 3,5%. A amostra Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ apresentou resultados inferiores em relação à corrosão no estado parcialmente cristalino enquanto a amostra Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀ apresentou melhora significativa na resistência à corrosão quando comparado ao estado cristalino, porém abaixo ou muito semelhante à resistência de aços inoxidáveis duplex e superduplex já utilizados para as aplicações sugeridas.

Palavras chave: ligas de zircônio, ligas parcialmente cristalinas, corrosão.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

FABRICATION AND CARACTERIZATION OF PARTIALLY CRISTALIZED ZIRCONIUM BASED ALLOYS FOR MARINE ENVIRONMENT APPLICATION

Rafael Gracio Teixeira

December/2014

Advisor: Rafaella Martins Ribeiro

Course: Metallurgical and Materials Engineering

Zr based alloys are known as good corrosion resistance alloys. Over the year, new structure were discovered, such as amorphous and partially cristalized alloys, that have interesting corrosion properties. This work presents a study on the fabrication of two special alloys, Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀ and Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀, obtained from arc melting followed by rapid cooling (suction casting) and an assessment of yours corrosion properties and applicability in agressive envrionments, more specifically, marine environments for uses such as claddings or in substitution of duplex ou superduplex stainless steel. XRD analysis indicated that the alloys presented partially cristallized structure. The resulting microstructure was analyzed by SEM and the corrosion resistance was evaluated by a polarization test with a 3,5% NaCl electrolyte. Sample Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ presents less corrosion resistance in partially cristallyzed state, as sample Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀ shows a corrosion resistance improvement in comparison with the cristallyzed state, however below or very similar to duplex and superduplex stainless steel already used for these applications.

Key-words: zirconium based alloys, partially crystallized alloys, corrosion.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFIA	
2.1 MERCADO NACIONAL E PETRÓLEO	
2.2 DESAFIO DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO	6
2.3 CORROSÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO	7
2.4 AÇOS INOXIDÁVEIS	9
2.4.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos	
2.4.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos	
2.4.3 Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex	
2.4.4 Corrosão em Aços Inoxidáveis	14
2.5 LIGAS A BASE DE ZIRCÔNIO	17
2.5.1 Ligas Especiais (Amorfas e Parcialmente Cristalinas)	
2.5.1.2 Fabricação de Ligas Especiais	
2.5.1.3 Ligas Especiais de Zircônio	
2.6 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE CORROSÃO	
2.6.1 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica	
2.6.2 Curvas de Polarização	
3 MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1 MATERIAIS	
3.2 MÉTODOS	
3.2.1 Forno de Fusão a Arco sob Atmosfera de Argônio	
3.2.2 Difração de raio-X (DRX)	
3.2.3 Ensaio de Polarização	
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIO-X	

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
5 CONCLUSÕES	67
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	51
4.2 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO	47

1 INTRODUÇÃO

Por mais que haja uma procura por novas fontes de energia, renováveis e não poluentes, o petróleo continua sendo o combustível mais utilizado do planeta. Estudo divulgado pela Petrobrás revelou que em 2030, 81% da matriz energética mundial será composta por combustíveis fósseis sendo petróleo e gás responsáveis por 52 % do total. Em termos de Brasil, em 2030 a participação de petróleo e gás totalizará 43,5 % da matriz energética nacional [1]. Baseado nesses números, uma projeção óbvia é que as indústrias voltadas a produção desses bens cresçam, invistam e consequentemente consumam mais.

Uns dos principais consumíveis da indústria de óleo e gás, principalmente quando se trata das aplicações em ambiente marinho, são as estruturas metálicas utilizadas, sejam tubulações, equipamentos, pequenas peças e até instalações de maior porte. Grande parte desse consumo é consequência do processo corrosivo causado pelo ambiente ao qual o metal está exposto. A corrosão é responsável por bilhões de dólares em de prejuízo à indústria de óleo e gás, sendo que 80% da corrosão ocorre em ambiente aquoso [2].

Existem diversas maneiras de combater e prevenir a corrosão, entre elas estão técnicas de proteção catódica, utilização de revestimentos, utilização de inibidores e seleção adequada de materiais. Tratando-se de seleção adequada de materiais, ao longo dos anos foram desenvolvidas novas ligas metálicas que conciliam boas propriedades mecânicas com excelente resistência à corrosão. Dentre essas ligas destacam-se os aços inoxidáveis, mais precisamente os aços inoxidáveis duplex e superduplex, que são aços com elevado teor de elementos de liga desenvolvidos como alternativa a outros tipos de aços inoxidáveis, para aplicações que exigem elevada resistência à corrosão e resistência mecânica [3], porém dependendo das condições as quais elas são aplicadas, podem sofrer corrosão [4]. Um exemplo é a utilização de aços inoxidáveis em ambiente contendo cloretos, como é o caso da água do mar. Nessas condições há uma queda na resistência à corrosão dessas ligas o que pode levar a problemas catastróficos.

A partir do problema apresentado pelos aços inoxidáveis, uma alternativa seria a utilização de ligas especiais a base de zircônio para serem usadas como revestimento ou em substituição aos aços inoxidáveis visando melhorar a resistência à corrosão em ambiente marinho. Teoricamente as ligas amorfas apresentam resistência à corrosão elevada em virtude da estrutura homogênea, sem a presença de precipitados de segunda

fase, contornos de grão e outros defeitos estruturais que serviriam como sítios preferenciais para corrosão.

Este trabalho tem como objetivo a fabricação de duas ligas a base de zircônio com composições Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀ e Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ produzidas através de métodos de resfriamento rápido (*suction casting*) visando a obtenção de uma estrutura (parcialmente cristalina) que propicie melhores resultados em relação à corrosão.

Os resultados obtidos a partir de ensaios de polarização em solução 3,5 % NaCl mostraram que a liga com composição Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ apresentou menor resistência à corrosão em seu estado parcialmente cristalino quando comparado ao estado cristalino. Já a amostra Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀ demonstrou maior resistência à corrosão no estado parcialmente cristalino. Porém em comparação aos aços inoxidáveis já utilizados para aplicação em ambiente marinho, obtiveram desempenho inferior em relação à corrosão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MERCADO NACIONAL DE PETRÓLEO

A produção nacional de petróleo vem crescendo com o tempo, sendo fruto da combinação da descoberta de novas jazidas com inovações tecnológicas. Historicamente, o Brasil dependeu, em larga escala, de petróleo importado para fazer frente às suas necessidades. O país foi duramente afetado na década de 1970, com os dois choques do petróleo, em 1973 e em 1979 [5]. Com o aumento da produção nacional e busca por fontes alternativas de energia, o Brasil está diminuindo sua exposição à volatilidade do preço do petróleo.

O preço do petróleo está relacionado à sua qualidade, sendo ela medida através da densidade e teor de enxofre existente no óleo. A densidade do petróleo, medida importante para o refinador, tem um padrão comercial definido pelo *American Petroleum Institute* (API), que permite antecipar o conteúdo do petróleo em frações leves, médias e pesadas. Um petróleo menos denso tem grau API mais elevado e maior valorização no mercado, porque rende um volume maior de derivados leves [6]. Petróleos leves são aqueles com grau API maior que 31°, os petróleos considerados médios são aqueles com grau API entre 22° e 31°, já os óleos pesados são os que possuem grau inferior a 22°.

Foi a partir da década de 80 que a produção nacional de petróleo entrou em franca expansão, como pode ser observado na figura 1. A descoberta do poço de Campos foi fator determinante para esse aumento. A descoberta de novas reservas acompanhou o crescimento da produção, com isso evitou-se o risco de desabastecimento a longo prazo, conforme pode ser observado na figura 2.

3



Figura 1: Evolução da produção nacional de petróleo. Adaptado de [5].



Tanto o aumento da produção quanto a descoberta de novas reservas estão acompanhadas de um intenso crescimento nos investimentos. Principalmente no caso do Brasil, onde as reservas estão, em sua maioria, em águas profundas, a necessidade de capital é ainda maior [5].

A produção interna manterá a tendência de alta ao menos pelos próximos 8 anos segundo a Empresa de Pesquisa Energética em estudo publicado no plano decenal de expansão de energia 2022 [7]. A figura 3 ilustra a projeção de crescimento da produção nacional entre os anos de 2013 a 2022. Nota-se que a produção nacional irá dobrar nos próximos oito anos.



Figura 3: Projeção para a produção nacional de petróleo. Adaptado de [7].

Para o cálculo da projeção as reservas nacionais foram divididas em quatro tipos diferentes e foi feita a projeção da produção para cada uma das quatro unidades produtivas (UP) separadamente.

• UP de recursos descobertos em áreas já contratadas (RT). É o somatório das reservas provadas, prováveis e possíveis de cada campo produtor contratado. As reservas provadas são as quantidades de petróleo que podem ser estimadas com um nível de certeza satisfatório como sendo comercialmente recuperáveis de jazidas já conhecidas. Reservas prováveis são uma categoria de reservas provadas com a diferença de que possuem maior incerteza técnica, comercial, reguladora ou econômica que impede que sejam classificadas como provadas. As reservas possíveis são uma categoria de reservas prováveis porém com incerteza ainda maior [7].

• UP de recursos contingentes (RC), isto é, quantidade de petróleo definida como potencialmente recuperáveis a partir de jazidas já conhecidas. Várias são as razões para

uma reserva ser classificada nessa categoria. Pode ser por questões de maturidade do projeto, questões tecnológicas ou de mercado [7].

• UP de recursos não descobertos em áreas já contratadas (RND-E). São quantidades de petróleo estimadas como sendo potencialmente recuperáveis a partir de jazidas desconhecidas [7].

• União: são UP de recursos, sejam eles descobertos ou não descobertos, em áreas da União que ainda não foram concedidas para exploração [7].

Os investimentos também acompanharão o crescimento da produção e estão previstos investimentos entre 317 e 348 bilhões de dólares para o período. Tamanho investimento é justificado pela importância que a indústria do petróleo tem para a economia brasileira. A participação do segmento de petróleo e gás natural no PIB (Produto Interno Bruto, que mede a soma de riquezas produzidas no país) do Brasil aumentou de 3% em 2000 para 12% em 2010 e chega a 13% nos dias de hoje [8].

2.2 DESAFIOS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Tanto a exploração quanto a produção do petróleo são processos extremamente complexos os quais requerem atenção e conhecimento. A indústria do petróleo está repleta de desafios, sejam eles tecnológicos, sociais, ambientais, políticos, etc.

Do ponto de vista ambiental o desafio é claro. A indústria de óleo e gás, com um histórico recente de grandes acidentes que impactaram fortemente a opinião pública, está e estará no centro das atenções nessa questão. As empresas do setor estão investindo cada vez mais em sistemas de produção mais seguros e na prevenção e no treinamento. Embora os indicadores de segurança das grandes empresas claramente venham melhorando ano a ano, é também verdade que a pressão da sociedade organizada também aumenta, assim como as demandas dos órgãos reguladores e fiscalizadores [9].

Os desafios sociais e políticos, principalmente no Brasil, estão muito conectados. A maior empresa do setor, responsável por 85,2% da produção nacional de óleo e gás, segundo dados da Agência Nacional do Petróleo (ANP) divulgados no dia 03/06/2014, é estatal [10].

Os desafios tecnológicos são os de maior interesse para esse estudo e de longe os mais críticos. Principalmente com a descoberta do pré-sal, novos desafios surgiram. O

óleo do pré-sal não é um óleo fácil de obter. São poços perfurados a longas distâncias da costa, extremamente profundos além de existir rochas de difícil perfuração [9].

Outro grande desafio técnico se refere à exploração e produção de reservatórios não convencionais. Para produzir petróleo e gás nesses tipos de rocha, é necessária a execução massiva de fraturamento de poços. Essa tecnologia está disponível no mercado brasileiro, mas certamente não na escala necessária. Muitos fornecedores relacionados à perfuração, completação e fraturamento de poços deverão se instalar no Brasil para que os reservatórios não convencionais sejam uma realidade no país [9].

2.3 CORROSÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Corrosão é a deterioração de um material, geralmente um metal, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, associada ou não a esforços mecânicos [11]. A corrosão química é quando há ataque do agente químico diretamente sobre o material. Nesse mecanismo de corrosão não existe transferência de elétrons, não havendo então corrente elétrica. Este processo consiste na reação química é um processo espontâneo onde ocorrem, simultaneamente, as reações anódicas (oxidação) e catódicas (redução), causando assim, como resultado final, a deterioração do metal. A transferência dos elétrons da região anódica para a catódica é feita por meio de um condutor metálico, e a difusão de ânions e cátions na solução fecha o circuito elétrico [12].

