

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

ÁLVARO PRITZEL DOS SANTOS

**Desenvolvimento de Método de SVET com Polarização Simultânea
Aplicado ao Estudo da Corrosão do Aço Martensítico CA-15**

**Porto Alegre
2017**

ÁLVARO PRITZEL DOS SANTOS

**Desenvolvimento de Método de SVET com Polarização Simultânea
Aplicado ao Estudo da Corrosão do Aço Martensítico CA-15**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia, modalidade acadêmica.

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitora: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Coordenador: Carlos Pérez Bergmann

Vice-Coordenador: Afonso Reguly

AGRADECIMENTOS

Dedico esta conquista aos meus pais Juarez e Roselei. Ao meu grande amigo e irmão Alex. A todos que de certa forma colaboraram para que esse momento fosse possível.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Técnicas localizadas	19
2.1.1 Técnica de SVET – no OCP e Polarizado.....	20
2.2 Corrosão do Zinco	31
2.3 Corrosão de aços utilizados em turbinas de hidrelétricas.....	32
2.3.1 Aços Inoxidáveis Martensíticos Fundidos Utilizados em Turbinas.....	34
2.3.2 Aço Inoxidável CA-15.....	37
2.3.3 Aço Inoxidáveis CA-6NM.....	39
2.4 Soldagem de Aços Martensíticos.....	40
2.4.1 Estrutura da Zona Fundida de Aços Martensíticos	44
2.4.1 Estrutura da Zona Fundida de Aços Austeníticos	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
3.1 Materiais Utilizados.....	48
3.2 Preparação das amostras – Aço SAE1006 e Zn	49
3.2.1 Preparação das amostras – Aço CA-15 e Soldas ER410NiMo e MIG 309	50
3.3 Voltametria Cíclica	55
3.4 Técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório – SVET - com Polarização Simultânea	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1 Medidas SVET Polarizado para o aço SAE 1006.....	60
4.2 Medidas SVET Polarizado para o Zinco Puro.....	68
4.3 Medidas SVET Polarizado para o par Fe (1006) / Zn Puro	76
4.4 Caracterização do Aço CA-15 e soldas ER410NiMo-MIG309	84
4.5 Voltametria cíclica aço CA-15 e Soldas	90
4.5 SVET sob Polarização Simultânea – Aço CA-15	95
4.6 SVET sob Polarização Simultânea – Solda ER410NiMo e MIG 309.....	102
5. CONCLUSÕES	105

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
--	------------

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao meu orientador Luís Frederico Pinheiro Dick pelo estímulo, dedicação, amizade e esforço pessoal proporcionado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

Aos colegas do laboratório ELETROCORR pelas sugestões e observações valiosas, em especial a Sara, Thiago e Tarso, o meu agradecimento.

A AES Tietê pelo fornecimento dos materiais.

A SERVTEC pelo apoio na confecção das amostras.

A Capes pelo apoio financeiro.

RESUMO

As técnicas convencionais utilizadas para o estudo dos fenômenos da corrosão em geral fornecem informações sobre a corrente e o potencial do eletrodo de trabalho em uma célula eletroquímica. Apesar de serem dados importantes esses valores obtidos se referem a toda a superfície da amostra e não oferecem informações sobre o comportamento localizado da microestrutura. Isto é particularmente importante em casos de corrosão por pites, intersticial, intergranular ou para a corrosão galvânica. Devido a essas limitações, novas técnicas tem sido aplicadas ou estão sendo desenvolvidas.

Este trabalho tem como objetivo utilizar a técnica do SVET – Técnica do Eletrodo Vibratório – e desenvolvê-la ainda mais com a polarização simultânea para examinar localmente o comportamento de diferentes fases presentes em um aço fundido martensítico ASTM A217 CA-15, comumente utilizado na fabricação de turbinas e de duas soldas utilizadas no reparo da corrosão erosão-cavitação (ER410 NiMo e MIG 309).

Em uma primeira abordagem para testar a validade do método do SVET sob polarização simultânea, utilizou-se um par aço SAE 1006 / Zn puro comercial. Para isto, as espessuras das chapas de aço e Zn foram reduzidas a ficarem semelhantes às dimensões das fases presentes na estrutura do aço CA-15. O experimento descrito permitiu o estudo por SVET da corrosão do aço CA-15 sob polarização simultânea e a determinação inédita indireta de voltamogramas individuais para cada fase.

Os resultados mostraram que pela metodologia do SVET com polarização simultânea aplicada ao aço inoxidável martensítico CA-15 foi possível a obtenção inédita de curvas locais potencioestáticas $i \times E$ adquiridas indiretamente para as fases da martensita e da ferrita, mostrando características não observadas nas curvas potencioestáticas globais. Além disso, a lenta solidificação das largas paredes da turbina de aço CA-15 resultou em forte segregação (núcleo) do aço inoxidável super martensítico (AISM) na condição de fundido, evidenciando uma estrutura com largas

dendritas de aproximadamente 200 μm e uma não usual fração de ferrita residual de aproximadamente 7% em volume, próxima ao limite do aço.

Finalmente, quando aplicado ao par aço SAE 1006 / Zn puro para validação, o método do SVET com polarização simultânea mostrou que com o aumento da densidade de corrente global i , os valores de i locais determinados por SVET desviam fortemente dos reais, resultando em um coeficiente de coleção, aqui definidos como $k = i_{\text{SVET}}/i_{\text{GLOBAL}}$ devido ao parcial acesso as linhas de corrente sob essas condições. Entretanto, as inclinações de Tafel de HER sobre o aço e o Zn mostraram-se similares aos valores de corrente obtidos tanto para o SVET quanto para as globais, confirmando essa suposição.

Palavras Chaves: SVET, Polarização Simultânea, CA-15, ER410NiMo, MIG309.

ABSTRACT

Experimental methods commonly used in corrosion studies provide normally current and potential information of the “working electrode” exposed in an electrochemical cell. Even though these data are important, they refer to the whole surface of the sample and may not contain information about the local behavior of the microstructure. In the case of pitting, crevice, intergranular or galvanic corrosion the local information is particularly important. Due to this limitation, new techniques have been applied or are being developed.

This work aims to use the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) technique and develop it further with the simultaneous polarization to locally examine the behavior of different phases of an ASTM A217 CA-15, commonly used for turbine blades of hydroelectric energy plants and two welds used in erosion-cavitation corrosion repair (ER410 NiMo and MIG 309).

In a first approach to test the validity of the method of SVET under simultaneous polarization a Steel (1006)-Zn par was used. For this, the thicknesses of commercial pure Zn and Steel foils were reduced to be similar to the dimensions of grains present in the as cast structure of CA-15. The described experimental approach allowed the study by SVET of the steel under polarization and the indirect determination of local voltammograms.

The results showed that by the methodology of SVET with simultaneous polarization of the CA-15 martensitic stainless steel it was possible to obtain local potentiostatic voltammograms, indirectly acquired for its martensite and ferrite phases, showing characteristics not observed at the global voltammograms. Moreover, the slow solidification of the large CA-15 turbine blades resulted in strong segregation (coring) of the martensitic in the *as-cast* condition, showing with wide martensitic regions from previous 200 μ m-austenite dendrites and an unusual large fraction of residual ferrite with around 7vol. %.

Finally, when applied to Steel (1006)-Zn galvanic pairs for validation, the method of SVET with simultaneous polarization showed that with the increase of the global current densities (i) the local i values determined by SVET stronger deviate from the real ones, resulting in a lower collection coefficients, defined here as ($k= i_{SVET}/i_{GLOBAL}$), due to the partial access of the current lines under this condition. However, the Tafel slopes of HER on Fe and Zn showed similar values for SVET and global currents, confirming this supposition.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1: Esquema medida SVET com linhas equipotenciais – Regiões anódicas e catódicas de um material exposto em uma solução condutora.</i>	22
<i>Figura 2: Esquema de medida do SVET – limitações [31].</i>	25
<i>Figura 3: Distribuição da densidade de corrente em seção transversal Aço/revestimento Zn [4].</i>	26
<i>Figura 4 a-f: SVET com polarização simultânea. a) 0,10 V, c) 0,15 V, e) 0,30 V [32].</i>	28
<i>Figura 5: Diagrama de equilíbrio Fe-Cr para 0% C [68].</i>	35
<i>Figura 6: Diagrama para classificação dos aços resistentes à corrosão segundo norma ASTM [28].</i>	36
<i>Figura 7: Diagrama Fe-Cr para uma liga com 0,1%C [76].</i>	38
<i>Figura 8: Diagrama TTT para um aço 0,1%C-12%Cr (equivalente ao aço CA-15) [77].</i>	39
<i>Figura 9: Transformação da zona de fusão totalmente martensítica [92].</i>	44
<i>Figura 10: Transformação da zona de fusão – mistura de ferrita e martensita [92].</i>	45
<i>Figura 11: Relação do tipo de solidificação com as microestruturas encontradas [93].</i>	46
<i>Figura 12: Diagrama de Schaeffler [94].</i>	47
<i>Figura 13: Lixamento em ângulo – esquema de preparação de amostras aço 1006 e Zn Puro.</i>	49
<i>Figura 14: Esquema de embutimento do aço carbono 1006 e do Zn puro com diminuição da espessura. Fonte: Próprio autor, 2017.</i>	50
<i>Figura 15: Imagem da pá de turbina hidrelétrica (UHE BARIRI) da AES Tietê, do qual foram retiradas as amostras</i>	51
<i>Figura 16: Imagem do Aço CA-15 após a soldagem e defeitos presentes no metal base. ...</i>	52
<i>Figura 17: A) imagem aço CA-15 após o primeiro ataque químico de Marble, B) Após marcação com μ-indentações, C) Após nova preparação metalográfica com lixa 2400# e repolimento e D) amostra atacada novamente com reagente de Marble.</i>	54
<i>Figura 18: A) Amostra atacada com reagente de Marble – 3 regiões e B) Delimitação da área com fita adesiva para caracterização e posterior ensaio.</i>	54
<i>Figura 19: Regiões da solda. Cortes (1) Metal Base, (2) ZTA, (3) Zona fundida \ interface e (4) Metal de adição. [Adaptado de 95].</i>	56
<i>Figura 20: Aparato experimental utilizado no SVET.</i>	57
<i>Figura 21: Esquema da varredura em mapa - SVET polarizado.</i>	58

<i>Figura 22: Imagem janela de medida em seção transversal do aço (1006) antes do SVET polarizado.</i>	60
<i>Figura 23: a-f: Perfis de densidade de corrente em linha do aço (1006) - SVET polarizado.</i>	62
<i>Figura 24: Medida de potencial de circuito aberto (OCP) para o Fe.</i>	63
<i>Figura 25: Corrente média do aço (1006) - SVET polarizado.</i>	64
<i>Figura 26 a-e: Transientes de corrente para os potenciais aplicados – aço.</i>	65
<i>Figura 27: Voltamograma $i \times E$ de toda a superfície (aço).</i>	66
<i>Figura 28 a-b: Esquema linhas de corrente para a) SVET OCP e b) SVET com polarização simultânea.</i>	24
<i>Figura 29: Eficiência de coleção para Fe (1006) – 0,01M NaCl</i>	67
<i>Figura 30: Imagem janela de medida em seção transversal do Zinco Puro antes do SVET polarizado.</i>	68
<i>Figura 31 a-c: Perfis de densidade de corrente em linha do Zn Puro - SVET polarizado.</i>	69
<i>Figura 32: Corrente média do Zn Puro - SVET polarizado.</i>	71
<i>Figura 33 a-b: Transientes de corrente para cada passo de potencial aplicado.</i>	71
<i>Figura 34: Voltamograma $i \times E$ de toda a superfície (Zn puro).</i>	72
<i>Figura 35: Eficiência de coleção para Zn Puro – 0,01M NaCl</i>	73
<i>Figura 36: Correntes medidas no SVET e globais para o Fe e Zn.</i>	75
<i>Figura 37: Imagem janela de medida em seção transversal do Zn Puro e Fe (1006) antes do SVET polarizado.</i>	76
<i>Figura 38 a-e: Perfis de densidade de corrente em linha do par Fe/Zn - SVET polarizado.</i>	78
<i>Figura 39: Corrente média do Zn, aço e corrente soma para o par aço-Zn.</i>	80
<i>Figura 40 a-d: Transientes de corrente para os potenciais aplicados – Par aço/Zn</i>	81
<i>Figura 41: Voltamograma global $i \times E$ de toda a superfície do par aço/Zn.</i>	82
<i>Figura 42: Eficiência de coleção para o par Fe/Zn– 0,01M NaCl.</i>	83
<i>Figura 43: A) MEV do aço CA-15 – Carbonetos e inclusão - 2000 x - Marble 6s. e B) MEV do aço CA-15 – martensita e ferrita - 500 x - Marble 6s.</i>	84
<i>Figura 44: Imagem em MO do aço CA-15. A) 200x Marble 3s e B) 200x Marble 6s.</i>	85
<i>Figura 45: Imagem MO do aço CA-15 – 200x. B) Ferrita evidente em alto contraste.</i>	86
<i>Figura 46: Diagrama de Schoefer para previsão da fração de ferrita delta em aços fundidos [Adaptado de 66].</i>	86
<i>Figura 47 a-b: Imagem em MO A) ZTA, linha de fusão e metal de adição ER 410NiMo – 200x e B) Metal de adição ER 410NiMo – 1000 x.</i>	87