Na produção *offshore* o fenômeno da corrosão ganha maior relevância devido a existência de grandes e inúmeras estruturas posicionadas em alto mar. O tipo mais comum de corrosão encontrada em ambiente marinho é a corrosão localizada, principalmente a corrosão por pites. A corrosão por pites é também o tipo mais difícil de se controlar e por isso requer muita atenção.

Os custos atribuídos a problemas causados pela corrosão de qualquer tipo estão estimados em 3% a 5% do PIB dos países industrializados. Tratando apenas da indústria de óleo e gás, os custos anuais com a corrosão chegam a \$ 1.37 bilhões de dólares para reparos de peças danificadas e outras dezenas de bilhões investidos em tratamentos para preveni-la [13].

A corrosão em meio aquoso é a principal causa de deterioração de equipamentos e instalações industriais, cerca de 80% dos casos de deterioração por corrosão são de

natureza eletroquímica, principal tipo de corrosão na indústria de óleo e gás, o que explica a importância e o interesse das pesquisas no estudo da corrosão [2].

A corrosão, em ambiente marinho, ocorre em condições muito específicas e é caracterizada, principalmente, pela presença de gases como CO_2 e H_2S , microorganismos e grande quantidade de cloretos dissolvidos na água. Dessa forma, se faz necessário, cada vez mais, estudar alternativas para diminuir o custo de manutenção com a corrosão em ambiente tão agressivo. [2] O oxigênio também está onipresente, seja no próprio ambiente marinho, *sea-spray*, na superfície e até em grandes profundezas [14].

A presença de CO_2 e H_2S dissolvidos na água são um dos principais causadores da corrosão em tubulações e equipamentos, ambos irão reagir com a água formando ácidos os quais provocarão a redução do pH do ambiente aumentando assim a taxa de corrosão.

O CO₂ irá reagir com a água formando ácido carbônico, tornando o ambiente mais ácido. O dióxido de carbono no estado gasoso não é prejudicial, porém quando dissolvido em solução aquosa torna-se extremamente perigoso. A corrosão pela presença de CO₂ apresenta-se de duas formas principalmente: por pites e do tipo mesa (tipo de corrosão localizada que ocorre em condições de fluxo moderado onde a camada protetiva se forma mas é instável. Se manifesta em degraus de fundo liso e bordas afiadas) [15].

A corrosão pela presença de H_2S mesmo não sendo tão comum quanto à corrosão pela presença de CO_2 é a que mais prejudicial. Assim como o CO_2 por si só não é corrosivo, mas em contato com a água torna-se bastante perigoso. Quando dissolvido em água o H_2S forma um ácido fraco capaz de fornecer ions H^+ , provando a diminuição do pH e consequente agravamento da corrosão.

A presença de sais dissolvidos, a exemplo do NaCl, pode conferir aumento ou diminuição da velocidade de corrosão em meio aquoso. O aumento da velocidade de corrosão está condicionado ao aumento da condutividade elétrica da solução, já a diminuição está relacionada à precipitação de produtos de corrosão coloidal ou diminuição da solubilidade do oxigênio [16].

Além da corrosão pela presença de compostos dissolvidos na água e no próprio óleo extraído dos poços, o contato entre ligas dissimilares com metais de diferentes potenciais em presença de eletrólito provoca a corrosão galvânica, a superposição de metais ou mesmo frestas existentes na peça podem provocar a corrosão por crévice, a qual está associada geralmente a presença de gradientes de aeração, com concentração menor de O₂ dentro da fresta, de concentração de íons "agressivos" e pH. Existem também a corrosão por erosão, provocada pela remoção da camada passivadora das paredes da tubulação e tem como consequência o aumento da taxa de corrosão, corrosão microbiológica, causada pela presença de bactérias as quais produzem CO₂, H₂S e outros compostos ácidos responsáveis pela diminuição do pH do ambiente e consequente aumento da velocidade de corrosão e finalmente a corrosão sob tensão.

Os desafios causados pela corrosão são dinâmicos e dependem do tanto do meio quanto do óleo/gás que está sendo extraído, consequentemente os sistemas e mecanismos de corrosão se toram menos eficientes com o tempo. Visando melhorar a prevenção e controle da corrosão em ambientes favoráveis a alguns métodos preventivos foram e estão sendo desenvolvidos, dentre os principais estão a utilização de inibidores, utilização de métodos adequados de monitoramento e inspeção da evolução da corrosão, utilização de técnicas de proteção catódica, seleção de materiais resistentes à corrosão e utilização de revestimentos protetores.

O desenvolvimento de ligas metálicas mais resistentes a corrosão evoluiu a medida que a necessidade por melhores propriedades nessa vertente também cresceram. Aços inoxidáveis são exemplos de ligas utilizadas na indústria do petróleo por apresentarem excelentes propriedades de resistência a corrosão em ambientes marinhos.

2.4 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis foram desenvolvidos para resistir à corrosão. Outras propriedades dos aços inoxidáveis incluem: excelente capacidade de conformação, alta tenacidade em temperatura ambiente e boa resistência à oxidação e fluência a elevadas temperaturas.

Os aços inoxidáveis são ligas ferro-carbono com teor de cromo acima de 11,5% em peso. Esse teor mínimo é necessário para formar uma camada de óxido, Cr₂O₃, fortemente aderida à superfície da liga quando ela é exposta a ambientes corrosivos. Essa camada atua como barreira e impede o avanço do processo corrosivo. Além do cromo, principal elemento de liga para esses aços, outros elementos como níquel, molibdênio, vanádio e tungstênio também são adicionados afim de melhorar as propriedades desses aços [17].

Dependendo do teor de cada elemento, pode-se dividir os aços inoxidáveis em classes: aços inoxidáves auteníticos, ferríticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação e duplex / superduplex.

2.4.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem teor de cromo variando entre 16% e 26%, em peso e níquel entre 6% e 22%, em peso, podendo apresentar outros elementos em menor quantidade. Na tabela 1 pode ser observada a composição de alguns dos principais aços inoxidáveis austeníticos.

Esses aços são caracterizados por não serem magnéticos, não são tratáveis termicamente, apresentam aumento da dureza em função do encruamento maior do que em outros aços, a temperatura ambiente possuem baixo limite de escoamento, alta resistência mecânica e elevada ductilidade [17-19].

	Composição nominal, % em peso						
AISI	С	Mn	Cr	Ni	Outros		
301	0,15 máx	2,0	16-18	6-8	-		
302	0,15 máx	2,0	17-19	8-10	-		
304	0,08 máx	2,0	18-20	8-12	-		
304L	0,03 máx	2,0	18-20	8-12	-		
309	0,20 máx	2,0	22-24	12-15	-		
310	0,25 máx	2,0	24-26	19-22	-		
316	0,08 máx	2,0	16-18	10-14	2-3 Mo		
316L	0,03 máx	2,0	16-18	10-14	2-3 Mo		
321	0,08 máx	2,0	17-19	9-12	(5 x %C) Ti mín		
347	0,08 máx	2,0	17-19	9-12	(10 x %C) Ta mín		

Tabela 1: Composição de alguns dos principais aços inoxidáveis austeníticos [17].

Os aços inoxidáveis austeníticos, em geral, são reconhecidos por possuírem boa resistência à corrosão generalizada em meios agressivos e conciliar a resistência à corrosão a boa resistência mecânica, tanto a altas como baixas temperaturas. Entretanto, esses aços apresentam baixa resistência à corrosão em meios agressivos contendo íons agressivos, a exemplo de íons cloreto, Cl⁻ [20].

Essa classe de aços inoxidáveis é mais resistente à corrosão do que outros tipos de aços inoxidáveis, como por exemplo os aços ferríticos e martensíticos [21].

2.4.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos também tem o cromo como principal elemento de liga. O teor de cromo nos aços inoxidáveis ferríticos varia entre 16% e 27%, em peso,

além de outros elementos como Mn, Si, Al, Mo e Ti, responsáveis pela estabilização da ferrita. Na tabela 2 pode ser observada a composição de alguns dos principais aços inoxidáveis ferríticos.

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam boa resistência mecânica, porém a resistência a corrosão é comprometida pela presença da fase ferrítica. Portanto, para as aplicações que necessitam principalmente de elevada resistência a corrosão como é o caso da aplicação do setor petroquímico em ambiente marinho, essa ligas não são indicadas [17,18].

	Composição nominal, % em peso					
AISI	С	Mn	Cr	Outros		
430	0,08 máx	1,00	16-18			
430F	0,12 máx	1,25	16-18	0,6 Mo máx		
430F Se	0,12 máx	1,25	16-18	0,15 Se máx		
446	0,20 máx	1,50	23-27	0,25 N máx		

Tabela 2: Composição de alguns dos principais aços inoxidáveis ferríticos [17].

Apesar de possuírem resistência à corrosão inferior aos aços inoxidáveis austeníticos [21], alguns aços inoxidáveis ferríticos apresentam resistência à corrosão por pite próxima à determinados aços inoxidáveis austeníticos, conforme pode-se observar na figura 4. Em virtude do menor custo devido à ausência de Ni, para determinadas aplicações é indicada a utilização dos aços ferríticos [20].



Figura 4: Gráfico de comparação da resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. Adapatado de [20].

2.4.3 Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex

Os aços inoxidáveis tradicionais não apresentam a combinação adequada de resistências mecânica e à corrosão, necessárias em uma série de aplicações, principalmente na presença de água do mar, como é o caso de equipamentos utilizados nas plataformas *offshore* [22].

Uma categoria de aços inoxidáveis, relativamente nova, denominada duplex e superduplex reúnem essas características de forma satisfatória. [23] Os aços inoxidáveis duplex são ligas a base de Fe-Cr-Ni com concentração de Cr variando entre 20% e 30%, em peso e Ni entre 5% e 10%, em peso. Outros elementos de liga também estão presentes na composição dos aços inoxidáveis duplex: molibdênio, nitrogênio (até 0,30%), cobre e carbono (geralmente menor que 0,3%, em peso) [3,17]. A diferença em termos de composição entre os aços duplex e superduplex está principalmente nas concentrações de cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio que essas ligas apresentam.

Os aços inoxidáveis duplex contêm frações aproximadamente iguais de ferrita (α) e austenita (γ). A ferrita é a primeira fase a solidificar e forma a matriz dos aços inoxidáveis duplex. Após a formação da fase ferrítica a austenita precipita em formas de ilhas na matriz de ferrita, conforme pode ser observado na figura 5. A ferrita que compõe a matriz apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc) e a austenita cúbica de face centrada (cfc) [24].



Figura 5: Microestrutura do aço inoxidável duplex 7Mo-Plus. Adaptado de [17].

A proporção entre as fases está relacionada aos elementos de liga presentes na composição do aço e também aos tratamentos térmicos impostos. Elementos estabilizadores de ferrita favorecem a formação de ferrita em detrimento da austenita e vice-versa [25]. A manutenção entre a proporção das fases é importante porque qualquer alteração pode levar a perdas nas propriedades dos materiais. Se a proporção de austenita aumenta, a resistência à corrosão sob tensão e resistência mecânica diminuem, já se a proporção de ferrita aumentar, diminui a tenacidade a fratura do material [3].

As propriedades dessas ligas derivam de ambas as porções de ferrita e austenita. Enquanto os aços austeníticos apresentam excelente soldabilidade e baixa temperatura de transição dúctil frágil, porém baixa resistência ao trincamento sob tensão por cloretos e resistência mecânica baixas, os aços ferríticos possuem alta resistência ao trincamento sob tensão por cloretos, mas baixa tenacidade [3].

Na tabela 3 pode ser observada a influência de alguns elementos utilizados como elementos de liga na fabricação dos aços inoxidáveis.

Elementos	Consequência		
Cromo	Estabiliza a ferrita. Melhora a resistência à corrosão por pite. Aumenta a tendência à fragilização (σ a 475°C)		
Molibdênio Estabiliza a ferrita. Melhora a resistência à corrosão por pite Aumenta a tendência à fragilização (σ a 475°C)			
Níquel Estabiliza a austenita. Aumenta a tenacidade ao impacto			
Manganês	Estabiliza a austenita. Aumenta a solubilidade do nitrogênio. Substitui o níquel.		
Cobre	Melhora a resistência à corrosão. Permite endurecimento por tratamento térmico.		
Nitrogênio	Estabiliza a austenita. Melhora a resistência à corrosão por pite. Aumenta a dureza e resistência mecânica.		
Nióbio e Titânio	Melhoram a soldabilidade, se o teor de carbono for alto; porém o titânio favore a formação de nitretos.		

Tabela	3:	Efeitos	causados	por	diversos	elementos	de	liga	nos	aços	inoxidáv	veis
duplex	e sı	uperdup	lex [24].									

Os aços inoxidáveis duplex podem ser divididos em cinco grupos, com base em suas composições:

• Aços inoxidáveis duplex de baixa liga: também conhecidos como aços lean duplex; Foram desenvolvidos para substituir os aços AISI 304 e 316, superando-os no quesito resistência à corrosão. São materiais de baixo custo e não possuem molibdênio na composição [25].

• Aços inoxidáveis duplex de média liga: nessa família, enquadram-se os dúplex mais utilizados, correspondendo à aproximadamente 85% da produção total de aços inoxidáveis duplex [26]. Apresentam resistência à corrosão intermediária entre os austeníticos comuns e aços inoxidáveis superausteníticos com 5 e 6% de molibdênio [25].

• **25Cr e super duplex**: são aços de alta liga. Caracterizados pela presença de níquel, molibdênio e nitrogênio. Os super duplex apresentam maiores teores de nitrogênio e molibdênio além de ser mais resistente à corrosão por pite que os 25Cr [25].

• Hyperduplex: são os aços mais ligados, isto é, com a maior concentração de elementos de liga. Foram projetados para aumentar a vida em serviço em ambientes extremamente corrosivos. Possuem resistência mecânica bem superior aos aços inoxidáveis super duplex e praticamente a mesma ductilidade [25].

2.4.4 Corrosão em Aços Inoxidáveis

A resistência a corrosão nos aços duplex está relacionada a capacidade que esses materiais tem de se passivar e permanecer nesse estado. Tamanho de grão, distribuição e morfologia de inclusões, precipitação de fases entre outros fatores, também influenciam na resistência a corrosão desses aços.

Uma maneira de quantificar a resistência à corrosão dos aços duplex e superduplex é através de uma fórmula que mede a resistência equivalente à corrosão por pite, PRE:

PRE = %Cr + 3.3 (%Mo) + 16 (%N)

Essa equação é a mais empregada para quantificar a resistência à corrosão de aços inoxidáveis, porém com a adição de tungstênio em certas composições de aços inoxidáveis, outra fórmula foi desenvolvida para expressar a relação entre PRE e o teor de tungstênio presente:

PRE = %Cr + 3,3 (%Mo + 0.5%W) + 16 (%N)

As equações para o cálculo de PRE são usadas para classificar os aços inoxidáveis entre as cinco categorias existentes. Quanto maior for o resultado da equação, maior será, teoricamente, a resistência à corrosão da liga. Os aços inoxidáveis

lean duplex possuem PRE em torno de 25. Os aços média liga possuem PRE entre 30 e 35. Para o 25Cr os valores oscilam entre 35 e 39, já os super duplex por volta de 45. Os aços hyper duplex, os mais ligados e com maior resistência à corrosão apresentam PRE superior a 50 [24,27].

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex e superduplex é superior aos demais aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos e por isso a aplicação deles em situações que exigem elevada resistência à corrosão é preferível. A tabela 4 traz a comparação entre o PREN de aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex, comprovando, na teoria, a superioridade dessa classe.

Tabela 4: Comparação entre o PREN de aços inoxidáveis austeníticos,ferríticos e duplex [28,29].

Tipo PREN					
Ferríticos					
430	16-18				
434	19-22,6				
436	21,6				
441	17,5-18,5				
444	23-28,7				
Austeníticos					
304	17,5-20,8				
304LN	19,4-23,0				
316/316L	23,1-28,5				
317L	28,4				
Duple	X				
SAF 2304	23,1-29,2				
SAF 2205	30,8-38,1				
SAF 2507 (superduplex)	>40				
Zeron 100 (superduplex)	>40				

Entretanto, dependendo do ambiente ao qual o aço está submetido, o processo de corrosão pode ser agravado. A presença de haletos (Cl⁻, Br⁻, F⁻ e I⁻) é fator determinante para o inicio da corrosão localizada, sendo o Cl⁻ o mais importante, pois está presente na maioria das soluções aquosas, a exemplo da água do mar [24].

A exposição dessas ligas a meios contendo cloreto provoca aumento da densidade de corrente e queda do potencial de pite durante a região ativa. E essa queda nas propriedades de corrosão é agravada a medida que a concentração de cloretos em

solução aumenta [30]. Pode-se observar na figura 6 o deslocamento das curvas de polarização para baixo e para a esquerda com o aumento da concentração de íons cloreto em solução, consequentemente a diminuição da região passiva e o aumento da corrente de corrosão indicam queda nas propriedades de corrosão dos aços inoxidáveis duplex e superduplex sob presença de cloretos.



Densidade de corrente

Figura 6: Curva de polarização esquemática ilustrando efeito da presença de íons cloreto em aços inoxidáveis duplex. Adaptado de [30].

A queda na resistência à corrosão pela presença de íons cloreto em solução pode ser explicada pela ruptura da camada passivadora sobre a superfície do aço pela adsorção de cloreto [30,31]. Assim uma pequena área superfícial da liga ficará exposta e funcionará como anodo enquanto o filme de óxido, formador da camada passivadora, será a região catódica. A grande diferença entre a área da região catódica para a região anódica produzirá alta densidade de corrente acelerando o processo corrosivo [30].

Além da influência do meio corrosivo na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, algumas características microestruturais também são responsáveis pela diminuição das propriedades químicas e também mecânicas desses aços. Além da austenita e ferrita, uma grande variedade de fases secundárias deletérias podem estar presentes. Essas fases se formam em temperaturas entre 300 °C e 1000 °C em virtude da condições e serviço, tratamentos térmicos aos quais a peça foi submetida e ciclos térmicos de soldagem. A presença dessas fases secundárias causa perda na tenacidade e

queda na resistência à corrosão como já foi dito. Por isso é aconselhável limitar a temperatura de utilização dos aços inoxidáveis duplex até 250 °C [3]. Dentre as fases secundárias que comprometem as propriedades dos aços inoxidáveis pode-se destacar: fase sigma (σ), austenita secundária (γ '), fase Chi (χ), nitretos de cromo, carbetos entre outras.

Apesar da boa resistência a corrosão os aços duplex e superduplex apresentam tendência a formação de fases deletérias além de estarem sujeitos a corrosão em determinados ambientes, por exemplo, soluções contendo cloreto. Nesses ambientes os aços duplex e superduplex estão sujeitos à corrosão localizada que pode levar a danos catastróficos. O ambiente marinho é rico na presença de cloretos e por isso alternativas à utilização dos aços duplex tem sido propostas.

Visando melhorar a resistência a corrosão desses aços ou criar alternativas para a substituição dessas ligas por outras mais promissoras, estudou-se a possibilidade de fabricar ligas especiais a base de zircônio para revestir e/ou substituir os aços e melhorar a resistência a corrosão dessas ligas.

2.5 LIGAS A BASE DE ZIRCÔNIO

O zircônio pertence ao grupo IVA da tabela periódica, sendo seu peso atômico 91,22 u.m.a. (unidade de massa atômica) e seu número atômico 40. Seu símbolo químico é Zr e seus estados de oxidação mais comuns são +2, +3 e +4. Apresenta densidade de 6,51 g/cm³ e temperatura de fusão de 1852 °C . Em temperatura ambiente apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta (Zr- α), mas sofre uma transformação alotrópica para estrutura cúbica de corpo centrado (Zr- β) a 870° C [32].

O zircônio é um metal reativo e possui alta afinidade pelo oxigênio. Quando exposto a um ambiente contento oxigênio, o zircônio reage produzindo um filme passivo aderente à sua superfície. A formação desse filme é espontânea e ocorre tanto a temperatura ambiente quanto abaixo dela. Além disso, a camada passivadora se "reconstrói" quando danificada, protegendo o metal do ataque químico e mecânico a temperaturas superiores a 350 °C. Como resultado do que foi apresentado, o zircônio é um metal com elevada resistência à corrosão, resistindo a ataques em diversos meios, sejam altamente ácidos ou alcalinos, soluções salinas e sais fundidos. Com exceção de soluções contendo haletos, o zircônio não sofre ataque em ambientes oxidantes [33,34].

Ligas de zircônio também possuem excelente resistência à corrosão em ambiente marinho. Estudos realizados com as ligas Zr702 e Zr704, conhecidas como Zircadynes e

cuja composição além de zircônio, entre 95,5 e 99,2%, possuem háfnio, ferro, cromo, titânio, hidrogênio, nitrogênio, carbono, nióbio e oxigênio, revelaram que essas ligas não sofreram corrosão em água do mar natural [35,36].

De fato, pode-se comprovar a excelente resistência à corrosão do zircônio em ambiente marinho analisando a série galvânica de alguns metais e ligas em água do mar, apresentada na tabela 5.

Material	Potencial (V) - ECS
Grafite	0,25
Platina	0,15
Zircônio	-0,04
Aço Inoxidável 316 (passivado)	-0,05
Aço Inoxidável 304 (passivado)	-0,08
Monel 400	-0,08
Hastelloy C	-0,08
Titânio	-0,10
Prata	-0,13
Aço inoxidável 410 (passivado)	-0,15
Aço inoxidável 316	-0,18
Níquel	-0,20
Aço inoxidável 430 (passivado)	-0,22
Liga de cobre 715 (70-30 Cobre-Níquel)	-0,25
Liga de cobre 706 (90-10 Cobre-Níquel)	-0,28
Liga de cobre 443	-0,29
Bronze	-0,31
Liga de cobre 687	-0,32
Cobre	-0,36
Latão Naval (Liga 464)	-0,40
Aço inoxidável 410	-0,52
Aço Inoxidável 304	-0,53
Aço inoxidável 430	-0,57
Aço carbono	-0,61
Ferro fundido	-0,61
Alumínio 3003-H	-0,79

Tabela 5: Série galvânica em água do mar [37].

Nota-se que o zircônio é mais nobre até mesmo que aços inoxidáveis já passivados, os quais são materiais reconhecidos por boa propriedade de corrosão.

Com base nas propriedades de corrosão do zircônio e suas ligas e com a evolução da tecnologia a qual proporciona a fabricação de novas ligas com composições

e estruturas inovadoras, a produção de ligas especiais a base de zircônio produzidas a partir de métodos de resfriamento rápido pode vir a ser uma alternativa aos problemas de corrosão. O produto desse método pode vir a ser uma estrutura amorfa ou parcialmente cristalina cujas propriedades de corrosão podem ser melhores que suas respectivas cristalinas. O resfriamento rápido pode suprimir a o processo de nucleação e consequentemente impedir a formação de estruturas cristalinas, dando origem a uma estrutura amorfa ou parcialmente cristalina, a qual irá se formar caso a taxa de resfriamento não seja alta o suficiente para amorfizar toda a amostra [38,39]. Essas estruturas, teoricamente, são mais resistentes à corrosão quando comparadas à liga com estrutura cristalina de mesma composição. No caso da estrutura amorfa, a elevada resistência à corrosão está ligada a homogeneidade da estrutura, sem a presença de precipitados de segunda fase, contornos de grão e outros defeitos estruturais que serviriam como sítios preferenciais para corrosão [40]. A explicação para a superioridade das ligas parcialmente cristalinas pode ser explicada pela existência de interfaces amorfo/cristalino, as quais facilitariam a difusão de elementos passivadores, resultando na formação da camada passivadora mais rapidamente [41].

2.5.1 Ligas Especiais (Amorfas e Parcialmente Cristalinas)

Ligas metálicas amorfas, também chamadas de vidros metálicos, são ligas nas quais não há formação de estrutura cristalina, apresentando estrutura semelhante a do liquido, porém no estado sólido. Normalmente, à medida que um metal ou liga metálica é resfriado desde o estado liquido, ocorre o processo de nucleação e crescimento dos núcleos. Porém, dependendo da taxa de resfriamento imposta, esta pode ser alta o suficiente para suprimir o processo de nucleação, logo o metal se solidifica apresentando uma estrutura desordenada, semelhante ao líquido [38].