<i>Figura 48 a-b: Imagem em MO A) Metal de adição E309LT1, linha de fusão e ZTA – 200 x e B) Metal de adição E309LT1 – 1000 x.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 49: Indentação no centro da ferrita – local de medida EDS para aço CA-15.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 50 a-d: Perfis composição de cromo, níquel, silício e manganês com início no centro da ferrita em direção a martensita.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 51: Voltamograma do metal base CA-15 soldado com ER410NiMo em 0,01 M NaCl, T = 25°C.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 52: Voltamograma do metal base CA-15 soldado com MIG309 em 0,01 M NaCl, T = 25°C.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 53: a) Curvas potencioestáticas medidas simultaneamente com o SVET e b) Voltamograma global extraído a partir dos transientes de corrente.....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 54: superfície atacada do aço inoxidável martensítico CA-15 antes das medidas de SVET, b) delineação com linhas pretas dos contornos das correspondentes ferritas, enquanto as inclusões são indicadas pela cor rosa. c-g) mapas de SVET para alguns potenciais aplicados h) Superfície após a medida do SVET.</i>	<i>98</i>
<i>Figura 55: Escolha de regiões especiais da martensita e da ferrita na superfície de medida para cada E aplicado.</i>	<i>99</i>
<i>Figura 56 a-c: Voltamogramas potencioestáticos plotados para a) ferrita e b) martensita e c) voltamograma global de toda a superfície.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 57: SVET sob polarização simultânea Aço CA-15 + ER410NiMo A) -540 mV, B) – 240 mV, C) +210 mV, D) +260 mV e E) MO da Microestrutura após SVET.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 58: SVET sob polarização simultânea Aço CA-15 + MIG309 A) -540 mV, B) – 240 mV, C) +260 mV, D) +310 mV e E) MO da Microestrutura após SVET.</i>	<i>104</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Composição química CA-15 (410) (% em peso) [73-75].....</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 2: Composição química do CA-6NM (% em peso) [83]</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 3: Composição química do aço carbono SAE 1006LF (% em peso).</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 4: Composição química do Zinco Puro (% em peso).....</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 5: Composições nominais do aço CA-15, ER410NiMo e MIG309.</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 6: Composição química do aço CA-15, ER410NiMo e MIG309. (% em peso).....</i>	<i>90</i>

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ZTA	Zona Termicamente Afetada pelo Calor
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
i	Densidade de corrente
E	Potencial
SVET	Scanning Vibrating Electrode Technique
AISM	Aço Inoxidável Super Martensítico
ZTA	Zona Termicamente Afetada
%Nieq	Níquel Equivalente
%Creq	Cromo Equivalente
SHE	Standard Hydrogen Electrode
MO	Microscopia Ótica
AWS	American Welding Society
ASTM	American Society for Testing and Materials
SAE	Society of Automotive Engineers - EUA
SECM	Microscopia eletroquímica de varredura
LEIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica localizada
TTT	Tempo, Temperatura e Transformação
SRET	Scanning Reference Electrode Technique
OCP	Open circuit potential
SRET	Scanning Reference Electrode Technique
HER	Hydrogen Evolution Reaction
MB	Metal Base
ORR	Oxygen Reduction Reaction
MIG	Metal Inert Gas

1. INTRODUÇÃO

As técnicas eletroquímicas comumente utilizadas, em muitas situações, fornecem apenas informações do comportamento em geral da corrosão. Entretanto, em aços inoxidáveis suscetíveis à corrosão localizada por pites, a degradação inicia na faixa de micrômetros ou até mesmo abaixo disso. Então, qualquer experimento deve ser interpretado em termos de processos extremamente localizados. As técnicas eletroquímicas tem sido uma importante fonte de informação do comportamento em geral da corrosão. Entretanto, técnicas como a polarização potenciométrica e a espectroscopia de impedância eletroquímica não fornecem dados sobre o comportamento localizado da corrosão.

As limitações encontradas nas técnicas convencionais estimulam o desenvolvimento de outras técnicas micro eletroquímicas capazes de avaliar o comportamento local da corrosão do substrato e registrar simultaneamente informações elétricas e químicas. Se pode citar a utilização da microcélula capilar, microscopia eletroquímica de varredura (SECM), espectroscopia de impedância eletroquímica localizada (LEIS) e também o SVET (*Scanning Vibrating Electrode Technique*) para obtenção da informação eletroquímica em tempo real na escala localizada e micrométrica [1-3].

Embora as considerações acima sejam também aplicadas para eletrodos polarizados, com raras exceções [4,5], o uso do SVET e SECM são apenas reportados na literatura em medidas de potencial de circuito aberto, como por exemplo a avaliação do comportamento eletroquímico de metais dissimilares que formam pares galvânicos [6, 7] ou para estudar a corrosão localizada [8]. No entanto, existem sistemas nos quais a resistência à corrosão pode ser melhor avaliada sob polarização do que em potencial de circuito aberto (OCP), como nos casos de amostras anodizadas, com algum revestimento orgânico ou mesmo em situações em que a corrosão somente sob polarização anódica se inicia em tempos razoáveis.

Este trabalho tem como objetivo utilizar a técnica do SVET – Técnica do Eletrodo Vibratório – e desenvolvê-la ainda mais com a polarização simultânea para

examinar localmente o comportamento de diferentes fases presentes em um aço fundido martensítico ASTM A217 CA-15, comumente utilizado na fabricação de pás de turbinas e de duas soldas utilizadas no reparo da corrosão erosão-cavitação (ER410 NiMo e MIG 309). O aço inoxidável é semelhante à versão laminada AISI 410, mas na condição fundida. Para testar a validade do método do SVET sob polarização simultânea, utilizou-se um par aço SAE 1006 / Zn puro comercial. Para isto, as espessuras das chapas de aço e Zn foram reduzidas a ficarem semelhantes às dimensões das fases presentes na estrutura do aço CA-15. O experimento descrito permitiu o estudo por SVET da corrosão do aço CA-15 sob polarização simultânea e a determinação inédita indireta de voltamogramas individuais para cada fase.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Técnicas localizadas

Os problemas de corrosão que afetam os metais foram reconhecidos há séculos, especialmente em relação a do ferro e dos materiais a base de ferro. Esses problemas afetam até mesmo os aços inoxidáveis, pois eles são susceptíveis à corrosão localizada por pites em meios contendo haletos. O ataque pode ocorrer distribuído em qualquer região da amostra, embora se acredite que ele surja por meio de pequenas assimetrias químicas no sistema. A corrosão tem início em escala micrométrica ou até mesmo menor que isso, sendo as técnicas localizadas ideais para o entendimento da corrosão. As técnicas em geral, fornecem apenas o comportamento da corrosão em um aspecto global de toda a superfície do espécime. A informação eletroquímica em tempo real na escala de micrômetros pode ser alcançada quando utiliza-se técnicas localizadas como, por exemplo, microcélulas capilares. Essa técnica permite a aquisição da resposta eletroquímica de cada fase, sendo uma ferramenta importante para o estudo da corrosão localizada [8-11]. Arjmand *et al.* [12] compararam a corrosão localizada (micro escala) e a convencional (escala global) para um aço inoxidável austenítico 304 em meio de NaCl. Os resultados mostraram uma grande vantagem da técnica microeletroquímica para a investigação dos processos de corrosão local, o qual não foi adequado para a técnica em escala global. A típica célula de micro capilar utilizada nos experimentos foi uma tradicional célula de 3 eletrodos contendo um capilar com um diâmetro na faixa de $\leq 1000 \mu\text{m}$, o que possibilita a varredura em pequenas áreas e assim, diferenciar o comportamento eletroquímico em separado de cada fase de um determinado material, o que não ocorre em técnicas como a polarização potenciométrica.

Diversas são as limitações nas técnicas convencionais para o entendimento da corrosão em escala micro. Essas dificuldades abrem espaço para o surgimento de várias outras técnicas microeletroquímicas capazes de avaliar o comportamento local da corrosão. Nesse contexto, pode-se citar também a microscopia eletroquímica de varredura (SECM) como uma técnica com alta sensibilidade química. Ela tornou-se

uma técnica muito útil para investigar uma variedade de reações no processo de corrosão devido a sua alta resolução espacial e sensibilidade eletroquímica para caracterizar a topografia e as atividades redox da interface metal/eletrólito. Sua capacidade de identificação direta de espécies químicas no processo de corrosão localizada pode ser mais uma vantagem em comparação com outras técnicas com apenas caracterização morfológica [13-14].

Outra possibilidade de medida da corrosão localizada pode ser feita pela técnica da espectroscopia de impedância eletroquímica localizada (LEIS), utilizada por Isaacs *et al* [15-16] pioneiramente. Esse método de medida de impedância eletroquímica local utiliza um simples eletrodo vibratório em uma modificação feita no (SVET). O pequeno tamanho do eletrodo utilizado pelo SVET minimiza os efeitos da sonda sobre a distribuição de corrente da área medida. Além disso, a impedância local definida leva em conta não apenas a densidade de corrente mas também o potencial local do eletrodo. Outra vantagem obtida pelo uso em conjunto com o (SVET) é que as componentes tanto perpendiculares como paralelas da densidade de corrente local podem ser determinadas simultaneamente [17].

2.1.1 Técnica de SVET – no OCP e Polarizado

A técnica do SVET, utilizada neste trabalho, foi desenvolvida por biólogos entre as décadas de 1950 e 1970 com o intuito de medir correntes iônicas associadas a processos de diferenciação celular, eletrofisiologia e regeneração de tecidos. Essas são áreas onde a técnica é conhecida como eletrodo vibratório (*Vibrating Probe*) [18-21]. Sua introdução em áreas da corrosão ocorreu com o pesquisador Hugh Isaacs [22-24]. É uma técnica importante para a caracterização do comportamento local da corrosão, particularmente para casos como a corrosão por pites, intergranular ou corrosão galvânica [25]. As técnicas de varredura eletroquímica que possuem alta resolução espacial consistem de um microeletrodo sobre uma superfície metálica imersa, podendo estar em modo estático – utilizando a técnica SRET (*Scanning Reference Electrode Technique*) ou o próprio SVET, fornecendo mapas de densidade de corrente ou o potencial na solução.