Diferente da estrutura cristalina que é caracterizada como uma estrutura com arranjos regulares e tridimensionais de átomos no espaço, os metais amorfos são formados por arranjos atômicos aleatórios, sem simetria e sem ordenação de longo alcance [42,43]. Existe também uma estrutura cristalina que é intermediária à estrutura cristalina e amorfa conhecida como estrutura parcialmente cristalina. Um método prático para determinar se um metal é ou não amorfo é a difração por raio-X (DRX). Caso a estrutura seja cristalina, o resultado do ensaio será um difratograma com a presença de picos de Bragg, enquanto para estrutura amorfa o resultado é uma curva suave sem a presença de picos de difração, conforme pode ser visto na figura 7. O difratograma de uma amostra parcialmente cristalina é uma curva intermediária entre a as curvas de uma amostra amorfa e cristalina, com picos com intensidade bem menores e com abertura na base dos picos alargadas, indicando a presença de estrutura amorfa [44].



Figura 7: Representação gráfica de um ensaio de DRX para estruturas cristalinas e amorfas. Adaptado de [45].

A formação de estruturas amorfa e parcialmente cristalinas a partir do estado líquido está diretamente relacionada com a taxa de resfriamento aplicada. Um parâmetro importante para a fabricação de ligas amorfas é a taxa de resfriamento crítica, que é a menor taxa de resfriamento necessária para suprimir a cristalização. A esse parâmetro da-se o nome R_c [39]. A formação de estruturas parcialmente cristalinas pode ocorrer também por tratamentos térmicos de recozimento que permitirão a precipitação de fases cristalinas.

Outros parâmetros importantes para o entendimento da formação dessas estruturas especiais são a temperatura de transição vítrea (T_g) , temperatura de fusão do metal puro ou liga metálica $(T_m \text{ ou } T_1 \text{ respectivamente})$ e temperatura de início da cristalização (T_x) . A temperatura de transição vítrea depende da taxa de resfriamento imposta. Diferente do que o nome diz, a T_g é uma faixa de temperatura na qual ocorre a

transição vítrea e não uma temperatura específica. Além disso, como depende da velocidade de resfriamento, não pode ser considerada uma propriedade intrínseca do material.

Com base nesses parâmetros foram desenvolvidos critérios para medir a capacidade de formação vítrea. Dois dos principais critérios utilizados são a temperatura reduzida de transição vítrea, T_{rg} e o intervalo de temperatura da região do líquido superresfriado. A temperatura reduzida de transição vítrea é a razão entre a temperatura de transição vítrea da liga e sua respectiva temperatura de fusão. Quanto maior for essa razão, menor será a taxa de resfriamento crítica para suprimir o início da cristalização e consequentemente maior será a capacidade de amorfização da liga. [39,46-48]. Na figura 8, pode ser observada a relação entre a taxa de refriamento crítica e Tg para a formação de estrutura vítreas.



Figura 8: Relação entre R_c, t_{max} (espessura máxima da liga) e T_{rg}. Adaptado de [49].

Outro critério utilizado para quantificar a capacidade de uma liga amorfizar é o intervalo de temperatura da região do líquido super-resfriado. Esse critério é expresso pela diferença entre a temperatura de cristalização da liga, T_x e a temperatura de transição vítrea, $T_g (\Delta_x = T_x - T_g)$. Quanto maior for a diferença entre a temperatura de cristalização e a temperatura de transição vítrea, maior será capacidade da liga amorfizar. Assim como o critério apresentado anteriormente, Δ_x apresenta uma relação linear com a taxa de resfriamento crítica, sendo essa inversamente proporcional à Δ_x ,

isto é, quanto maior for o intervalo de temperatura da região do liquido super-resfriado, menor será a taxa de refriamento necessária para suprimir o início da cristalização, [49,50] Na figura 9 é possível ver a relação entre a taxa de refriamento crítica e ΔT_x .



Figura 9: Relação entre Rc, tmáx e ∆T_x para ligas amorfas. Adaptado de [49].

Além dos critérios desenvolvidos para quantificar a capacidade de formação vítrea, baseando-se em resultados experimentais das novas ligas amorfas com ampla região de líquido super-resfriado, três regras empíricas foram propostas para que a fabricação de ligas com elevada capacidade de amorfizar: sistemas multicomponentes com três ou mais elementos, diferença significativa entre os raios atômicos dos três principais componentes, acima de 12% e calor de mistura negativo entre os três principais componentes [50]. A tabela 6 apresenta, resumidamente, as regras de Inoue para a formação de ligas amorfas o porque do aumento da capacidade de formação vítrea.

Tabela 6: Mecanismo para exemplificar a elevada capacidade de formação vítrea para as ligas multicomponetes que satisfazem as três regras empíricas. Adaptado de [50].



Existe ainda uma quarta regra que não está entre as três regras empíricas de Inoue, mas que rege a formação de ligas metálicas amorfas. É a escolha de ligas com a presença de um eutético profundo. Eutéticos profundos são caracterizados por baixas temperaturas da linha liquidus em relação à temperatura de fusão dos componentes da liga. A explicação pelo aumento da capacidade de formação vítrea que apresentam eutético profundo pode ser abordada termodinamicamente ou cineticamente. Do ponto de vista termodinâmico a melhor capacidade de amorfizar é explicada pela pequena diferença de energia livre entre o estado sólido e líquido, em consequência a força motriz para nucleação é muito baixa.

Do ponto de vista cinético, em ligas compostas por vários elementos e composições próximas ao eutético há pelo menos duas fases competindo para nuclear. Isso dificulta o processo de cristalização e facilita a obtenção de uma estrutura amorfa.

2.5.1.2 Fabricação de Ligas Especiais

Diversas formas de obtenção de ligas amorfas foram desenvolvidas, porém podemos agrupá-las em três categorias:

• Resfriamento a partir do estado sólido: as principais técnicas dessa categoria são: splat cooling, melt spinning, vazamento em molde, atomização a gás, fusão em fluxo, levitação e centrifugação.

• Condensação a partir da fase vapor: as principais técnicas dessa categoria são: evaporação catódica, evaporação térmica e implantação iônica.

• Reação no estado sólido: nessa categoria se enquadram as técnicas de moagem de alta energia [39].

2.5.1.3 Ligas Especiais de Zircônio

As primeiras ligas amorfas a base de zircônio foram produzidas e 1990. Eram sistemas ternários compostos por zircônio, alumínio e metais de transição (TM). Atualmente existem seis tipos conhecidos de ligas amorfas a base de zircônio: Zr-Al-(Ni-Cu), Zr-Al-Ni, Zr-Al-Cu, Zr-Be-Ti-Ni-Cu, Zr-Al-Co e Zr-Cu-Al-Ag. Para as ligas Zr-Al-(Cu-Ni) e Zr-Al-Cu, o teor de zircônio varia de 50 a 70% em peso. Já para a liga Zr-Al-Ni o teor de zircônio pode chegar a 72%, variando entre 50 e 72% em peso. Na liga Zr-Al-Co o teor de zircônio varia entre 55 e 60% em peso e nas demais ligas o teor de zircônio é inferior a 50% [50].

Uma das ligas amorfas mais importantes e reconhecidas é a Zr-Al-Ni-Cu. Essa importância se dá pela elevada capacidade de formação vítrea em uma ampla faixa de composição, excelentes propriedades mecânicas, ausência de elementos tóxicos e elevada resistência à corrosão [50]. A adição de cobre e alumínio aumentam a capacidade da liga amorfizar e a explicação se dá por um aumento na estabilidade do liquido super-resfriado. No caso do cobre é devido a formação de uma configuração icosaédrica densa nessa região, comprovada em estudos feitos em ligas binárias Zr-Cu [50]. Já no caso do alumínio é porque ele ocupa os espaços vazios da estrutura desordenada formada pelo Ni e Zr em virtude da diferença de raio atômico existente entre esses elementos, enquanto o raio atômico do Zr é 0.160 nm, o do níquel é 0.124 nm. Com o alumínio assumindo as posições vazias entre níquel e zircônio, aumenta a estabilidade do liquido super-resfriado e portanto a capacidade de amorfização [51].

As ligas a base de zircônio apresentam boas propriedades mecânicas, sendo as ligas com composições hipoeutéticas e com altos teores de zircônio superiores às com composição eutética nesse sentido [50].

É esperado que as ligas a base de zircônio apresentem excelente resistência à corrosão. Essa expectativa é explicada pelo alto teor de zircônio e esse elemento apresenta características fortemente passivadoras [51]. Além disso, estudos com ligas binárias contendo zircônio em sua composição como: Zr-TM (TM = metais de transição), Ni-Zr, Cu-Zr e Al-Zr mostraram que essas ligas no estado amorfo apresentaram maior resistência à corrosão em comparação ao cristalino [52].

Os processos de corrosão localizada como pite e crévice são agravados por heterogeneidades na microestrutura da liga. Contornos de grão e precipitados de segunda fase atuam como sítios preferenciais para corrosão. Além disso, microestruturas multifases também podem provocar corrosão galvânica. Uma grande vantagem, já mencionada, das ligas amorfas é uma microestrutura homogênea única. Entretanto, até nas ligas amorfas, podem existir variação da composição ao longo da amostra e presença de precipitados muito pequenos que não são identificáveis no raio-X [53].

Gebert *et. al.* [53] estudou o comportamento de ligas Zr-Al-Ni-Cu em solução de NaCl com concentração variando entre 0,001 e 0,1M e concluiu que a resistência a corrosão dessas ligas diminui consideravelmente com o aumento da concentração de cloretos em solução, conforme pode ser observado na figura 10.

Gebert *et. al.* também concluiu que as ligas Zr-Al-Cu-Ni são susceptíveis à corrosão localizada induzida pela presença de cloretos em decorrência da precipitação de partículas cristalinas micrométricas. A interface entre os precipitados cristalinos e a matriz amorfa funciona como região preferencial para o ataque. A formação dessas inclusões cristalinas são induzidas pela presença de oxigênio, por menor que seja a concentração de oxigênio, haverá precipitação de fases cristalinas. Conclui-se também que para a obtenção de ligas amorfas resistentes à corrosão é essencial a ausência de oxigênio, por isso cuidados com o armazenamento dos elementos que formarão a liga e o controle da atmosfera do forno durante a fusão são essenciais [53].



Figura 10: Potencial de pite em relação a concentração de cloretos em solução para a liga Zr55Al10Cu30Ni5. Adaptado de [53].

Schroeder *et. al.* [54] em estudos sobre a liga Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni₁₀Be_{22,5} também verificou corrosão localizada induzida pela presença de cloretos. Schroeder comparou o desempenho de duas amostra da liga acima em solução 0,5M NaCl (água do mar sintética), sendo uma delas amorfa e outra cristalina. Apesar de ambas apresentarem corrosão localizada, a amostra cristalina apresentou desempenho um pouco superior nessas condições, comprovado pelas curvas de polarização resultantes do ensaio apresentadas na figura 11. Conclui-se a partir desse estudo que a homogeneidade da estrutura amorfa, por si só, não resulta em melhora significativa das propriedades de corrosão [54].



Figura 11: Curva de polarização comparativa de amorfas e cristalinas da liga Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu1_{2.5}Ni10Be_{22.2} em solução 0,5 NaCl. Adaptado de [54].

Inoue [49] estudou ligas amorfas a base de zircônio do sistema Zr-TM-Al-Ni-Cu (TM = Ti, Cr, Nb, Ta) fabricada a partir da técnica de metl spinning em solução aquosa de NaCl 3%. O resultado dos experimentos mostrou que a adição de Nb à composição da liga quaternária Zr-Al-Ni-Cu resultou em considerável aumento na resistência à corrosão, superando até a resistência da liga de Zr puro. Os resultados obtidos por Inoue revelaram que a liga com adição de Nb apresentou as melhores propriedades de corrosão, seguida pela liga com adição de Ti e por último a liga Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀ [49].

Observando a figura 12 nota-se claramente a melhoria nas propriedades de corrosão em decorrência da adição de nióbio. Além de provocar aumento no potencial de corrosão da liga, a presença de nióbio provoca a diminuição da corrente crítica para inicio da formação do filme passivo.



Figura 12: Densidade de corrente em função do potencial para as ligas Zr60Al10Ni10Cu20, Zr55Ti2,5Al12,5Ni10Cu20 e Zr55Nb5Al10Ni10Cu20 amorfas e Zr puro cristalino em solução 3% NaCl. Adaptado de [49].