O fundamento da técnica do SVET se baseia no transporte de cargas, *i. e.*, a corrente elétrica, tem sempre um campo elétrico associado na mesma direção. Se a condução ocorrer em um eletrólito, as cargas serão transportadas por íons, cátions movimentando-se no sentido da corrente e do gradiente negativo do potencial e os Ânions no sentido contrário. Caso a condutividade do meio seja baixa o suficiente, o gradiente de potencial poderá ser medido em pontos pouco distantes um do outro. Assim, um eletrodo que oscila entre duas superfícies equipotenciais poderá medir o potencial em cada uma delas em relação a uma referência de potencial. Na prática o SVET consiste de dois eletrodos de platina, um funcionando como referência (E_{ref}) e outro móvel (E_{scan}) – eletrodo de varredura. Os potenciais medidos são sempre potenciais de circuito aberto (OCP – *open circuit potential*) destes dois eletrodos, sendo a diferença entre potenciais de circuito aberto medida sempre em relação ao referência como:

$$E_{OCP, SCAN} - E_{OCP, REF}$$

A diferença de potencial (ΔE) entre as duas superfícies equipotenciais interceptadas pela corrente será dada, portanto, pela comparação dos potenciais $E_{OCP, SCAN}$ em relação ao referência nas posições 1 e 2, ($E_{SCAN 1}$, $E_{SCAN 2}$) ou seja:

$$\Delta E = E_{SCAN 1} - E_{SCAN 2}$$

Para obter uma alta resolução espacial da técnica o eletrodo de medida é um microeletrodo com dimensões entre 1 e 20 μm . Uma das limitações iniciais da técnica era a influência do ruído em relação ao sinal, pois as diferenças de potencial medidas eram tão pequenas que em geral tinham valores na ordem do ruído. Para resolver esse problema o microeletrodo vibra por meio de um dispositivo piezoelétrico com uma frequência na ordem de 100 – 1000 Hz, medindo-se as diferenças de potencial nesta frequência com um amplificador *lock-in*. A varredura pode ser feita em linha, em área ou pode-se medir estaticamente em um ponto específico.

Por meio da vibração do eletrodo é possível a detecção da variação do potencial de queda ôhmica que existe na solução sobre a superfície ativa de um

A resistência é dada por:

$$R = \frac{(d)}{A\sigma}$$

$$\text{então: } RA = \frac{(d_{x,y,z})}{\sigma}$$

$$i_{x,y,z} = \sigma \cdot \frac{\Delta E_{x,y,z}}{d_{x,y,z}}$$

Onde σ é a condutividade da solução, $\Delta E_{x,y,z}$, as diferenças de potencial medidas entre as posições extremas de vibração e $d_{x,y,z}$, as respectivas amplitudes de vibração em cada direção ortogonal [29]. A componente ascendente de i (i_z) determina a natureza anódica ($i_z > 0$) ou catódica ($i_z < 0$) da densidade de corrente medida. Como $\Delta E_{x,y,z}$ medido é inversamente proporcional à condutividade da solução, o uso do SVET está limitado a soluções de baixa e média concentração, *i.e.* - $[Cl^-] \leq 0,1$ M. Observa-se que na técnica da microcélula capilar, por outro lado, é necessária uma alta condutividade para que a corrente flua sem limitações na parte fina do capilar e, portanto são necessárias altas condutividades e concentrações - $[Cl^-] \geq 0.1$ M sendo as técnicas complementares [30].

Em casos de medidas em potencial de circuito aberto, linhas de corrente e linhas equipotenciais se estabelecem em solução a partir de uma zona anódica no centro de uma área catódica e por meio da vibração do eletrodo é possível detectar uma variação de potencial (queda ôhmica) que existe na solução sobre a superfície ativa. A figura 2 apresenta de forma genérica como flui a corrente do ânodo para o cátodo em potencial de circuito aberto (OCP). Há uma simetria das linhas de corrente. Para o SVET com polarização simultânea (figura 2b), parte dessa corrente que flui no sistema vai para o contra eletrodo, que deve ser o mais simétrico possível para não prejudicar o fluxo de corrente e gerar mapas ou linhas “deformados”.

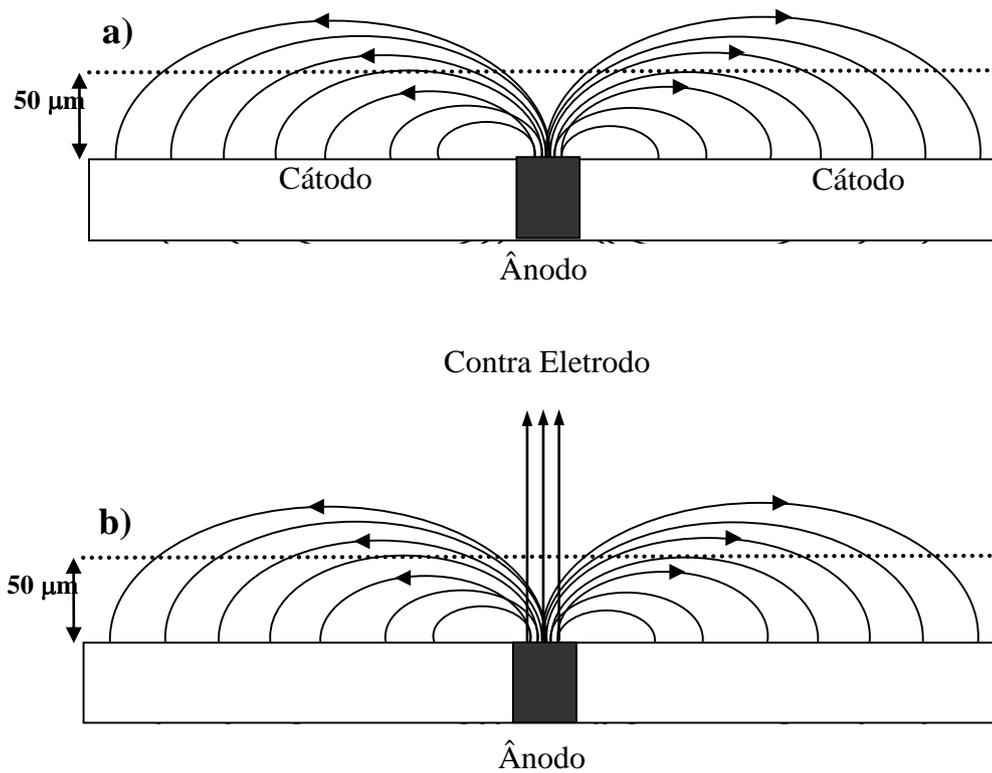


Figura 2: Esquema linhas de corrente para a) SVET OCP e b) SVET com polarização simultânea.

Como todas as técnicas, o SVET também possui algumas limitações para seu uso. As medidas, como são realizadas em um plano a uma certa distância da amostra, não sendo contabilizadas correntes que fluem abaixo entre ânodo e cátodo. Se pode ver esquematicamente na figura 3.

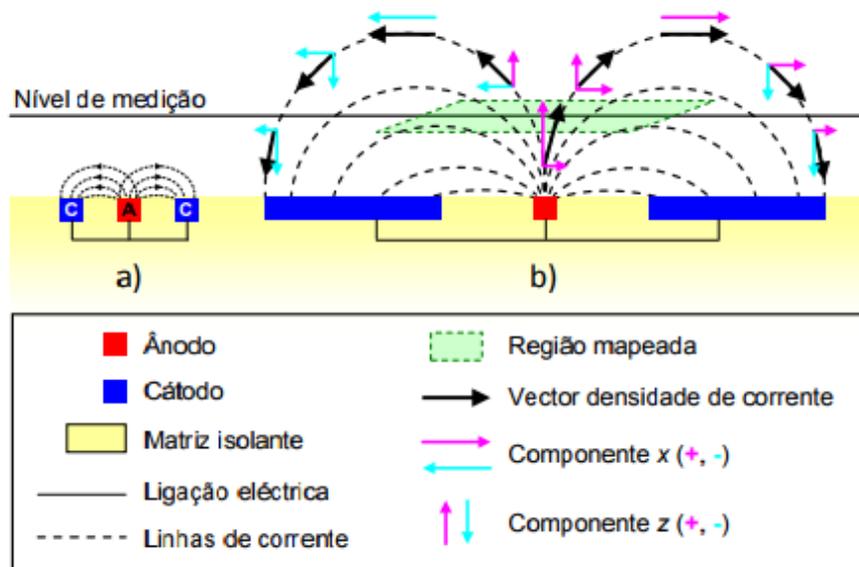


Figura 3: Esquema de medida do SVET – limitações [31].

Outra limitação da técnica se refere ao fato que a corrente iônica que ascende e atravessa o plano de medida, indicado na figura 3, retorna à superfície atravessando novamente o plano em sentido contrário. Pode-se observar na figura 3 que parte desse corrente pode regressar ao plano fora da área mapeada, o que não seria contabilizado na medida. Isso ocorre em casos de correntes anódicas localizadas e muito intensas com áreas catódicas ao seu redor bem maiores e com correntes menores. Correntes inferiores a $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ não são detectadas pelo equipamento de medida. O nível de ruído do SVET em soluções de $0,01 \leq \text{Cl}^- \leq 0,1\text{M}$ fica nessa faixa de $1 \mu\text{A cm}^{-2}$, não sendo possível detectar essas correntes. A última limitação é dada em razão da corrente que flui nas três direções, mas habitualmente, só se usa a componente “Z” da densidade de corrente, sendo a corrente quase sempre subestimada e raramente as correntes positivas e negativas se cancelam [31]. No caso do SVET com polarização simultânea, essas limitações também são presentes e parte da corrente flui para o contra eletrodo. Há uma diferença da corrente medida pelo SVET com a medida pelo potenciostato. Buscas recentes na literatura evidenciaram que não há nenhum estudo do quanto de corrente o SVET mede em comparação com a corrente medida em um potenciostato simultaneamente acoplado

a medida. Há fuga de corrente devido as limitações já citadas e da parte da corrente que flui para o contraeletrodo.

Pesquisas recentes da bibliografia sobre a técnica do SVET evidenciaram poucos trabalhos utilizando a técnica com polarização simultânea. Ogle *et. al.* [4] estudaram por meio do SVET polarizado em linha as reações locais anódica e catódicas sobre um aço galvanizado em seção transversal. Primeiramente mediu-se SVET em potencial de circuito aberto (OCP = - 965 mV). Após, a aquisição das *i*-linhas (*i*-line scans) foram feitas polarização catódica simultânea iniciando no OCP e varrida em passos de 10 mV até -1035 mV. A superfície ativa da amostra evidenciou três regiões com diferentes comportamentos eletroquímicos: (A) uma área anódica localizada sobre o zinco, (C) uma catódica localizada sobre o aço mais afastado do zinco e (B) uma área de baixa atividade eletroquímica entre os dois materiais. A reação anódica decresceu rapidamente com o potencial, indicando que a etapa limitante é a transferência de carga. Ao contrário, a reação catódica é independente do potencial, indicando uma limitação por difusão. Mesmo após o potencial ser diminuído para -1035 mV nenhuma zona catódica é observada na zona (B) sugerindo que a reação catódica é inibida nesta região. Foi ainda constatado que a resolução espacial da técnica empregada é bem adaptada para o estudo do revestimento de zinco em chapas de aços galvanizados. A figura 4 ilustra a varredura catódica e as 3 regiões com os diferentes comportamentos.

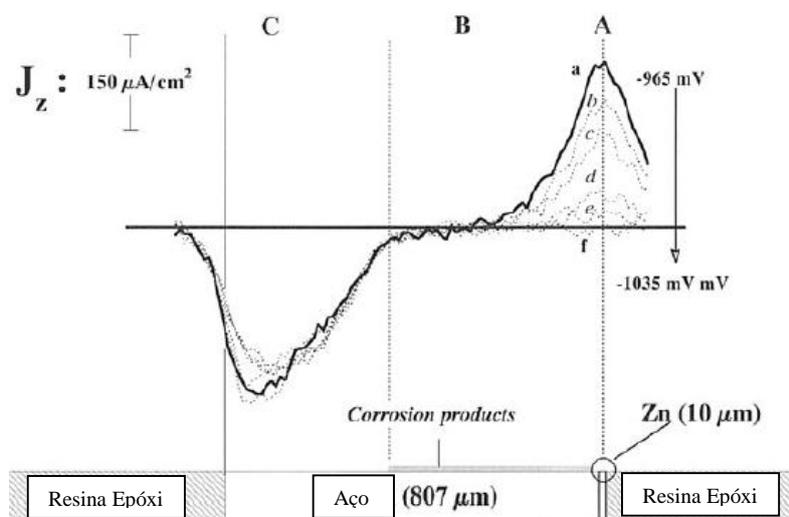


Figura 4: Distribuição da densidade de corrente em seção transversal Aço/revestimento Zn [4].

Souto *et. al.* [32] investigaram a corrosão localizada de um aço inoxidável austenítico 304 utilizando o SVET com polarização simultânea. Então, a quebra da passividade da camada e a corrosão por pite foram avaliados ao mesmo tempo considerando a média dos transientes de corrente bem como as correntes iônicas locais relatadas por esses processos. O meio utilizado para os experimentos foi de 0,1 M HCl e o eletrodo de referência foi o de Ag/AgCl/KCl 3M. A medida de SVET sem polarização no aço 304 mostrou apenas medidas de ruído, mas com polarização de +0,10 V vs. Ag/AgCl/KCl 3 M houve uma evolução da densidade de corrente local em um lugar específico da superfície da amostra, conforme evidencia a figura 5 a. Pode-se observar a evolução de pites na borda da amostra na sequência das medidas em passos de 50 mV de polarização na direção positiva. Em potencial +0,15 V vs. Ag/AgCl/KCl (3 M) observou-se o mesmo pite com uma maior atividade que em potencial anterior evidenciando a estabilidade do pite formado e uma progressão lateral do ataque da corrosão conforme mostra a figura 5 c. Na sequência de potenciais aplicados (+0,30 V vs. Ag/AgCl/KCl 3 M) há o surgimento de mais um pite estável visível nos mapas de corrente adquiridos no SVET e as correntes iônicas medidas sobre os pites aumentam com o aumento da polarização positiva – figura 5 e – evidenciando uma forte dissolução local. O autor relata que em alguns mapas de densidade de corrente adquiridos pelo SVET apresentaram densidades de corrente ligeiramente negativas apesar da polarização anódica sobre o substrato. Isso pode ser devido as limitações da técnica originadas pela assimetria das correntes iônicas que fluem de forma diferente entre o contra eletrodo e o substrato. Essa falta de simetria também pode afetar a distribuição de corrente perpendicular do substrato. Essas perdas são interpretadas pelo equipamento como correntes catódicas. As figuras 5 b, d e f mostram as respectivas áreas medidas após os ensaios.

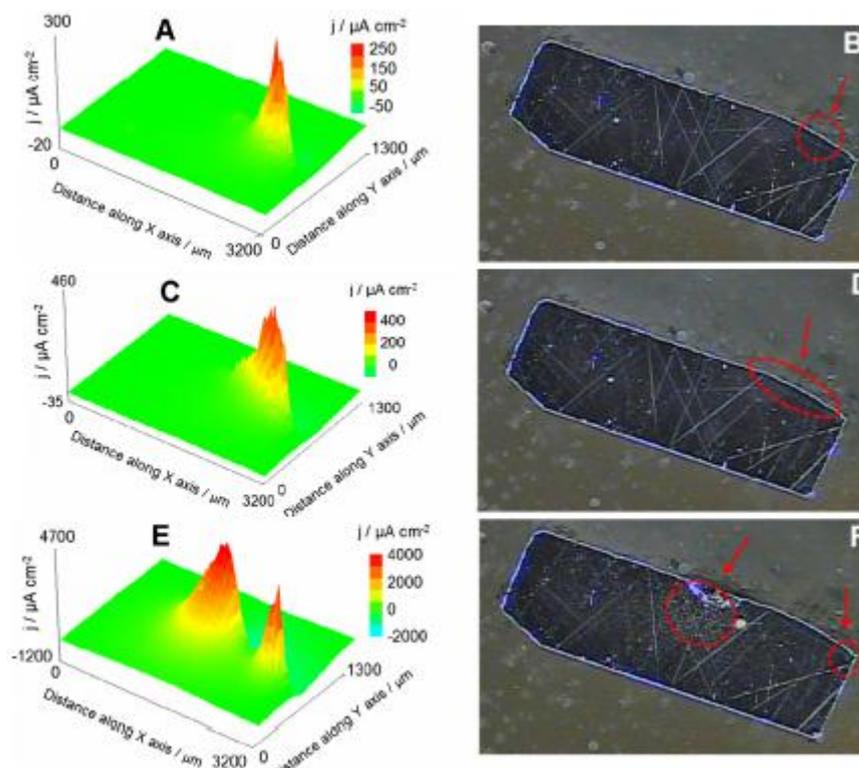


Figura 5 a-f: SVET com polarização simultânea. a) 0,10 V, c) 0,15 V, e) 0,30 V [32].

O grupo de pesquisa do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (ELETROCORN – UFRGS) possui vasta experiência na técnica do SVET. O grupo já utilizou a técnica em diferentes linhas de pesquisas tanto em medidas em potencial de circuito aberto – OCP quanto em medidas com utilização de polarização simultânea. Abaixo alguns exemplos da utilização da técnica em nosso grupo de pesquisa:

1. Utilizou-se o SVET com polarização simultânea para avaliar o efeito da marcação a laser sobre a resistência à corrosão de um aço inoxidável ASTM F139 e assim, identificar os locais de nucleação de pites sobre essa marcação [33]. A polarização iniciou em $E = -435\text{mV}$ aumentando em passos de 50 mV e i -mapas foram medidos a cada passo. Próximo do início dos pites os passos de potencial foram diminuídos para 20 mV. Em potenciais iniciais, alguns pontos anódicos associados a marcação a laser foram identificados nos mapas de corrente, com valores próximos a 50

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Os sítios anódicos são então consumidos e desaparecem durante o experimento. Somente em potenciais próximos ao E_{pit} , pontos anódicos com menores valores são novamente observados na amostra - $E = +610 \text{ mV}$ ($E_{\text{AgCl/Ag}}$). Assim, a marcação a laser não somente tem muitos pontos ativos abaixo do E de pite, o qual são provavelmente associadas as gotas metálicas vistas na superfície, mas também são cobertas por uma camada de óxido defeituoso, em que pites são facilmente nucleados se comparados com o metal sem a marcação a laser.

2. Em outro estudo, verificou-se a distribuição de pites nas áreas marcadas a laser de um aço inoxidável martensítico - M340, de uso biomédico. Utilizou-se o SVET sobre polarização simultânea em solução de 0,1 M NaCl [34]. Foram aplicados potenciais em passos de 25 e 50 mV/s a cada 9 minutos iniciando em -470 mV (SHE) na direção de valores mais positivos. Foi possível observar que a marcação a laser aumenta consideravelmente a dissolução da região afetada e diminui o potencial de pite devido ao empobrecimento de cromo pela volatilização e oxidação na zona fundida pelo laser. Os pontos de pites são claramente associados a marcação a laser nos mapas de densidade de corrente.
3. Investigou-se a resistência à corrosão de uma solda por fricção entre uma placa AA2024 – T3 e um perfil AA7050-T7611 L anodizados em ácido sulfúrico utilizando o SVET sobre polarização simultânea. Com a polarização, foi possível acelerar o fenômeno da corrosão localizada em locais onde o filme de óxido é menos protetor. As amostras foram polarizadas apenas +20 mV acima do potencial de pite ($E_{\text{pite}} = -410 \text{ mV}$ (SHE), relativo ao material base, a liga AA7050. Foi possível observar claramente nos mapas de densidade de corrente uma separação individual dos eventos de ocorrência de pites que iniciam preferencialmente na zona do “nugget”, onde há uma combinação da deformação plástica mais intensa com a alta temperatura resultando na recristalização [35].
4. Verificou-se o comportamento eletroquímico de uma junta dissimilar de alumínio (AA7050 – T76511 e AA2024 – T3) soldadas por fricção por meio da utilização da

técnica do SVET em potencial de circuito aberto. A longa exposição em OCP mostrou a ocorrência de pites preferenciais na região do nugget (NZ) próximo a interface da AA7050 - AA2024, devido ao acoplamento galvânico local [36].

5. O grupo de pesquisa desenvolveu procedimento experimental para avaliar o comportamento à corrosão de chapas galvanizadas por imersão a quente associando o SVET com deformação mecânica. Foi possível verificar uma deformação crítica em que as correntes catódicas e anódicas são medidas, caracterizando a fratura do revestimento e início da proteção por ânodo de sacrifício, por meio do zinco. Foi estimado as correntes envolvidas em função da deformação aplicada e do tipo de revestimento. Esse procedimento experimental desenvolvido mostrou-se adequado para verificação da influência da deformação em processos corrosivos em chapas galvanizadas [37].

6. Comparou-se também o comportamento à corrosão de revestimentos de zinco por imersão a quente sobre aços IF (livres de interstícios) utilizados recentemente na indústria automobilística e construção civil. Foi possível determinar a distribuição de correntes anódicas e catódicas quando o substrato (aço IF) é exposto, como no caso da corrosão por aresta (cut-edge). Pode-se observar pontos de correntes anódicas sobre os revestimentos enquanto a corrente catódica é distribuída homogeneamente sobre a superfície do aço. Entre os revestimentos de zinco, a dissolução anódica mostrou-se menos localizada para o Zn55Al, comparado com o GI (*Galvanized Iron*) e o GA (*Galvannealed*), provavelmente devido a dissolução inicial de partículas finas distribuídas ao longo dos locais interdendríticos em Zn55Al [38].

7. SVET com polarização simultânea foi utilizado para caracterização do comportamento eletroquímico de compostos intermetálicos presentes na liga de alumínio 2024. Como os precipitados eram muito pequenos e não adequados a resolução do equipamento, foi necessário fundir o material para obtenção de uma estrutura bruta de fusão com precipitados maiores. Com a técnica foi possível observar uma nítida separação entre as áreas catódicas e anódicas na superfície

da amostra. A fase θ (Al_2Cu) apresentou correntes mais catódicas em todas as faixas de potencial aplicados, isto é, a fase atua como sítio preferencial para reações de redução como da água, oxigênio reduzido e H_2 [39].

2.2 Corrosão do Zinco

O zinco é provavelmente o mais efetivo revestimento contra corrosão de aços carbono, atuando simultaneamente como uma barreira muito aderente e fornecendo proteção galvânica. [40]. A diferença de potencial de cerca de 350 mV entre os potenciais de equilíbrio de $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ e $E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ promove a proteção da superfície do aço ocasionalmente expostas, quando o revestimento está danificado. O tempo de vida de um revestimento de Zn depende do seu consumo lento e homogêneo. Sua dissolução ocorre de maneira acelerada somente quando o substrato é exposto. Portanto, o estudo do comportamento eletroquímico das ligas de zinco e do zinco puro em diferentes meios é importante para prever o comportamento dos aços revestidos com zinco em suas aplicações comuns, como na indústria automobilística, telhados e fachadas de prédios [41, 42].

De acordo com a literatura, o zinco em solução contendo haletos sofre corrosão por pites. Assim, pode-se assumir que a proteção do aço eventualmente exposto se dá pela corrosão por pites do revestimento de zinco. Furman *et. al.* [43] verificaram em 0,1 M NaCl que o potencial de pite (E_{pit}), dos revestimentos GI, Zn5Al e Zn55Al tem um valor estável por volta de aproximadamente -0,92 V (SCE- saturated calomel electrode) em pH's de 4 a 10. Para pH's mais ácidos ou mais básicos do que neste intervalo, E_{pit} assume valores mais altos, chegando a +0,15 V. O aumento da concentração de $[\text{Cl}^-]$ a partir de 0,1 M para 0,9 M em pH 7 move o potencial de pite quase que linearmente para valores mais negativos. Isto foi atribuído à adsorção competitiva do Cl^- com outros ânions protetores como o nitrato e o carbonato, que evitam a penetração do cloreto até a superfície do Zn [43]. A ocorrência da corrosão por pites do Zn puro também é reportada para meios contendo Br^- , I^- , F^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} e CH_3COO^- . Foi observada também que o aumento da taxa de varredura de

polarização desloca o Epit para valores mais positivos e a ocorrência de uma diminuição do Epit com o aumento da temperatura do meio [43-45].

Dependendo das condições de corrosão, foram propostos diferentes produtos de corrosão para a passivação da superfície do zinco puro. Sob condições atmosféricas, $Zn(OH)_2$ amorfo é formado no zinco puro, que então se transforma em β - $Zn(OH)_2$ e que, finalmente, desidrata para zincita (ZnO) [46-48], enquanto que em soluções contendo cloreto, a superfície é passivada por hidroxicloreto $Zn_5(OH)_8Cl_2$ [43] ou um mineral similar simonkolleita $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ [49]. Chapas de aço eletro galvanizadas ou galvanizadas por imersão a quente (GI) também apresentam a formação de hidrocloreto, ϵ - $Zn(OH)_2$ e ZnO , que, após exposições prolongadas formam adicionalmente hidroxicarbonatos de Zn, como a hidrozincita $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ [48-50].