Os resultados de Inoue estão condizentes com os de Pang [55], que estudou a influência do teor de nióbio em ligas Zr-(Nb)-Al-Ni-Cu em soluções 3% NaCl. Pang concluiu que quanto maior for o teor de nióbio, variando entre 0 e 20%, melhor será a resistência a corrosão da liga amorfa, como pode ser visto na figura 13 [55].



Figura 13: Curvas de polarização para amortras Zr-(Nb)-Al-Ni-Cu em solução 3% NaCl para diferentes concentrações de Nb. Adaptado de [55].

Mondal, Murty e Chatterjee [52] estudaram três ligas a base de zircônio, $Zr_{55}Ti_{25}Ni_{20}$, $Zr_{58}Cu_{28}Al_{10}Ti_4$ e $Zr_{65}Cu_{7,5}Al_{7,5}Ni_{10}Pd_{10}$ obtidas a partir da técnica de melt spinning com diferentes velocidades de rotação da roda responsável pelo rápido resfriamento da liga.

As amostras compostas por Zr₅₅Ti₂₅Ni₂₀ apresentaram estruturas parcialmente cristalinas com o volume da fração amorfa maior para maiores velocidades de rotação. Comparadas à liga de zircônio puro, as amostras da liga ternaria apresentaram melhor resistência à corrosão com exceção da liga fabricada com menor velocidade [52]. Analisando as curvas de polarização resultantes dos ensaios feitos por Mondal, Murty e Chatterjee, apresentadas na figura 14, observa-se a melhora nas propriedades de corrosão quanto maior for a fração amorfa presente na liga.



Figura 14: Curvas de polarização para as amostras de Zr55Ti25Ni20 em solução 0,5 M NaCl em comparação com liga de zircônio puro. Adaptado de [52].

Já as amostras Zr₅₈Cu₂₈Al₁₀Ti₄ e Zr₆₅Cu_{7,5}Al_{7,5}Ni₁₀Pd₁₀ apresentaram estrutura completamente amorfa, entretanto para todas as amostras estudadas para essa composição foi verificada a formação de pites. As amostras apresentaram comportamento ativo durante toda região anódica da curva de polarização, sem apresentar formação de filme passivo, conforme pode ser visto na figura 15 [52].


Figura 15: Curvas de polarização para as amostras de Zr₅₈Cu₂₈Al₁₀Ti₄ e Zr₆₅Cu_{7,5}Al_{7,5}Ni₁₀Pd₁₀ em solução 0,5M NaCl em comparação com liga de zircônio puro. Adaptado de [52].

Outro pesquisador que estudou o comportamento em relação à corrosão de ligas a base de zircônio foi Guo. Guo *et. al.* Estudou [56] a liga Zr_{62,3}Cu_{22,5}Fe_{4,9}Al_{6,8}Ag_{3,5} em seu estado amorfo e cristalino e concluíram que a amostra cristalina apresenta resistência à corrosão muito superior à respectiva amorfa, conforme pode ser visto nas curvas de polarização obtidas do ensaio e apresentadas na figura 16. Os cientistas descobriram que o filme protetor formado na superfície da amostra cristalina é formado predominantemente por Zr, Cu, Al e O e a elevada resistência à corrosão se deve a formação de um filme passivo rico em óxidos de zircônio e alumínio [56].



Figura 16: Curvas de polarização para a liga Zr_{62,3}Cu_{22,5}Fe_{4,9}Al_{6,8}Ag_{3,5} amorfa e cristalina. Adaptado de [56].

As propriedades de corrosão da liga de zircônio $Zr_{52,5}Cu1_{7,9}Ni1_{4,6}Ti_5Al_{10}$ foram estudadas por Peter *et. al.* [40]. O estudo consistiu em analisar o comportamento da liga em solução 0,6 M NaCl comparando o resultado entre a liga com estrutura amorfa e cristalina. Peter *et. al.* concluíram que a liga com estrutura amorfa apresenta maior resistência a corrosão em relação à liga cristalina, porém ambas são susceptíveis à corrosão por pites. [40]. A figura 17 traz o resultado do experimento de Peter.



Figura 17: Curvas de polarização para a liga Zr52,5Cu17,9Ni14,6Ti5Al10 com estrutura amorfa e cristalina em solução 0,6 M NaCl. Adaptado de [40].

Assim como Mondal, Murty e Chattarjee [52], Tam e Shek [41] estudaram a influência da presença de fases cristalinas em ligas amorfas em relação a resistência à corrosão dessas ligas. Para o experimento foram utilizadas ligas com composição Cu₅₀Zr₄₅Al₅ obtidas através de melt spinning e tratadas termicamente através de processos de recozimento com objetivo de cristalizar parte da estrutura amorfa. Os pesquisadores concluíram que as ligas parcialmente cristalizadas apresentaram melhor desempenho tanto em solução 3% NaCl, figura 18 (a) quanto em solução de 1N H₂SO₄, figura 18 (b) [41].



Figura 18: Curvas de polarização para amostras Cu₅₀Zr₄₅Al₅ em solução (a) 3%NaCl e (b) 1N H₂SO₄. Adaptado de[41].

Com base em todos os resultados expostos acima, constata-se a máxima de que a estrutura amorfa por si só não é fator determinante para a obtenção de ligas mais resistentes à corrosão, a composição da liga é essencial para obtenção dessa propriedade. Além disso nota-se também que uma estrutura parcialmente cristalina pode trazer melhoria nas propriedades de corrosão, mais até que a estrutura amorfa [41,57].

2.6 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE CORROSÃO

Para medir as propriedades de corrosão de ligas expostas a meios agressivos algumas técnicas foram desenvolvidas para determinar os parâmetros eletroquímicos da amostra estudada e consequentemente mensurar sua resistência à corrosão. Dentre os diversos ensaios como espectroscopia de impedância eletroquímica, resistência a polarização linear (RPL) entre outros, destaca-se o ensaio de polarização potenciodinâmica.

2.6.1 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica

Para realização do ensaio de polarização é necessário um potenciostato, uma célula eletroquímica composta por eletrólito, eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo. O eletrodo de referência é normalmente um eletrodo de calomelano saturado ou cloreto de prata. O contra eletrodo é usualmente feito de platina. Na figura 19 está representada uma célula eletroquímica com a disposição padrão dos eletrodos.



Figura 19: Exemplo de célula eletroquímica de três eletrodos. Adaptado de [31].

O ensaio consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre o eletrodo de refêrencia e o eletrodo de trabalho através do potenciostato. Essa diferença de potencial provoca a circulação de uma corrente elétrica através da célula eletroquímica, entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. A corrente elétrica é medida a fim de estudar o comportamento da amostra em relação a diferença de potencial aplicada. A partir dos dados obtidos do ensaio, é possível plotar um gráfico do potencial aplicado vs.

densidade de corrente elétrica (razão entre a corrente medida e a área da amostra) do qual serão extraídos os parâmetros eletroquímicos do metal em estudo.

2.6.2 Curvas de Polarização

Como resultado do ensaio potenciodinâmico obtém-se as curvas de polarização, fígura 20. A curva de polarização pode ser dividida em duas regiões principais. A catódica, onde ocorrem as reações de redução e a região anódica, onde ocorrem as reações de oxidação.

• Região catódica: $M^+ + e^- \rightarrow M$





Figura 20: Curva de polarização para um metal com transição ativo/passivo. Adaptado de [31].

A primeira medida extraída no ensaio de polarização potenciondinâmica é o potencial de corrosão, E_{corr} , também conhecido como potencial de circuito aberto ou OCP. Ao entrar em contato com o eletrólito, antes que qualquer diferença de potencial seja aplicada é medido o E_{corr} . Uma amostra no potencial de corrosão apresenta ambas as correntes em sua superfície, anódica e catódica, as duas com mesma magnitude. Após a medida do E_{corr} , varia-se o potencial negativamente para a obtenção do ramo catódico da curva, pois durante o ramo anódico ocorre a corrosão e por isso deve ser feito posteriormente. A partir do ramo catódico podem-se extrair informações a respeito da

evolução do H_2 bem como averiguar qual o sobrepontencial resultante de cada corrente de proteção catódica utilizada durante ensaios de hidrogenação sob tensão [3].

Além do E_{corr} , pode-se extrair diretamente das curvas de polarização o potencial de passivação (E_{pp} ou E_{pass}), potencial a partir do qual a corrente passa a decrescer com o aumento do potencial, diz-se que o metal está passivado quando isso ocorre. Conforme pode ser observado na figura 20, o potencial de passivação é o potencial correspondente ao ponto de inflexão na curva anódica. Projetando E_{pp} no eixo horizontal, obtém-se I_{crit}. Os parâmetros E_{pp} e I_{crit} determinam o ponto onde ocorre a transição ativo-passivo.

Outro parâmetro importante é o potencial de ruptura ou potencial de pite (E_b ou E_{pite}). A partir desse potencial dá-se inicio a corrosão localizada pela formação de pites em decorrência da quebra do filme passivador. Esse parâmetro é importante, em especial, no estudo da corrosão em aços inoxidáveis.

Além de todos os parâmetros já citados, um outro pode ser extraído através do método de extrapolação da reta de Tafel, figura 21. Esse método consiste em extrapolar a parte linear da curva de polarização para pequenas sobretensões e a interseção da reta extrapolada com a linha imaginária de Ecorr dá a corrente de corrosão, Icorr [58].



Figura 21: Método da extrapolação da reta de Tafel. Adaptado de [59].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho constituiu primeiramente na fusão e análise de duas ligas a base de Zircônio com as seguintes composições: $Zr_{50}Al_{10}Cu_{40}$ e $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$. Posteriormente as ligas foram caracterizadas quanto à microestrutura e em relação ao desempenho quanto à corrosão.

3.1 MATERIAIS

Os elementos usados para a fabricação das ligas foram zircônio doados pelas Indústrias Nucleares Brasileiras (INB) com 99,99% de pureza, alumínio da empresa Aldrich com 99,99% de pureza, cobre eletrolítico (cobre comercialmente puro) e níquel eletrolítico fabricado pela Votorantim Metais, todos em pedaços. As tabelas 7, 8 e 9 apresentam a composição detalhada de cada liga utilizada no experimento. Para a pesagem dos elementos foi utilizada um balança de precisão da marca Ohaus, modelo Adventures com precisão de 4 casas decimais.

Tabela 7: Massas, em gramas, para fundir as duas amostras de 25 gramas cada.

	Zr	Al	Ni	Cu
Zr ₆₀ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₂₀	14,4217	0,7138	1,5479	3,9663
$Zr_{50}Al_{10}Cu_{40}$	12,4531	0,7337	-	6,9426

Tabela 8: Massas, em gramas, para fundir as duas amostras de 35 gramas cada.

	Zr	Al	Ni	Cu
Zr ₆₀ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₂₀	20,2013	1,0232	2,1704	5,5701
$Zr_{50}Al_{10}Cu_{40}$	17,4720	1,0299	-	9,7206

Tabela 9: Massas, em gramas, para fundir as duas amostras de 50 gramas cada.

	Zr	Al	Ni	Cu
Zr ₆₀ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₂₀	28,8603	1,4280	3,1003	7,9411
$Zr_{50}Al_{10}Cu_{40}$	24,9088	1,4692	-	13,8866

Diferentes massas foram utilizadas em decorrência dos diferentes métodos utilizados para a fabricação das ligas, fusão convencional e *suction casting*, que serão explicados a seguir.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Forno de Fusão a Arco sob Atmosfera de Argônio

Para a fusão das ligas foi usado um formo elétrico a arco, da marca alemã Edmund Buhler modelo Generator Vario 400, figura 22. Antes da fusão o forno passa por um processo e limpeza do cadinho, eletrodo e câmara, certificando-se que estejam limpos e que nenhum resquício de uma fusão anterior interfira no resultado da nova fusã. A limpeza é realizada com acetona. Após a montagem da carga no cadinho de cobre, o forno é fechado e é feita a purga com argônio da câmara onde ocorrerá a fusão. O processo de purga pode ser dividido em duas etapas, sendo a primeira através da bomba mecânica e a segunda através da bomba difusora. A bomba mecânica é responsável pela limpeza da câmara e das tubulações e ao atingir a pressão de 10⁻² mbar, aproximadamente, inicia-se a segunda etapa de purga utilizando uma bomba difusora. que é capaz de atingir níveis maiores de vácuo chegando a pressões de 10⁻³ mbar aproximadamente. O processo é repetido por três vezes, injetando argônio até 800 mbar seguido de vácuo a 10⁻³ mbar. Feito isso, injeta-se argônio a 800 mbar de pressão e a fusão será realizada com essa atmosfera.