2.3 Corrosão de aços utilizados em turbinas de hidrelétricas

As usinas hidrelétricas fornecem aproximadamente 80% da produção total de energia do Brasil [51-52]. Os aços inoxidáveis martensíticos macios (AIMM) são geralmente utilizados na fabricação de componentes hidráulicos e turbinas, fornecendo uma boa resistência à corrosão erosão-cavitação [53-54]. Entretanto, devido ao aumento do desmatamento dos leitos dos rios, há um acréscimo na concentração de sólidos suspensos na água elevando notavelmente o desgaste de turbinas hidrelétricas por erosão-cavitação e corrosão-cavitação ao longo das últimas décadas. Os aços inoxidáveis martensíticos são frequentemente utilizados na fabricação de diferentes partes metálicas de uma turbina em uma planta hidrelétrica. Entre essas partes, as pás das turbinas são os componentes sujeitos a mais severa condição de corrosão associada com a cavitação e a erosão, requerendo períodos de reparo por soldagem para preenchimento das depressões formadas na superfície das pás das turbinas após um longo período de operação [55-57].

Os reparos nas turbinas danificadas pelos efeitos citados acima são realizados por meio da soldagem. Diferentes eletrodos consumíveis têm sido utilizados, sendo

empregados metais de adição com composição semelhante ao metal base, como o ER410NiMo e consumíveis austeníticos 309, tanto para soldagem MIG/MAG quanto por eletrodo revestido. A realização de pré-aquecimento antes da soldagem e tratamento térmico posterior a solda é necessário para evitar fissurações quando o eletrodo consumível é similar ao metal base martensítico. Como alternativa pode-se utilizar eletrodos consumíveis austeníticos que não necessitam de tratamento térmico [58]. Os níveis de carbono inferiores 0,15% possibilitam uma maior soldabilidade e diminuição de defeitos no processo de solidificação, facilitando possíveis reparos de manutenção [59].

A cavitação é um mecanismo de degradação mecânica da superfície como consequência do colapso contínuo de bolhas de gás em um líquido circundante, que afeta seriamente a operação de equipamentos hidráulicos, como válvulas, conexões e turbinas de hidrelétrica [60]. Ocorre um somatório da corrosão com a implosão de bolhas. Essas bolhas se formam quando uma fração líquida é aquecida sob pressão constante ou sua pressão é reduzida a níveis inferiores por meios estáticos ou dinâmicos à temperatura constante e então se cria um estado onde bolhas cheias de vapor, ou vapor e gases, tornam-se visíveis e crescem. O crescimento pode ser a uma taxa constante por expansão destes gases devido ao aumento da temperatura ou diminuição da pressão ou pela difusão dos gases dissolvidos na cavidade. O crescimento pode ser também explosivo como resultado da vaporização na cavidade, devido a um aumento da temperatura, sendo esta condição chamada de ebulição ou fervura. Se for causada pela diminuição da pressão, a uma temperatura constante, o efeito é chamado cavitação. O termo cavitação é utilizado para eventos concomitantes com variação dinâmica da pressão. Esses eventos iniciam com a formação da bolha de gás e vão até o seu colapso. Contrariamente, no processo de fervura, as bolhas crescem continuamente e não entram em colapso. O crescimento e coalescimento condensam as massas de vapor lentamente [60-61].

Nas turbinas essas bolhas se formam em escoamento turbulento do líquido sempre que existir uma depressão à frente da turbina hidráulica, onde há a formação

de regiões de baixas pressões formando bolhas de gases em seu interior. Essas bolhas seguem com o fluxo do fluido e quando atingem altas pressões implodem, formando micro jatos e ondas de pressão. Se esse processo ocorre próximo as superfícies sólidas do equipamento, causam desgaste da superfície. Nos casos que ocorrem em turbinas hidráulicas, a corrosão erosão-cavitação promove a formação de cavidades ou pites na superfície e modifica o perfil hidráulico dos componentes [60-62]. Também é comum o aparecimento de ruídos, vibrações e alterações no escoamento.

Existem alguns estudos na literatura referentes a soldagem de reparo dos aços martensíticos que sofrem corrosão erosão-cavitação. Santa *et.al.* [63] estudaram a resistência à corrosão erosão-cavitação do aço CA-6NM utilizando 4 tipos de revestimento de reparo utilizando o método de ultrassom vibratório segundo a norma ASTM G-32. Já Chiu *et.al.* [64] estudaram a modificação da superfície do aço inoxidável AISI 316L utilizando pó de NiTi fundido em alta potência com laser para adesão a superfície. Essa camada formada trouxe aumento considerável da resistência à corrosão erosão-cavitação na superfície com NiTi se comparada com o aço inoxidável AISI 316L. Em outro estudo, Martinez *et.al.* [65] estudaram a resistência à corrosão erosão-cavitação de materiais martensíticos - E410NiMo, ER 410NiMo, um aço inoxidável austenítico – AWS 309 e um aço austenítico com alto teor de cobalto (HCo) depositados como forma de reparos aos aços ASTM 743 grau CA-15 e grau CA-6NM. O revestimento AWS 309 teve a maior perda de massa entre todos os materiais. O melhor desempenho foi o do aço austenítico alto cobalto (HCo). O aço CA6NM teve um desempenho melhor em relação ao CA-15, possivelmente devido ao seu teor maior de Ni e Mo que aumentam a resistência à corrosão e ao fato da microestrutura não conter a presença da ferrita, uma fase macia.

2.3.1 Aços Inoxidáveis Martensíticos Fundidos Utilizados em Turbinas

As pás de turbina são geralmente fundidas em aço CA-15 410 ou CA-6NM, que são aços inoxidáveis martensíticos macios com composição química similar ao AISI410, contendo a quantidade mínima de cromo (entre 11,5% e 18%) para permitir

a austenitização e a formação da martensita por meio de um resfriamento, além de um acréscimo de Ni. Esses aços podem conter pequena quantidade de Molibdênio não intencional, proveniente da sucata utilizada em sua produção, para o caso do aço CA-15 ou um incremento maior no caso do CA-6NM, ocasionando assim, um aumento consideravelmente da resistência a corrosão por pites [66]. Uma completa austenitização e total estrutura martensítica são desejadas, mas em aços fundidos, a segregação de Cr pode levar a formação de uma fase indesejável, a ferrita. Essa fase, além de ser mais macia e ter menos resistência ao desgaste que a martensita [67], pode ocasionar ainda a corrosão galvânica. Por meio do diagrama Fe-Cr (0% C) da figura 6, pode-se observar o limite do campo austenítico, ficando em torno de 12 a 13% de Cr. A obtenção da estrutura martensítica está condicionada ao fato do aço atingir o campo austenítico, que é limitado pela composição química do aço. Com aumento do teor de carbono este campo é ampliado levemente.

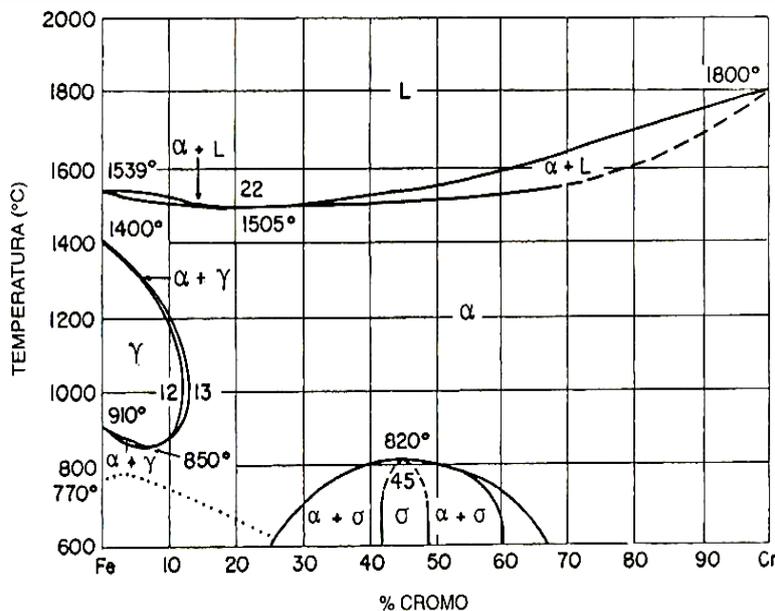


Figura 6: Diagrama de equilíbrio Fe-Cr para 0% C [68].

Além de serem utilizados na fabricação de turbinas hidráulicas, os aços inoxidáveis martensíticos fundidos “moles” também são utilizados em corpos de válvulas e tubulações de óleo e gás. Esses aços apresentam um bom desempenho

em aplicações que necessitem resistência à corrosão-erosão, corrosão-cavitação. Além disso, apresentam uma ótima soldabilidade [69-70].

A ASTM [71], para diferenciar da designação de forjado, que é adotada pelo Instituto Americano de Ferro e Aço (AISI), segue a norma adotada pelo Instituto de Ligas Fundidas (ACI) para designação dos aços fundidos. A letra inicial para designação do aço fundido adotada pela ACI ou norma ASTM é a letra C ou a H. C, indica resistência à corrosão e, H resistência ao calor. A segunda letra indica o percentual combinado de cromo e níquel. A figura 7 ilustra a classificação segundo a ASTM. O percentual de níquel é o fator predominante, alterando de A (nível mínimo) a Z.

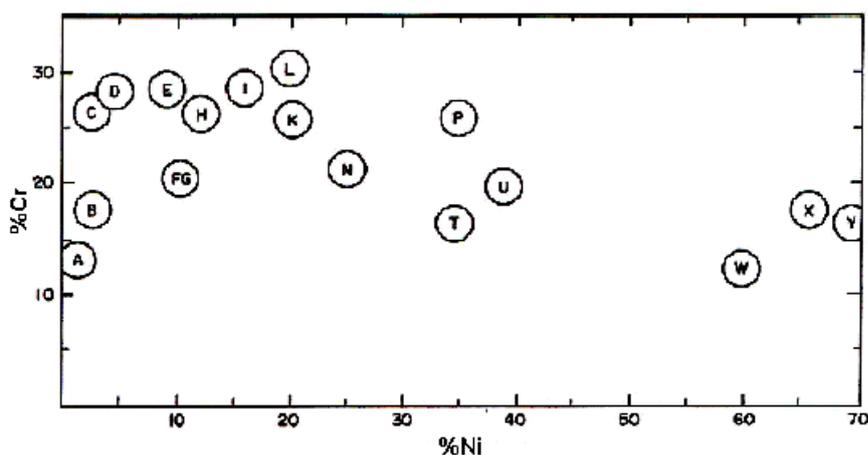


Figura 7: Diagrama para classificação dos aços resistentes à corrosão segundo norma ASTM [28].

O numeral à direita das letras C ou H indica o percentual máximo de carbono que a liga pode conter. Se outros elementos estiverem presentes, a letra inicial desse elemento é encaixada logo após o numeral. Assim, a liga CA-15 (410) apresenta percentual de 0,15% máximo de carbono, 14,5% de Cr e 1% de Ni [72].

Como citado anteriormente, os dois aços martensíticos moles mais utilizados na fabricação de componentes hidráulicos e turbinas são o CA-15 (410) e o CA-6NM.

2.3.2 Aço Inoxidável CA-15

O aço CA-15 é um aço com percentual mínimo de Cr necessário para torná-lo um aço inoxidável com boa resistência à corrosão. É um aço de boa temperabilidade, mesmo ao ar, adquirindo valores consideráveis de dureza. Essa característica permite a obtenção de boas propriedades mecânicas mesmo em estruturas pesadas e grandes. Se empregadas as técnicas adequadas, essa liga apresenta boa soldabilidade. Ela pode ser especificada de acordo com a norma ASTM em três designações:

- ASTM A217 – aço fundido utilizado para componentes trabalhando sob pressão e em altas temperaturas;
- ASTM A487 – aço fundido adequado para trabalhos sob pressão;
- ASTM A743 – ligas de Fe-Cr e Fe-Cr-Ni resistentes à corrosão utilizados para aplicações gerais.

A tabela 1 indica a composição química característica do aço CA-15 (410) segundo a norma ASTM.

Tabela 1: Composição química CA-15 (410) (% em peso) [73-75].

CA-15	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
Min.	-	-	-	-	-	11,5	-	-
Max.	0,15	1,00	1,50	0,04	0,04	14,00	1,0	0,5

A figura 8 mostra o diagrama pseudo-binário Fe-Cr – 0,1% C. A solidificação do aço CA-15 (410) inicia com a nucleação a partir do líquido da ferrita delta primária. Parte dessa ferrita primária não se transforma em austenita no resfriamento e permanece na microestrutura até a temperatura ambiente. Essa ferrita pode ser rica em elementos ferritizantes como Cr e Si. A parte da ferrita primária que se transformou em austenita em altas temperaturas, na sequência do resfriamento, transforma-se em

martensita. A microestrutura final do aço é composta por ferrita delta primária em uma matriz de martensita.

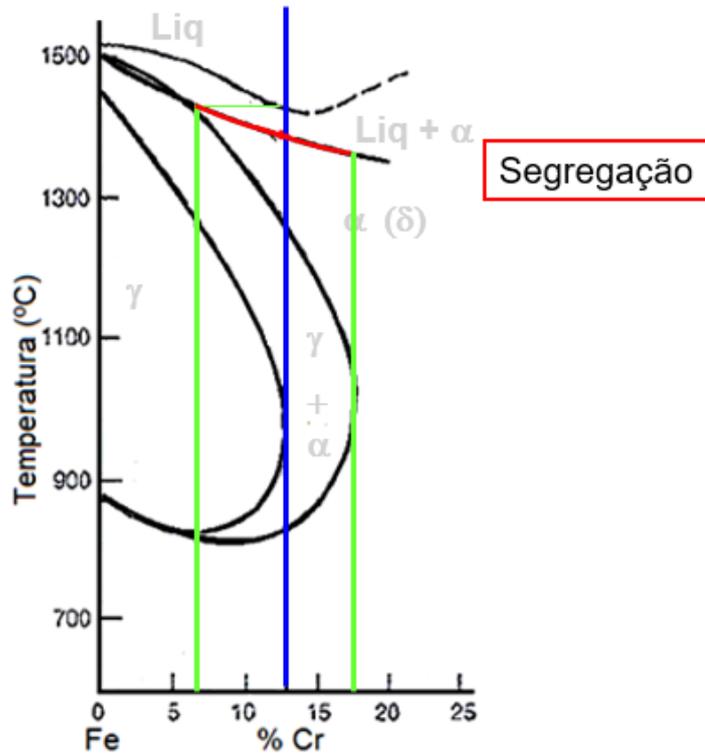


Figura 8: Diagrama Fe-Cr para uma liga com 0,1% C [76].

O diagrama TTT (tempo, temperatura e transformação), indicado na figura 9, mostra que um resfriamento rápido para o aço CA-15 resultará em uma microestrutura totalmente martensítica desde que na temperatura de aquecimento tenha 100% austenita. Podemos observar no gráfico a faixa de início da transformação martensítica em aproximadamente 350°C e o fim da transformação em temperatura próxima a 280°C.

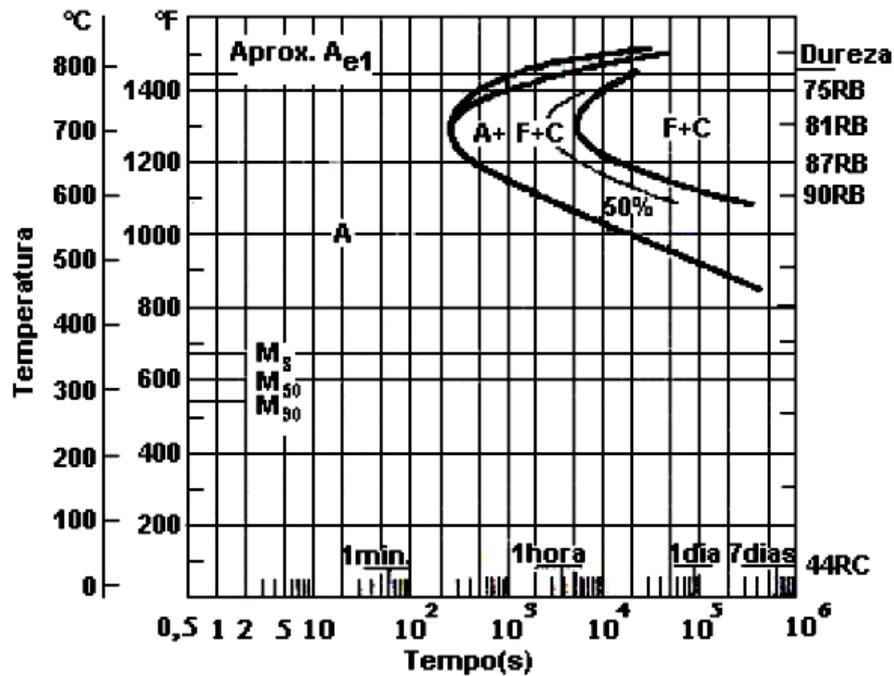


Figura 9: Diagrama TTT para um aço 0,1%C-12%Cr (equivalente ao aço CA-15) [77].

2.3.3 Aço Inoxidáveis CA-6NM

A evolução do aço CA-15 é o CA-6NM. Esse aço é um tipo de liga Fe-Cr-Ni-Mo que é endurecível por tratamento térmico. A sua resistência a corrosão é similar ao CA-15 (410), mas a adição de níquel e molibdênio melhora a resistência ao ataque por corrosão localizada (pites). A resistência à tração é semelhante à do CA-15 (410), mas a resistência ao impacto é duas vezes maior, sendo mais resistente a cavitação. O tipo CA-6NM teve sua criação com base no CA-15 (410), sendo um aço mais nobre tanto em termos de liga quanto em relação ao custo-benefício. O teor de carbono foi reduzido melhorando a tenacidade da martensita e sua soldabilidade. As temperaturas de pré-aquecimento para soldagem passaram a ser mais baixas. A adição de níquel neste aço aumenta o campo austenítico e estreita o campo da ferrita delta, restringindo-a a temperaturas mais elevadas. Tal medida abaixa consideravelmente a temperatura de início da transformação martensítica (M_s) e a temperatura de fim da

transformação (M_f). Por esses motivos, utiliza-se um teor máximo de 6% de Ni para esse aço [78-81].

Estruturas pesadas e complexas são fundidas a partir do aço CA-6NM com menor dificuldade que o CA-15 (410). A sua maior aplicabilidade é em turbinas de hidrelétricas para geração de energia. A alta temperabilidade desse aço é devido à presença de cromo e níquel, garantindo que mesmo em grandes secções ocorra a formação da estrutura martensítica em seu núcleo com resfriamento ao ar (penetração e dureza) [82]. Os aços martensíticos em geral são austenitizados em temperatura inicial acima da transformação austenítica, A_{c3} , onde ocorre a dissolução de carbonetos e a decomposição da ferrita delta, fruto da segregação na solidificação. A temperatura de austenitização não pode ser baixa para não ocorrer a diminuição da tenacidade e nem muito alta para evitar o crescimento exagerado dos grãos austeníticos.

A liga CA-6NM é normalmente usada na forma normalizada e temperada. A sua microestrutura é 100% martensítica, podendo, no entanto, conter quantidades de austenita retida. A liga possui boa usinabilidade e soldabilidade. A tabela 2 apresenta a sua composição química característica. O aço pode ser especificado segundo a norma da ASTM em 4 designações: A352(CA-6NM), A487(CA-6NM), A743(CA-6NM) e A356(CA-6NM).

Tabela 2: Composição química do CA-6NM (% em peso) [83]

CA-6NM	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
Min.	-	-	-	-	-	11,5	3,5	0,4
Max.	0,06	1,00	1,00	0,040	0,030	14	4,5	1,0

2.4 Soldagem de Aços Martensíticos

Devido à dureza e à fragilidade da martensita, os aços inoxidáveis martensíticos são considerados a família dos aços inoxidáveis mais difíceis de soldar.

Durante a soldagem, a transformação da austenita em martensita é acompanhada por um grande decréscimo na solubilidade de hidrogênio. Além disso, ocorre um grande aumento no coeficiente de difusão na martensita em relação à austenita, ocasionado em uma maior mobilidade do hidrogênio. Isso pode levar a uma supersaturação de hidrogênio e causar a liberação de hidrogênio molecular nos micros defeitos da ZTA (Zona Termicamente Afetada pelo Calor) ou do metal de solda. Essa precipitação de hidrogênio molecular introduz tensões elevadas que tendem a dar início a trincas à temperatura ambiente em estruturas duras e frágeis. As trincas se formam devido à alta temperatura a que são expostas as estruturas e ao rápido resfriamento devido à soldagem.

A redução na concentração de carbono nos aços inoxidáveis martensíticos proporciona a produção de uma martensita macia e dúctil que quando soldada com um processo que gera pouca liberação de hidrogênio, reduz o risco de fratura à frio para praticamente zero [84]. Essa evolução com o surgimento dos aços inoxidáveis macios ainda apresenta problemas de trincas por fadiga e redução da tenacidade à fratura. Esses problemas são observados em reparos por solda em componentes de turbinas hidráulicas quando há ocorrência de trincas e danos causados pela cavitação. Thibault e colaboradores [85] afirmam que essas microtrincas à frio ocasionadas durante a soldagem de aços 13Cr-4Ni são associadas à tensões residuais de soldagem, resultando em trincas por fadiga. Essas tensões estariam diretamente ligadas não só às mudanças microestruturais da austenita em martensita, mas também sofreriam influências do processo de soldagem empregado.

Em geral, os aços inoxidáveis martensíticos podem ser soldados com eletrodos similares que produzem martensita no metal depositado ou com eletrodos austeníticos (solda dissimilar). Se o metal base necessita corresponder com o metal depositado em termos de dureza e resistência ao desgaste, o eletrodo utilizado deve ser o martensítico. Se a dureza não é levada em consideração e somente a resistência a corrosão é o fator predominante, o eletrodo austenítico é preferido, pois facilita a soldagem. A solda com eletrodos austeníticos pode ser realizada com correntes

menores reduzindo o tamanho da zona afetada pelo calor (ZTA). Quando há riscos de trincas à frio, prefere-se utilizar eletrodos austeníticos, devido ao fato da austenita ser mais macia e ter maior solubilidade com o hidrogênio, (interstícios maiores do Fe- γ). Ligas contendo níquel também são desejáveis para a soldagem de aços martensíticos [86].

A realização de pré e pós-aquecimento no metal base podem evitar a fratura, pois um retardo da taxa de resfriamento permite que as zonas afetadas pelo calor esfriem a uma taxa mais lenta e uniforme, reduzindo as tensões. A taxa de resfriamento mais lenta também permite que mais hidrogênio escape para a atmosfera. Além do pré-aquecimento, outros cuidados devem ser observados na soldagem dos aços inoxidáveis martensíticos para prevenir a fratura: o controle a temperatura entre os passes e o controle das fontes de hidrogênio.

A função do tratamento térmico pós-soldagem é revenir ou recozer a zona fundida e a ZTA (Zona Termicamente Afetada pelo Calor) para diminuir a dureza e, diminuir as tensões residuais associadas com a soldagem. O pré-aquecimento pode ser evitado usando um metal de enchimento austenítico. A fase austenítica no metal soldado funciona como uma “armadilha” para o hidrogênio, evitando sua migração para áreas de alto risco. Essa capacidade da austenita é devida à sua alta solubilidade de hidrogênio em comparação com a da martensita e da ferrita e seu baixo coeficiente de difusão do hidrogênio na austenita [87].

Gonzalez C. R. *et. al.* [88] estudaram os efeitos da microestrutura, da tenacidade à fratura e do crescimento de trincas na junta soldada devido à fadiga de um aço 12% Cr e 0,2% Ni (T410S). Para isso, utilizaram o processo de soldagem MIG (*Metal Inert Gas*) com eletrodo similar ao metal base e outro, austenítico, ER309L. Para o eletrodo similar, eles utilizaram diversos pré-aquecimentos. Já para o metal de adição austenítico, foi variado o percentual de hidrogênio introduzido no gás de proteção argônio. Em relação à resistência da trinca por fadiga, os testes para o depósito com material similar mostram um rápido crescimento da trinca no metal base.