Figura 22: Forno elétrico a arco e gerador utilizados na fusão das ligas.

A fusão começa com a abertura do arco elétrico entre o eletrodo de tungstênio e o cadinho de cobre ou amostra. Aberto o arco, funde-se primeiramente uma amostra de zircônio cuja função é capturar todo oxigênio remanescente na câmara. Feito isso, a carga principal é fundida. O processo de fusão e resfriamento é repetido por três vezes visando a homegeinazação da composição de toda a amostra.

A fusão da carga ocorre sobre um cadinho de cobre resfriado a água, em forma de prato. Na figura 23 (a) e (b) vê-se a representação do cadinho utilizado na fusão convencional e o cadinho utilizado no *suction casting*.

(a)



(b)



Figura 23: (a) desenho esquemático do Cadinho utilizado na fusão convencional e (b) Cadinho utilizado no *suction casting*.

Para a fusão convencional foram utilizadas amostras com 25 gramas. O cadinho utilizado para esse método de fabricação é dividido em 3 partes (1, 2 e 3) conforme é mostrado na figura 23 (a). A parte 1 é o local onde a amostra de zircônio responsável pela captura de oxigênio é posicionada, 2 não é utilizado na fusão convencional e 3 é onde ocorre a fusão das ligas.

Para o método do *suction casting*, o cadinho representado na figura 23 (b) é posicionado abaixo da posição 2 do cadinho utilizado na fusão convencional e representado pela figura 23 (a). Primeiro funde-se a liga no cadinho da fusão convencional, após fundida e resfriada, a amostra é transferida para a região 2 na qual será novamente fundida, porém dessa vez o método será o *suction casting*. O do método do *suction casting* permite atingir taxas de resfriamento maiores que a fusão convencional pois após a fusão convencional da liga, a mesma é succionada por vácuo em direção ao cadinho da figura 23 (b). Este cadinho é resfriado por H₂O e a pequena seção permite uma solidificação rápida.

Para o método do *suction casting* foram utilizadas amostras com 35 e 50 gramas. A primeira tentativa foi com amostras de 50 gramas, porém devido ao excesso de massa, a sucção da liga fundida não foi possível. A massa das amostras foi reduzida a 35 gramas e dessa vez o processo de sucção funcionou.

Outro parâmetro importante durante a fabricação das ligas é a corrente aplicada. Inicialmente aplicou-se uma corrente de 100 A fornecida pelo gerador. A medida que constatava-se a necessidade de maior aporte térmico para a fusão da carga, a corrente era aumentada chegando a ultprassar os 300 A.

3.2.2 Difração de raio-X (DRX)

Essa técnica foi utilizada para verificar a estrutura cristalina das ligas fundidas bem como as fases formadas. O resultado do ensaio nos permite plotar um gráfico, conhecido como difratograma, a partir do qual pode-se determinar a estrutura cristalina da amostra através da presença de ou não de picos de Bragg e as fases presentes através da posição dos picos.

Para a determinação das fases existentes, primeiro é necessário conhecer a composição da liga estudada, a partir daí, com o auxílio de diagramas de fases, determinam-se as possíveis fases presentes na amostra. Com essas informações e consultando o Pearson Handbook [60], extrai-se os parâmetros das possíveis fases e utilizando o software PWC (Powder Cell), plotam-se os difratrogramas. Através da superposição dos difratogramas,

aqueles gerados a partir do ensaio de DRX e os gerados a partir das coordenadas extraidas do Pearson, consegue-se determinar quais fases estão presentes em cada amostra.

Para o presente trabalho foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6000 localizado no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais do DMM-PEMM / COPPE / UFRJ, apresentado na figura 24. Os parâmetros utilizados para o ensaio foram: varredura contínua com velocidade de varredura de 2º/min e intervalo de varredura entre 10º e 90º. Todas as amostras fundidas foram analisadas através dessa técnica.



Figura 24: Equipamento de difração de raio-X modelo Shimadzu (COPPE/UFRJ).

3.2.3 Ensaio de Polarização

Visando estudar as propriedades corrosivas das ligas de zircônio estudadas foram realizados ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica.

Para esse ensaio foi utilizado um potenciostato da marca Autolab, modelo PGSTAT100N, idêntico apresentado na figura 25.



Figura 25: Potenciostato utilizado no ensaio de polarização.

Para a realização desses ensaios as amostras passaram por uma preparação prévia. Foram realizados 4 ensaios de polarização, sendo dois para a liga Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀ e outros dois para a liga Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀. Para cada liga foi ensaiada a amostra oriunda da fusão convencional e do *suction casting* a fim de comparar o resultado dos dois exemplares.

As amostras da liga Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀ foram embutidas, tanto a fabricada através da fusão convencional quando a fabricada através do *suction casting*. Antes do embutimento foi feito o contato elétrico entre a amostra e um fio de cobre, com adição de cola prata, para fixar e garantir o contato após a amostra estar embutida. Já para as amostras da liga Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀, a oriunda do processo convencional não passou pelo embutimendo, diferente daquela fabricada pelo *suction casting*. O embutimento foi feito utilizando resina epóxi acrescida de endurecedor.

A etapa seguinte foi a preparação superficial das amostras realizada no Laboratório de Aulas Práticas e Metalografia do DMM-PEMM / COPPE / UFRJ. Independente do processo de fabricação, todas as amostras foram lixadas, com lixas de SiC com granulometria 100, 320, 600, 1200 e 2500 respectivamente. Após o lixamento as amostras foram polidas com pasta de diamante. Por se tratar de amostras a base de zircônio, um polimento posterior com OPS (solução de sílica coloidal) foi feito.

Os ensaios de polarização foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas DMM-PEMM / COPPE / UFRJ. As amostras foram colocadas nas células eletroquímicas as quais são conectadas ao potenciostato e a um computador que irá armazenar os resultados do teste. Para o ensaio foram utilizados dois tipos de células eletroquímicas. Essencialmente as duas desempenham o mesmo papel, mas dependendo do formato do eletrodo de trabalho (embutido ou não) é escolhida uma ou outra célula.

Nas figuras 26 (a) e (b) estão representadas as duas células eletroquímicas utilizadas para as amostras embutidas e não embutidas, respectivamente.



Figura 26: Células eletroquímicas utilizadas para amostras embutidas (a) e não embutidas (b).

O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 3,5 %, equivalente a água do mar sintética, o contra eletrodo era um fio de platina em formato de espiral e o eletrodo de referência, o eletrodo de calomelano saturado (ECS). O potencial aplicado variou entre -2V e 2V. As áreas das amostras analisadas foram estão apresentadas nas tabelas 10 e 11.

Tabela	10:	Área	das	amo	stras	da	liga	Zr60	Al ₁₀	Ni10	Cu ₂	0.
					_			~		5	1	

Zr60Al10Ni10Cu20	Área (cm ²)
Fusão convencional	0,420
Suction casting	0,341

Tabela 11: Área das amostras da liga Zr50Al10Cu40.

Zr50Al10Cu40	Área (cm ²)
Fusão convencional	0,196
Suction casting	0,832

Para as amostras embutidas as áreas foram demarcadas utilizando um esmalte, já para amostra da liga $Zr_{50}Al_{10}Cu_{40}$ fabricada pelo método convencional a área foi delimitada pela própria célula eletroquímica utilizada.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é a análise onde a superficie da amostra é bombardeada através da emissão de elétrons que fornece informações para produzir a imagem. A microscopia óptica e, ocasionalmente, MEV são usados para caracterizar estruturas revelando contornos de grãos, contornos de fases, distribuição de inclusões e evidências de deformações mecânicas. A microscopia eletrônica de varredura é também utilizada para caracterizar superfícies fraturadas, circuitos integrados, corrosão e outras superfícies irregulares.

Para o presente trabalho a técnica da microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para identificar a microestrutura originada pelos diferentes processos de fusão empregados. Foi utilizado um microscópio da marca Jeol, modelo JSM-6460LV, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do DMM-PEMM / COPPE / UFRJ, o qual está representado na figura 27.



Figura 27: Microscópico eletrônico de varredura (MEV) utilizado no ensaio.

As imagens foram obtidas por elétron secundário com tensão no filamento de 20 kV. As amostras passaram pelo mesmo processo de preparação superficial feito para os ensaios de polarização, com exceção do ataque químico que não foi necessário para os testes eletroquímicos. O ataque foi feito por imersão, em solução 45% H₂O, 10% HF e

45% HNO₃. O ataque é extremamente rápido e agressivo, por isso as amostras ficaram imersas por poucos segundos para impedir que as amostras "queimassem".

Ao microscópio está acoplado o *Energy Dispersive X-ray Spectrometer* (EDS) Thermo/Noran System SIX – Model 200, a partir do qual, foi feita a identificação de quais elementos químicos estão presentes na área selecionada para observação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

As figuras 28 e 29 são referentes à amostra $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$. A primeira delas é resultado da fusão convencional e as outras duas são oriundas do método *suction casting*. Esperava-se uma estrutura completamente amorfa em virtude da composição da liga, já que outros estudos com ligas a base de zircônio resultaram numa estrutura vítrea [39-44] além da alta taxa de resfriamento obtida pelos métodos utilizados.

Em relação ao método convencional, o difratograma mostra uma estrutura cristalina com picos de Bragg bem definidos e com alta intensidade (figura 28), correspondente às dases Al₃Zr₂, CuZr₂, Al₂Zr, Al₃Zr, Al₂Zr₃ e Al₃Zr₄. Já na fusão por *suction casting* observam-se picos com a base mais larga e menores intensidades, resultado de uma estrutura parcialmente cristalina (figura 29), onde as fases formadas foram Al₂Zr, Al₃Zr e Al₂Zr₃ [32].



Figura 28: Difratograma da amostra Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀ fundida através do método convencional.



Figura 29: Difratograma da amostra Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀ fundida através do método de *suction casting*.

As figuras 30 e 31 são difratogramas das amostras com composição Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ fundidas a partir do método convencional e *suction casting* respectivamente. O difratograma da amostra fundida através do método convencial (figura 30) indica a presença das fases Al₃Zr₂, CuZr, Al₂Zr, Al₂Zr₃ e AlZr₂. A amostra produzida pelo método cuja taxa de resfriamento é maior possui estrutura parcialmente cristalina composta pela fases Al₃Zr, Al₂Zr, CuZr, CuZr₂ e AlZr (figura 31).



Figura 30: Difratograma da amostra Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ fundida através do método convencional.



Figura 31: Difratograma da amostra Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ fundida através do método *suction casting*.

As amostras fabricadas pelo método convencional apresentaram estrutura completamente cristalina. Apesar do método de *suction casting* proporcionar maior taxa de resfriamento, para ambas as composições as ligas produzidas obtiveram estrutura parcialmente cristalina.

4.2 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO

Os resultados dos ensaios de polarização estão apresentados a seguir. A figura 32 traz o resultado do ensaio de polarização da liga Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀.



Figura 32: Curva de polarização para amostras Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀ em solução 3,5 % NaCl.

A amostra fabricada a partir do método *suction casting* apresentou melhores resultados em relação à corrosão do que a liga obtida a partir da fusão convencional. Na tabela 12 são apresentados os parâmetros Icorr e Ecorr, obtidos mediante método de extrapolação de Tafel, comprovando que a liga produzida pelo método *suction casting* é mais resistente à corrosão em solução 3,5 % NaCl.

Tabela	a 12:	Parâmetros	eletroquímic	os do ensai	o com as	amostras	Zr60Al10N	i10Cu20
--------	-------	------------	--------------	-------------	----------	----------	-----------	---------

Zr60Al10Ni10Cu20	Ecorr (mV)	Jcorr (A/cm ²)	Icorr (A)
Suction casting	-279	5,63E-07	1,92E-07
Fusão convencional	-340	9,00E-05	3,78E-05

Conforme pode ser observado nas figuras 33 (a) e (b), a amostra obtida através do *suction casting* apresentou excelente resistência à corrosão não apresentando sequer corrosão localizada na superfície, enquanto a amostra $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$ obtida pelo método convencional foi completamente atacada.

(a)



(b)



Figura 33: Amostras após ensaio de polarização obtidas através (a) do método de *suction casting* e (b) método convencional.