Para pré-aquecimentos de 210°C, houve uma redução na taxa de crescimento da fissura por fadiga em comparação com a temperatura de 250°C. Já para o metal de adição ER 309L com diferentes porcentagens de hidrogênio adicionadas no gás de proteção argônio, mostraram que com um percentual menor de hidrogênio (1%) há uma diminuição do crescimento da trinca por fadiga. Com 5%, a taxa de crescimento da trinca é rápida.

Em relação à tenacidade à fratura, o metal base teve a maior para o caso da solda com eletrodo similar. Os aços com pré-aquecimentos de 210 e 250°C mostraram um comportamento similar. A microestrutura do metal de solda austenítico se revelou austenítica com a presença de ferrita delta nos espaços interdendríticos. Ao longo da linha de fusão concentrou-se a ferrita delta. Essa região da ZTA é caracterizada pelo crescimento dos grãos e presença massiva da ferrita. A ZTA é semelhante para o metal de adição similar e para o austenítico. Foram avaliadas as composições da região do metal de solda próxima à linha de fusão (interface) e da ZTA para os aços. Ao lado da linha de fusão, o metal de solda apresentou uma diminuição dos teores de Cr e Ni na direção da linha de fusão. A composição da ZTA apresentou valores semelhantes a do metal base [89].

Pereda, *et. al.* [90] estudaram o comportamento eletroquímico de um aço macio martensítico com 12,8% Cr e 4,3% Ni soldado por processo de arco submerso utilizando um metal de adição supermartensítico 12,00% Cr, 6,7% Ni e 2,9% Mo. O comportamento da corrosão localizada foi estudada para 3 regiões: Metal base, ZTA e o metal de adição em solução de 1M NaCl + 1M NaSO₄. O metal de adição se mostrou mais resistente à iniciação e à propagação da corrosão localizada comparado ao metal base e a região da ZTA. O potencial de pite para o metal de solda foi mais nobre que os demais. Além disso, o metal de solda apresentou uma maior capacidade de repassivação que o metal base e a ZTA. Esse desempenho pode ser atribuído à maior quantidade de Ni e Mo no metal de solda.

A presença de inclusões não metálicas nos aços inoxidáveis os torna mais susceptíveis à corrosão. Dessa forma, a quantidade de inclusões em materiais que

necessitam ter resistência à corrosão deve ser controlada. Knistsen e Ball [91] afirmaram que as densidades de corrente de corrosão nas inclusões de MnS em aços inoxidáveis levam à corrosão. Segundo eles, a dissolução das inclusões provoca o surgimento de micro pites, um aumento na susceptibilidade à corrosão por frestas e redução do potencial de pite. Além disso, uma diminuição no teor de cromo ao redor dessas inclusões torna essa região susceptível à dissolução e corrosão por pites.

2.4.1 Estrutura da Zona Fundida de Aços Martensíticos

A solidificação e a transformação da zona fundida de aços inoxidáveis martensíticos com 11-14% Cr e 0,1-0,25% C ocorre primeiramente com a formação da ferrita delta. A segregação de carbono e elementos de liga na solidificação pode resultar na formação de austenita ou em uma mistura de austenita e ferrita, no final da solidificação. A medida que ocorre o resfriamento da solda, a austenita consome a ferrita resultando em uma microestrutura totalmente austenítica abaixo de 1100°C. No resfriamento subsequente, a austenita irá se transformar em martensita. A figura 10 ilustra a solidificação do metal de solda martensítico.

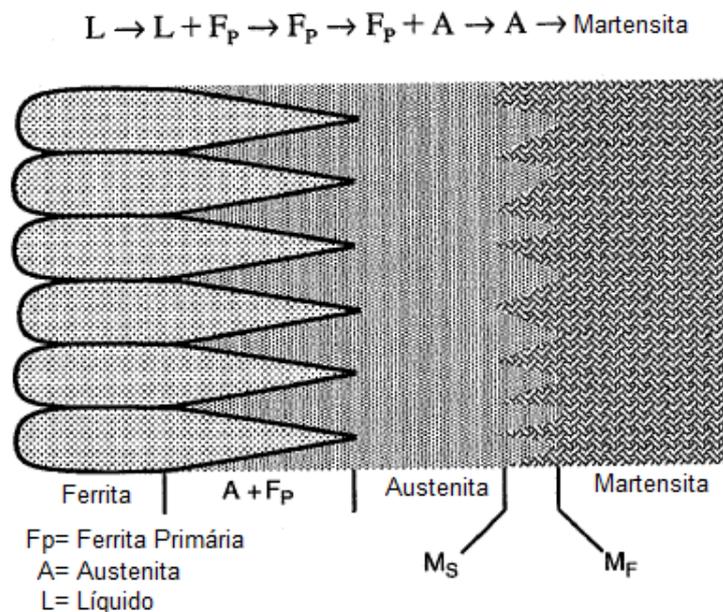


Figura 10: Transformação da zona de fusão totalmente martensítica [92].

Se a ferrita, ao final da solidificação, não for totalmente transformada em Fe- (γ) , essa ferrita pode estar enriquecida com elementos ferritizantes como o Cr e o Mo, não se transformando em austenita. Essa ferrita está localizada nos contornos interdendríticos. A microestrutura final resultará em uma mistura de ferrita eutética e martensita. A figura 11 ilustra a transformação da microestrutura com uma mistura de ferrita e martensita.

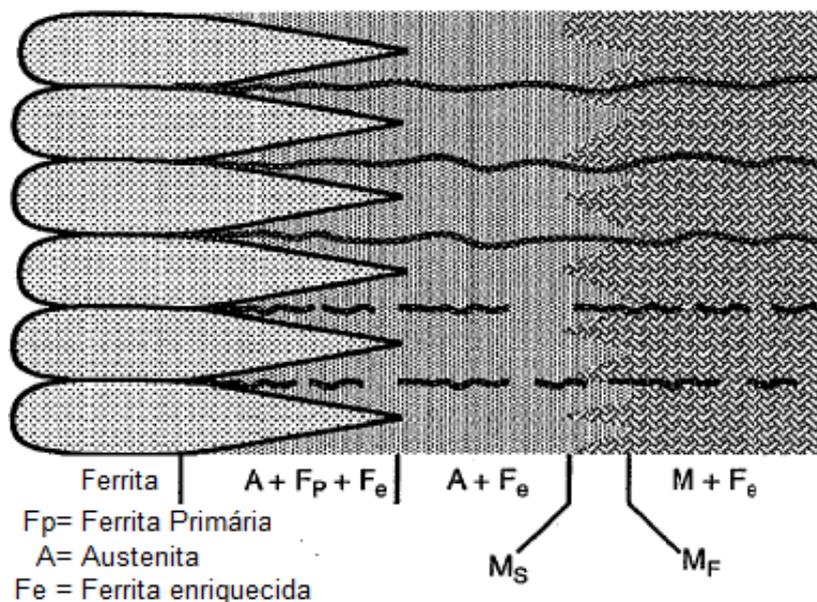


Figura 11: Transformação da zona de fusão – mistura de ferrita e martensita [92].

2.4.1 Estrutura da Zona Fundida de Aços Austeníticos

Diversas características das soldas dos aços inoxidáveis austeníticos dependem de sua estrutura de solidificação. Como existe uma predominância da austenita, uma excelente ductilidade é adquirida. Além disso, a austenita não é sensível à fratura por hidrogênio. Uma quantidade pequena de ferrita é desejável, pois evita a fratura à quente nas soldas. Para aços que exigem resistência à corrosão ela deve ser controlada. Em geral, não é necessário realizar pré ou pós-aquecimento. Podem-se classificar as microestruturas finais de solda de aços inoxidáveis austeníticos de

acordo com 4 tipos de composições segundo o diagrama de fases esquemático da figura 12.

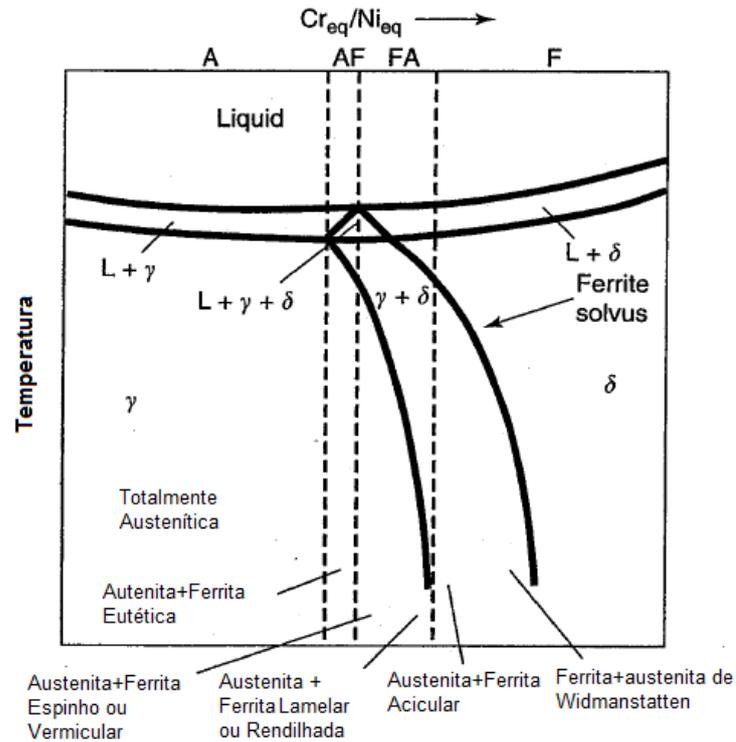


Figura 12: Relação do tipo de solidificação com as microestruturas encontradas [93].

Uma forma de prever a microestrutura da zona fundida relacionando a estrutura metalúrgica com a composição química do aço inoxidável é por meio do diagrama de Schaeffler mostrado na figura 13. O diagrama não é restrito somente aos aços austeníticos podendo ser usado também para martensíticos e ferríticos. Apesar de ter sido desenvolvido para situações de rápida velocidade de solidificação (soldagem), também pode ser utilizado para situações de resfriamento mais lento.

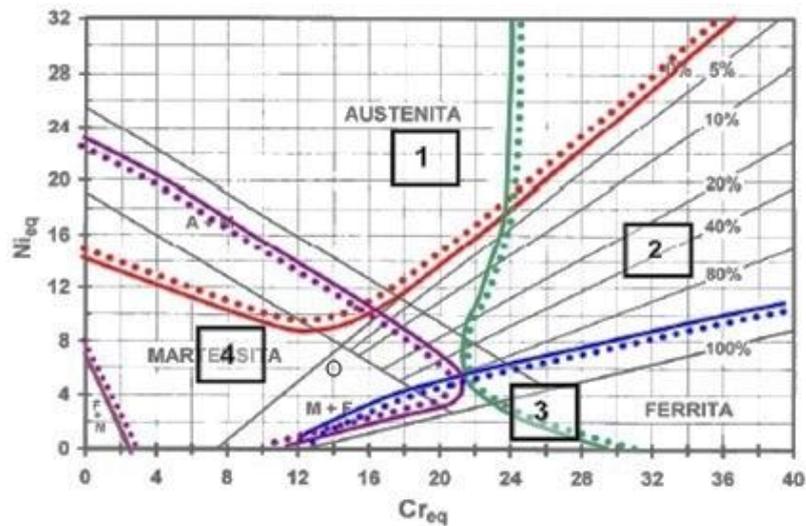


Figura 13: Diagrama de Schaeffler [94].