Diferente do resultado apresentado na liga anterior, as duas amostras $Zr_{50}Al_{10}Cu_{40}$ apresentaram comportamento ativo durante todo o ramo anódico da curva de polarização. Ambas sofreram corrosão generalizada, sendo a amostra produzida através do método convencional de fusão mais resistente à corrosão em solução 3,5 % NaCl. Na figura 34 é possível observar o resultado do ensaio de polarização.



Figura 34: Curva de polarização para amostras Zr50Al10Cu40 em solução 3,5 % NaCl.

Através do método de extrapolação de Tafel é possível extrair os parâmetros eletroquímicos para as duas amostras, conforme mostra a tabela 13.

Tabela 13: Parâmetros eletroquímicos do ensaio com as amostras Zr50Al10Cu40.

Zr50Al10C420	Ecorr (mV)	Jcorr (A/cm ²)	Icorr (A)
Suction casting	-400	4,00E-05	3,33E-05
Fusão convencional	-400	5,00E-06	9,80E-07

Nas figuras 35 (a) e (b) é possível ver as amostras após o ensaio de polarização. Nota-se que ambas foram completamente atacadas após o término do ensaio. Visualmente não é possível identificar qual das duas amostras melhor resiste à corrosão no meio estudado, porém comprova a ineficiência da liga Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ nas condições ensaiadas para as aplicações em ambiente marinho.





Figura 35: Amostras após ensaio de polarização obtidas através (a) do método de *suction casting* e (b) método convencional.

Visando avaliar a viabilidade da utilização das ligas parcialmente cristalinas fabricadas a partir do método *suction casting*, os resultados obtidos foram comparados com estudos já realizados em aços inoxidáveis duplex, os quais são amplamente utilizados para aplicações que requerem alta resistência à corrosão, como por exemplo ambiente marinho. A utilização da amostra $Zr_{50}Al_{10}Cu_{40}$ foi descartada antes de qualquer comparação, pois a liga com estrutura cristalina apresentou melhor desempenho quanto à corrosão quando comparada à amostra parcialmente cristalina. Apesar da amostra $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$ produzida pelo *suction casting* (parcialmente cristalina) possuir melhor desempenho em relação à corrosão que a respectiva amostra cristalina, seu desempenho em relação à corrosão comparado aos aços inoxidáveis duplex estudados foi inferior a todos [61,62].

Se comparada ao aço inoxidável duplex UNS S32205, a liga $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$ parcialmente cristalina obteve pior desempenho. Michalska [61] obteve como resultado -143 mV para Ecorr e 1,2 x 10⁻⁷ A/cm² para J_{corr}. Santos [62] obteve como parâmetros eletroquímicos para amostras ensaiadas em solução 3,5 % NaCl, -190 mV e 1,2 x 10⁻⁷ A/cm² para E_{corr} e J_{corr}, respectivamente. Ambos estudos comprovam o melhor desempenho do aço inoxidável duplex.

Comparando os resultados com o aço superduplex UNS S32750, a liga parcialmente cristalina a base de zircônio, Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀, também foi inferior em relação à resistência à corrosão. Os ensaios realizados por Santos [62] revelaram que os parâmetros eletroquímicos para esse aço em solução 3,5 % NaCl foram -210 mV para

 E_{corr} e 1,0 x 10⁻⁷ A/cm² para J_{corr}, comprovando a melhor resistência do aço no meio em questão.

Outro aço estudado por Santos [62] foi o UNS 32760, também conhecido como Zeron 100 [63]. O desempenho do superduplex foi superior à liga $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$ em relação à corrosão. Santos [61] obteve como resultado dos ensaios de polarização -270 mV e 3,2 x 10⁻⁷ A/cm² para E_{corr} e J_{corr}, respectivamente.

A liga $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$ em seu estado parcialmente cristalino também obteve desempenho em relação à corrosão inferior ao aço inoxidável duplex UNS S32101 [62]. Santos [62] também estudou esse aço e obteve como resultado do ensaio de polarização -150 mV e 4,0 x 10⁻⁸ A/cm² para E_{corr} e J_{corr} respectivamente, evidenciando o melhor comportamento do aço em relação à liga a base de zircônio.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As figuras 36, 37, 38 e 39 apresentam imagens da superfície da amostra com composição $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$ em diferentes aumentos e regiões. Nota-se que a presença de estruturas morfologicamente similares a dendritas se repetem por toda a superfície da amostra.



Figura 36: Amostra Zr60Al10Ni10Cu20 fabricada pelo método convencional.



Figura 37: Amostra Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀ fabricada pelo método convencional.



Figura 38: Amostra Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀ fabricada pelo método convencional.



Figura 39: Amostra Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀ fabricada pelo método convencional.

Análises de EDS de alguns pontos da amostra $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$ comprovam a presença de todos os elementos que compõe a liga, seja na matriz ou nas estruturas dendríticas, como pode ser observado nas figuras 40, 41 e 42.



Figura 40: (a) Liga Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀, (b) imagem de EDS do ponto 1, (c) ponto 2 e (d) ponto 3.

A concentração de Al e Ni é maior na região dendrítica do que nas demais áreas observadas figura. Comparando o ponto 3 com os demais, nota-se que a concentração de Ni e Al é menor nessa região.



Figura 41: (a) Liga Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀, (b) imagem de EDS do ponto 1 e (c) ponto 2.

A partir da análise de EDS apresentada na figura 41, observa-se que no ponto 1, a concentração de Al e Ni é maior do que na matriz, ponto 2.



Figura 42: (a) Liga Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀, (b) imagem de EDS do ponto 1, (c) ponto 2 e (d) ponto 3.

A partir da análise de EDS apresentada na figura 42, observa-se que no ponto 1, fase mais escura, a concentração de Al é maior do que na matriz, ponto 3 e na fase mais clara, ponto 2. Em contrapartida, a fase mais clara é mais rica em Cu e Ni quando comparadas as demais regiões analisadas.

Por causa de problemas durante a preparação da amostra obtida pelo método *suction casting* e pela ausência de amostras extras, não foi possível a realização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura com a liga Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀ nessas condições de fabricação.

As figuras 43, 44, 45 e 46 trazem a microestrutura das amostras $Zr_{50}Al_{10}Cu_{40}$ obtidas através do método convencional para aumentos e regiões diferentes. E assim como as amostras da liga com composição $Zr_{60}Al_{10} Al_{10}Cu_{20}$, a microestrutura também apresenta a presença de estruturas morfologicamente similares a dendritas.



Figura 43: Amostra Zr50Al10Cu40 fabricada pelo método convencional.



Figura 44: Amostra Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ fabricada pelo método convencional.



Figura 45: Amostra Zr50Al10Cu40 fabricada pelo método convencional.



Figura 46: Amostra Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ fabricada pelo método convencional.

Na figura 47 observa-se o resultado do EDS em duas regiões distintas da amostra Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ fabricada através do método convencional.





O resultado do EDS revela que todos os elementos que compõe a liga estão presentes tanto na matriz quanto na estrutura dendrítica e em igual concentração.

As figuras 48, 49, 50, 51 e 52 apresentam a microestrutura da amostra $Zr_{50}Al_{10}Cu_{40}$ obtida através do método *suction casting* em diferentes regiões e com aumentos diversos.



Figura 48: Amostra Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ fabricada pelo método suction casting.



Figura 49: Amostra Zr50Al10Cu40 fabricada pelo método suction casting.



Figura 50: Amostra Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ fabricada pelo método suction casting.



Figura 51: Amostra Zr50Al10Cu40 fabricada pelo método suction casting.



Figura 52: Amostra Zr50Al10Cu40 fabricada pelo método suction casting.

A microestrutura apresentada nas imagens acima se repete por toda extensão da amostra. Nota-se a ausência de contornos e homogeneidade da matriz com a presença de ilhas com estruturas dendríticas, indicando que a amostra possui estrutura parcialmente cristalina, corroborando com o resultado do ensaio de difração de Raio-x. Ensaios de EDS foram realizados afim de caracterizar a composição das diferentes regiões e estruturas analisadas e encontradas e estão apresentados nas figuras 53 e 54.





Pelo resultado do EDS conclui-se que a fase mais clara presente na figura 53 se trata de impureza, contendo C e Si, provavelmente fruto do processo de preparação da amostra (lixamento) ou do papel que envolvia a liga antes de ser levada ao ensaio. Já na matriz é possível observar a presença de todos os elementos que compões a liga, sendo o Zr o que aparece em maior concentração, seguido pelo Cu e Al, respectivamente.



Figura 54: (a) Liga Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀, (b) imagem de EDS do ponto 1 e (c) ponto 2.

Observando o resultado do EDS para a amostra Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ fabricada pelo método *suction casting* apresentada na figura 54, conclui-se que tanto na matriz amorfa, quando na região dendrítica cristalina, todos os elementos constituintes da liga estão presentes nas mesmas concentrações.

Todas as amostras analisadas apresentaram estruturas dendríticas. Sejam as amostras fabricadas pelo método convencional, que apresentaram essas estruturas
espalhadas por toda a amostra, seja a amostra $Zr_{50}Al_{10}Cu_{40}$ que apresentou ilhas com dendritas em meio a matriz amorfa. Yokoyama *et. al.* [64] em estudos com ligas amorfas Zr-Cu-Al verificou a existência de estruturas dendríticas com a presença dos três elementos. O surgimento dessas estruturas estava relacionado à existência de oxigênio dissolvido na amostra, já que a presença das dendritas foi observada em amostras levemente oxidadas [64].

5 CONCLUSÕES

Do trabalho realizado pode-se concluir:

• Apesar de outros pesquisadores terem obtido ligas Zr-Al-Ni-Cu e Zr-Al-Cu com estrutura completamente amorfa [49,50,55], no presente trabalho a estrutura obtida para as ligas $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$ e $Zr_{50}Al_{10}Cu_{40}$ pelo método *suction casting* foi parcialmente cristalina enquanto a estrutura obtida pelo método convencial foi cristalina.

• Para a liga $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$, a amostra parcialmente cristalina apresentou maior resistência à corrosão em solução 3,5 % NaCl quando comparada à amostra cristalina.

• Para a liga $Zr_{50}Al_{10}Cu_{40}$, a amostra cristalina apresentou maior resistência à corrosão em solução 3,5 % NaCl quando comparada à amostra parcialmente cristalina.

• A utilização das ligas parcialmente cristalinas a base zircônio, Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₂₀ e Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀, fabricadas nas mesmas condições que as ligas estudadas, para aplicação em ambiente marinho utilizadas como revestimento de aços inoxidáveis duplex não é aconselhada nas condições utilizadas neste. A comparação dos resultados dos ensaios realizados com as amostras a base de zircônio revelaram que as ligas parcialmente cristalinas possuem resistência à corrosão inferior a todos os aços inoxidáveis analisados (UNS S322205, UNS S32750, UNS S32760 e UNS S32101) [61,62].

• A análise das ligas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou a presença de estruturas dendríticas por toda a superfície das amostras cristalinas obtidas a partir do método convencional. Já a análise da amostra parcialmente cristalina da liga Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ revelou as mesmas estruturas dendríticas porém dispostas como ilhas em uma matriz amorfa.

67

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]<https://carolinabrauer.wordpress.com/2011/12/02/petrobras-oferece-curso-sobreenergia-a-jornalistas-de-minas/> Acesso em: Novembro de 2014.

[2] MARIANO, N.A., PIRES, A. C., MUROLO J. P., KURI, S. E., "Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas", Rev. Esc. Minas, v. 59, no.1, 2006.

[3] DA SILVA, B. R. S., Susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio em tubos de aço inoxidável super duplex UNS S32750 sob tensão mecânica, Tese de Graduação, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, UFRJ, 2012.

[4] SILVA, P. T. G., Desenvolvimento de procedimento e realização de ensaios para avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão do aço inoxidável superduplex S32750 em ambiente com elevada concentração de cloreto, Tese de Graduação, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, UFRJ, 2012.

[5] SANT'ANNA, A.A., Indústria de Petróleo e Gás: desempenho recente e desafios futuros. Disponível em ">http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/liv_perspectivas/02_Perspectivas_do_Investimento_2010_13_PETROLEO_E_GAS.pdf>">http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/liv_perspectivas/02_Perspectivas_do_Investimento_2010_13_PETROLEO_E_GAS.pdf>">http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/liv_perspectivas/02_Perspectivas_do_Investimento_2010_13_PETROLEO_E_GAS.pdf>">http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/liv_perspectivas/02_Perspectivas_do_Investimento_2010_13_PETROLEO_E_GAS.pdf>">http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/liv_perspectivas/02_Perspectivas_do_Investimento_2010_13_PETROLEO_E_GAS.pdf>">http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/liv_perspectivas/02_Perspectivas_do_Investimento_2010_13_PETROLEO_E_GAS.pdf>">http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/SiteBNDES/export/siteBNDES/export/SiteBNDES/export/SiteBNDES/export/siteBNDES/export/siteBNDES/expo

[6] O mercado do petróleo: oferta, refino e preço, FGV Projetos, n.16, Junho 2012.
Disponível em: < http://fgvprojetos.fgv.br/sites/fgvprojetos.fgv.br/files/estudo_22.pdf>.
Acesso em Outubro de 2014.

[7] Plano decanal de expansão de energia 2022, Ministério de Minas e Energia – Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético, 2014. Disponível em: < http://www.epe.gov.br/pdee/forms/epeestudo.aspx>. Acesso em: Março de 2014.

[8] Notícia veiculada pelo Programa de Mobilização da Indústria Nacional de Petróleo e Gás Natural. Disponível em: http://www.prominp.com.br/prominp/pt_br/noticias/participacao-do-setor-de-petroleo -e-gas-chega-a-13-do-pib-brasileiro-1.htm> Acesso em: Julho de 2014.

[9] Excelência para a indústria de petróleo e gás – Nossa abordagem sobre as perspectivas e desafio do setor. Disponível em: <http://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/br/Documents/energy-</p>

resources/ExcelenciaIndustriaPetroleoGasDeloitte.pdf>. Acesso em: Julho de 2014.

[10] Notícia veiculada pela Reuters Brasil. Disponível em: < http://br.reuters.com/article/topNews/idBRKBN0EE22V20140603> Acesso em: Novembro de 2014.

[11] GENTIL, V., Corrosão, 3ed, Editora LTC, 1996.

[12] FRAUCHES-SANTOS, C., ALBUQUERQUE, M.A, OLIVEIRA, M.C.C *et. al.*, "A corrosão e os agentes anticorrosivos", **Rev. Virtual Quim**., 6 (2), 293-309, 2014.

[13] POPOOLA, L.T., GREMA, A.S., LATINWO, G.K., *et. al.*, "Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation", International Journal of Industrial Chemistry, 2013.

[14] < http://www.marinecorrosionforum.org/explain.htm> Acesso em: Dezembro de 2014.

[15] DOMINGUES, H.C.N., Estudo do comportamento eletroquímico do aço carbono, em meio de bicarbonato de sódio e gás carbônico, utilizando a técnica do ruído eletroquímico, Tese M.Sc., Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFPR, 2010.

[16] SANCHES, L. P., Estudo comparativo quanto a Resistencia à corrosão entre aços inoxidaveis utilizados em trocadores de calor, Tese de Graduação, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, UFRJ, 2009.

[17] KWIETNIEWSKI, E. F., KISS, F. J., **Metalografia e tratamentos térmicos de aços e ferros fundidos**, 2 ed., Capítulo 7, Brasil, Rio Grande do Sul, LAMEF, 2010.

[18] SOUZA, J. A, Análise comparativa de arames TIG usados para soldagem do aço inoxidável superduplex UNS S32750, Tese D.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, UFF, 2009.

[19] OLIVEIRA, R. G., Produção e reciclagem de aços inoxidáveis, Tese de Graduação, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, UFRJ, 2009.

[20] MELLO, L. S., Estudo da corrosão localizada dos aços inoxidáveis em sistemas de resfriamento industrial, Tese de Graduação, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, UFRJ, 2011.

[21]<http://www.eurofer.org/Eurofer%20Stainless/About%20Stainless%20Steel.fhtml> Acesso em: Dezembro de 2014. [22] PALACIO, F.O., Estudo do efeito de parâmetros do processo GTAW pulsado na resistência à corrosão intergranular e por pite do aço inoxidável duplex S3204, Tese M.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, UFES, 2011.

[23] MARTINS, M., CASTELETTI, L.C, Aços inoxidáveis duplex e super duplex Aços inoxidáveis duplex e super duplex – obtenção e caracterização, Disponível em < http://www.fundinox.com.br/imagens/publishing/fundicaoeservicos.pdf>. Acesso em: Setembro de 2014.

[24] BALDIN, G. C. A,. Caracterização frente à corrosão dos aços inoxidáveis super duplex endurecidos superficialmente por nitretação a plasma, Tese de Graduação de Engenharia Metalúrgica, UFRGS, 2012.

[25] SALVIO, F.E.C., Susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio em tubos de aço inoxidável hyper duplex UNS S33207 sob tensão mecânica, Tese de Graduação, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, UFRJ, 2012.

[26] SOUZA, C. S., Avaliação da Resistencia à corrosão do aço inoxidável lean duplex UNS S32304 soldado pelos processos SNAW, GMAW e FCAW, Tese M.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFMG, 2012.

[27] PARDAL, J. M., TAVARES, S. S. M., PONZIO, E. A. et. al., "Uma Revisão da Resistência à Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex", Rev. Virtual Quim., 5 (4), 2013.

[28] < http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=111>. Acesso em: Dezembro de 2014.

[29]<http://www.imoa.info/molybdenum-uses/molybdenum-grade-stainless-steels/steelgrades.php>. Acessado em: Dezembro de 2014.

[30] SILVA, P. T. G., Desenvolvimento de procedimento e realização de ensaios para avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão do aço inoxidável superduplex S32750 em ambiente com elevada concentração de cloreto, Tese de Graduação, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica / UFRJ, 2012.

[31] MORONA, M. T., Ensaios eletroquímicos e influência da nitretação à plasma na resistência à corrosão do aço inoxidável ISO 5832-1, Tese M.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, UTFPR, 2007.

[32] LEIBEL, R.L., Estudo de viabilidade da refusão a arco sob vácuo de tubos de liga de zircônio, Tese de Graduação, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, UFRJ, 2013.

[33] ASM, I.H.C., Handbook of corrosion data, 2nd ed. s.l: ASM International 1995.

[34] SCHWEITZER, P.A, Corrosion Engineering handbook – Fundamentals of Metallic Corrosion – Atmospheric and Media Corrosion of Metals, 2nd, Editora CRC Press, 2007.

[35] Catálogo Parr Instruments: Zircadyne Corrosion Data, Teledyne Wah Chang Albany, USA, 1985. Disponível em: http://www.parrinst.com/wp-content/uploads/downloads/2011/07/Parr_Zircadyne-Corrosion-Properties-Corrosion-Info.pdf>. Acesso em: Outubro de 2014.

[36] YAU, T.L., The corrosion properties of zirconium in chloride salt solutions. Disponível em: http://www.wahchangpresents.com/pdf/zirconium/0013.pdf>. Acesso em: Outubro de 2014.

[37] Série Galvânica de elementos e ligas em água do mar. Disponível em: http://www.tifab.com/pdf/Galvanic%20Series.pdf> Acesso em: Novembro de 2014.

[38] ALIAGA, L.C.R, Seleção de ligas com alta tendência de formação de estrutura amorfa, Tese D.Sc., Programa de Pós-Graduação em ciência e Engenharia de Materiais, UFSC, 2007.

[39] PEÇANHA, R.M., Obtenção de ligas amorfas em volume: aplicações a ligas metálicas e a compostos intermetálicos magnetocalóricos, Tese D.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, UFF, 2009.

[40] PETER, W.H., BUCHANAN, R.A., LIU, C.T., *et. al.*, "Localized corrosion behavior of zirconium-based bulk metallic glasses relative to its cristalline state", **Intermetallics**, v.10, p. 1157–1162, 2002.

[41] TAM, M.K, SHEK, C.H., "Crystallization and corrosion resistance of Cu₅₀Zr₄₅Al₅", Materials Chemistry and Physics, v.100, p.34–37, 2006.

[42] CARAM, R., Apostila do curso Estrutura e Propriedades dos Materiais da UNICAMP. Disponível em:< http://www.fem.unicamp.br/~caram/capitulo7.pdf>. Acesso em: Agosto de 2014.

[43]<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=6>. Acesso em: Setembro de 2014.

[44] SANTA MARIA, F. H., Confecção de peças metálicas amorfas por fusão a arco e coquilamento de ligas Nb-Ni, Tese de Graduação em Engenharia Metalúrgica, UFSCAR, 2013.

[45] GRANDI, T.A., Vidro metálicos, Cad. Cat. Ens. Fis., UFSC, 1985.

[46] OLIVEIRA, M.F., Um novo critério para a formulação de ligas metálicas vítreas, Tese para obtenção do título de Livre-Docente, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, USP, 2011.

[47] CANDIOTO, K. C., Solidificação rápida e avaliação da estabilidade de fases de liga Ti-Si-B, Tese D.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, USP, 2009.

[48] PEREIRA, F. S., Desenvolvimento de um processo para a produção de peças metálicas vítreas, Tese M.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, UFSCAR, 2009.

[49] INOUE, A., "Stabilization os metallic supercooled liquid and bulk glassy alloys", Acta mater., 48 (2000) 279–306, 1999.

[50] INOUE, A., TAKEUSHI, A., "Recent development and application of bulk glassy alloys", Acta Materialia, 59 (2011) 2243–2267, 2011.

[51] INOUE, A., ZANG, T., MASUMOTO, T., "Zr-Al-Ni Amorphous Alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region", Materials Transaction, v. 31, no. 3, p. 177-183, 1990.

[52] MONDAL, K., MURTY, B. S., CHATTERJEE, U. K., "Electrochemical behaviour of multicomponent and nanocrystalline Zr-based alloys in different environments", **Corrosion Science**, v. 48, p. 2212–2225, 2006.

[53] GEBERT, A., BUCHHOLZ, K., LEONHARD, A. *et. al.*, "Investigations on the electrochemical behaviour of Zr-based bulk metallic glasses", Materials Science and Engineering, A267, p. 294–300, 1999.

[54] SCHROEDER, V., GILBERT, C. J., RITCHIE, R. O., "Comparison of the corrosion behaviour of a bulk metal $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.2}$ ", Scripta Materialia, v. 38, no. 10, p. 1481–1485, 1998.

[55] PANG, S., ZHANG, T., KIMURA, H. *et. al.*, "Corrosion behaviour of Zr-(Nb)-Al-Ni-Cu glassy alloys", **Materials Transactions**, v.41, n.11, p.1490-1494, 2000.

[56] GUO S. F., ZHANG, H. J., LIU, Z. *et. al.*, "Corrosion resistances of amorphous and crystalline Zr-based alloys in simulated seawater", **Electrochemistry Communications**, v. 24, 39–42, 2012.

[57] TAN, C.G., JIANG, W.J., WU, X.Q. *et. al.*, "Effect of crystallization on corrosion resistance of Cu₅₂Ti₃₀Zr_{11,5}Ni₆", Trans. Nonferrous Met. Soc. China, v.17, p, 751-754, 2007.

[58] ARAUJO, C.R., Estudo do comportamento anódico do aço inoxidável ABNT
304 com filme de interferência, em NaCl 3,5% e FeCl₃.6H₂O 6% p/v, Tese M.Sc.,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG, 1999.

[59] ALBERTI, E.L., Desenvolvimento de técnicas de diagnóstico da corrosão em pés de torres de linhas de transmissão, por meio de aplicação de técnicas eletroquímicas, Tese M.Sc., Programa de Pós-Graduação em Engenharia, UFPR, 2004.
[60] VILLARS, P., Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases., ASM International, v.2, 1997.

[61] MICHALSKA, J., Corrosion induced by cathodic hydrogen in 2205 duplex stainless steel. Disponível em: http://iopscience.iop.org/1757-899X/22/1/012016>. Acessado em: Novembro de 2014.

[62] SANTOS, T.F.A., Avaliação microestrutural e de desempenho de juntas soldadas de aços inoxidáveis duplex por atrito com pino não consumível, Tese D.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, UNICAMP, 2012.

[63] < http://www.langleyalloys.com/UNS_S32760.php> Acesso em: Novembro de 2014.

[64] YOKOYAMA, Y., INOUE, H., FUKAURA, K., INOUE, A., "Relationship between the liquidus surface and structures of Zr-Cu-Al bulk amorphous alloys", **Materials Transactions**, v.43, n.3, p.575-579, 2002.