Para estimar a microestrutura no diagrama deve-se calcular o Cr e o Ni equivalente por meio da composição química da solda e fazer a leitura direta do ponto onde se encontra o Ni e o Cr equivalente. O Cr e o Ni equivalente podem ser obtidos utilizando as seguintes equações para uso no diagrama de Schaeffler:

$$\rightarrow \%Ni_{eq} = \%Ni + \%Co + 30(\%C) + 25(\%N) + 0,5(\%Mn) + 0,3(\%Cu)$$

$$\rightarrow \%Cr_{eq} = \%Cr + 2(\%Si) + 1,5(\%Mo) + 5(\%V) + 5,5(\%Al) + 1,75(\%Nb) + 1,5(\%Ti) + 0,75(\%W)$$

Prevendo a microestrutura da zona fundida é possível prever os defeitos que podem ocorrer nessa região utilizando o diagrama de Schaeffler. Na figura 13 pode-se observar 4 regiões. A ocorrência de trincas à quente pode ocorrer no campo 1, já o campo 2 é susceptível ao aparecimento da fase sigma, o 3 pode ocorrer o crescimento de grão e o 4, de microestrutura martensítica, é susceptível a trincas à frio [94].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais Utilizados

Para esse estudo foram utilizados uma chapa de aço SAE 1006, uma barra de Zn de alta pureza, um aço martensítico fundido CA-15 e duas soldas utilizadas nos reparos das pás de turbinas devido à corrosão-erosão-cavitação. As amostras de aço 1006, Zn puro e do aço inoxidável martensítico soldado foram fornecidas pela Companhia Siderúrgica Nacional – CSN, Sigma Aldrich e A&S Sul Tietê respectivamente. Os corpos de prova do aço CA-15 foram retirados de uma pá de turbina Kaplan, da Usina Hidrelétrica de Bariri – AES Tietê. Essa hidrelétrica está localizada na rodovia Bariri/Boracéia – SP no rio Tietê. A composição química do aço SAE 1006 e do Zn puro foram fornecidas pelos seus respectivos fabricantes, conforme mostram as tabelas 3 e 4.

Tabela 3: Composição química do aço carbono SAE 1006LF (% em peso).

Amostra	C	Mn	Cr	Al	S	Ni	P	Si	Sn	N	Si	Ti	Cu	Nb
Aço 1006	0,043	0,319	0,011	0,055	0,012	0,005	0,013	0,006	0,001	0,002	0,006	0,001	0,005	0,002

Tabela 4: Composição química do Zinco Puro (% em peso).

Amostra	Zn	Pb	Fe	Cu	Sn	Cd
Zn Puro	99,99	0,005	0,003	0,002	0,001	0,003

A tabela 5 mostra as composições nominais para o aço CA-15 e as soldas ER410 NiMo e MIG 309.

Tabela 5: Composições nominais do aço CA-15, ER410NiMo e MIG309.

Material	Composições Nominais (máx.)						
	C	Cr	Ni	Si	Mo	Mn	Fe
CA-15	0,15	11,50-14,00	1,00	1,50	0,50	1	Bal.
ER410NiMo	0,04	11,00-12,50	4,00-5,00	0,50	0,40-0,70	0,60	Bal.
E309LT1	0,04	23,00	13,80	0,90	-	1,55	Bal.

3.2 Preparação das amostras – Aço SAE 1006 e Zn

Para os ensaios de SVET com polarização simultânea, as amostras em seção transversal do par Aço-Zn foram cortadas em seções de aproximadamente 1,0 cm x 1,0 cm com uma serra de ourives (corte de 300 μm). Após esse procedimento, as amostras foram colocadas em um porta amostra, uma ao lado da outra (Aço e Zn Puro) para lixamento em ângulo visando a diminuição da espessura das amostras. Utilizou-se então uma lixa de granulometria 400# para obtenção de uma espessura em seção transversal de aproximadamente 280 μm . Para chegar a esta espessura, utilizou-se um microscópio ótico da marca Olympus BX-51 para verificação da espessura a cada período de lixamento. Espessura em torno de 280/250 μm foram o limite experimental de preparo, devido ao trincamento de algumas amostras de Zn puro. Esse procedimento de lixamento visava buscar uma espessura semelhante ao de uma fase do inoxidável martensítico fundido CA-15, que possui fases em torno de 200/300 μm . A figura 14 mostra o esquema de lixamento para posterior embutimento.



Figura 14: Lixamento em ângulo – esquema de preparação de amostras aço SAE 1006 e Zn Puro.

Para evitar o contato elétrico entre o aço SAE 1006 e o Zn no embutimento a 90° (de topo), uma fita adesiva Scotch 3M de 66 μm de espessura foi colocada na face reta do aço carbono 1006. Então, molhou-se essa face com resina epóxi e colou-se Fe e Zn puro a 90° com o auxílio de um clipe de embutimento. O contato elétrico foi realizado de forma independente para o Fe e Zn por meio de um fio de cobre. Após esse preparo, as amostras foram embutidas em resina epóxi. O processo de cura da

epóxi se deu em estufa a 60°C durante 2 horas. A figura 15 mostra o esquema de montagem das amostras após o embutimento.

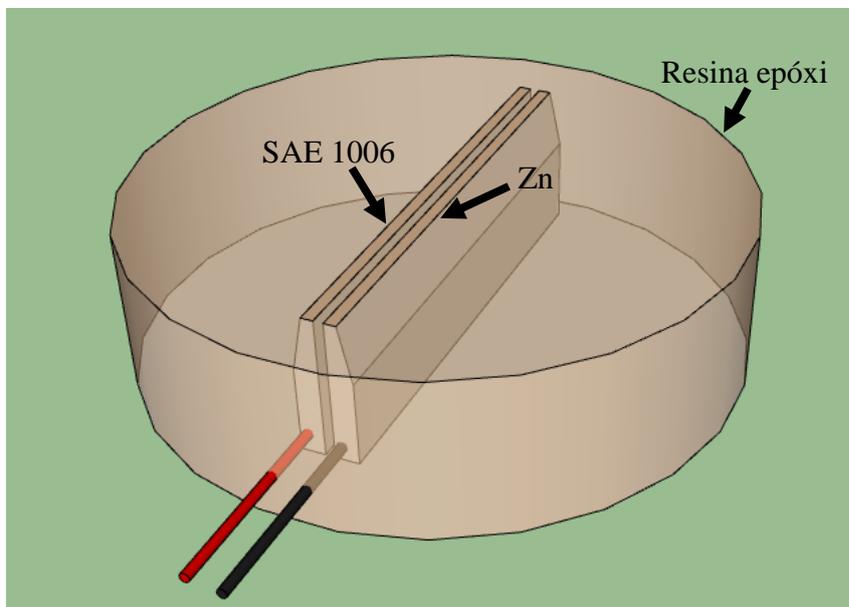


Figura 15: Esquema de embutimento do aço carbono 1006 e do Zn puro com diminuição da espessura.

Após a cura total da resina, as amostras foram lixadas com lixas de carbetto de silício de granulometrias 400, 800, 1200, 2400 e 4000#, polidas com pasta de diamante de 1 μm (JP-1, *Christensen Roder*), lavadas com água destilada, secas e armazenadas em dessecador sob vácuo. Com a amostra já polida, uma nova medida de espessura foi realizada no microscópio ótico. A espessura aproximada ficou entre 300 e 310 μm .

3.2.1 Preparação das amostras – Aço CA-15 e Soldas ER410NiMo e MIG 309

Para caracterização, ensaios de voltametria cíclica e SVET sob polarização simultânea foram utilizadas amostras fornecidas pela AES Tietê a partir de uma pá de turbina do tipo Kaplan com uma espessura de parede de aproximadamente 10 cm. A pá de turbina rompeu em serviço e foi retirada de operação e transportada a empresa SERVTEC, que realiza reparos com solda nas turbinas da AES Tietê. Na SERVTEC, a pá de turbina foi cortada em pedaços e soldada com os mesmos procedimentos de

soldagem utilizados nos reparos aos danos causados pelas diversas formas de degradação que podem ocorrer em serviço. Na figura 16 pode-se observar a imagem da pá de turbina Kaplan retirada da unidade UHE BARIRI - SP.



Figura 16: Imagem da pá de turbina hidrelétrica (UHE BARIRI) da AES Tietê, do qual foram retiradas as amostras

Após esse procedimento de corte e soldagem, realizado pela *SERVTEC*, as amostras foram enviadas ao laboratório *ELETROCORR*. A figura 17 mostra o formato dos corpos de prova. Pode-se observar o metal de solda, o metal base CA-15 (410) e alguns defeitos de fundição.

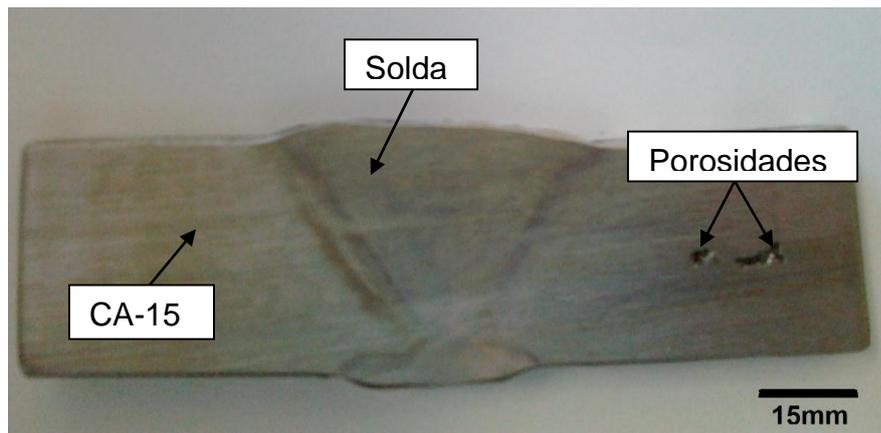


Figura 17: Imagem do Aço CA-15 após a soldagem e defeitos presentes no metal base.

Os metais de adição utilizados foram o ER410NiMo – martensítico, semelhante ao metal de base da turbina e o MIG309LT1 – austenítico. Foram utilizados os seguintes parâmetros de soldagem:

Corpo de prova soldado com eletrodo revestido ER 410NiMo:

- Voltagem = 12 V
- Corrente = 120 A
- Ângulo do material = 45° (do eletrodo revestido)
- Posição de trabalho = Plana (posição da chapa)
- Tipo de processo = Eletrodo Revestido
- Polarização do eletrodo = Positiva

Corpo de prova soldado com processo MIG com eletrodo E309 LT1:

- Voltagem = 28 ± 1 V
- Corrente = 165 ± 5 A
- Ângulo do material = 45°
- Posição de trabalho = horizontal
- Tipo de processo = MIG/MAG
- Gás utilizado = CO₂
- Velocidade de avanço = 75 mm/min

As amostras ilustradas na figura 17 foram cortadas em fatias de cerca de 3,5 x 0,5 x 1,5 cm. A preparação da superfície das amostras foram feitas utilizando uma sequência regular de lixas (220, 320, 600, 800, 1200 e 2400#) e foram polidas com pasta de diamante de granulometria de 1 μm , lavadas com água deionizada e isopropanol. Escolheu-se esse tipo de amostra pela sua grande espessura, portanto, por ter uma microestrutura bruta de fusão grosseira capaz de ser resolvida espacialmente pela técnica de (SVET) com $\pm 10 \mu\text{m}$.

A análise da estrutura e a composição química das fases desse aço martensítico e suas soldas foram determinadas por MEV (microscópio eletrônico de varredura), MO (microscópio ótico) e EDS (espectroscopia por energia dispersiva), utilizando um MEV da marca JEOL-5800 com filamento de tungstênio. Uma vez que não há contraste entre as fases presentes no aço CA-15 (martensita e ferrita) e nem de suas soldas, seja por MEV ou por MO (microscópio ótico), foi necessário um ataque químico apropriado para revelar a microestrutura antes das medidas, tanto para SVET quanto para EDS. Entre os tradicionais ataques metalográficos, o melhor resultado obtido foi com o reagente de Marble (4g de CuSO_4 , 20 ml de HCl e 20 ml de água destilada). Após o ataque sobre a superfície, uma área de interesse para medidas de SVET sobre polarização contínua e EDS foi escolhida e marcada com microindentações Vickers. Utilizou-se o microscópio ótico para caracterizar a área marcada entre as indentações, que delimitaram a janela escolhida. Após, as amostras foram lixadas novamente com lixa 2400# e polidas em pasta de diamante de 3 μm e 1 μm respectivamente. As amostras então foram lavadas com água deionizada e isopropanol. Esse procedimento foi realizado com o objetivo de remoção total do ataque químico de Marble, preservando as microindentações e o limite das fases após o procedimento. Assim, os experimentos seriam realizados de forma precisa na mesma área de interesse. O mesmo procedimento foi utilizado para as soldas. A figura 18 mostra a sequência de passos utilizados para o aço CA-15 e a figura 19 mostra uma visão geral da amostra após o ataque de Marble evidenciando as regiões da solda, zona termicamente afetada pelo calor e do aço CA-15.

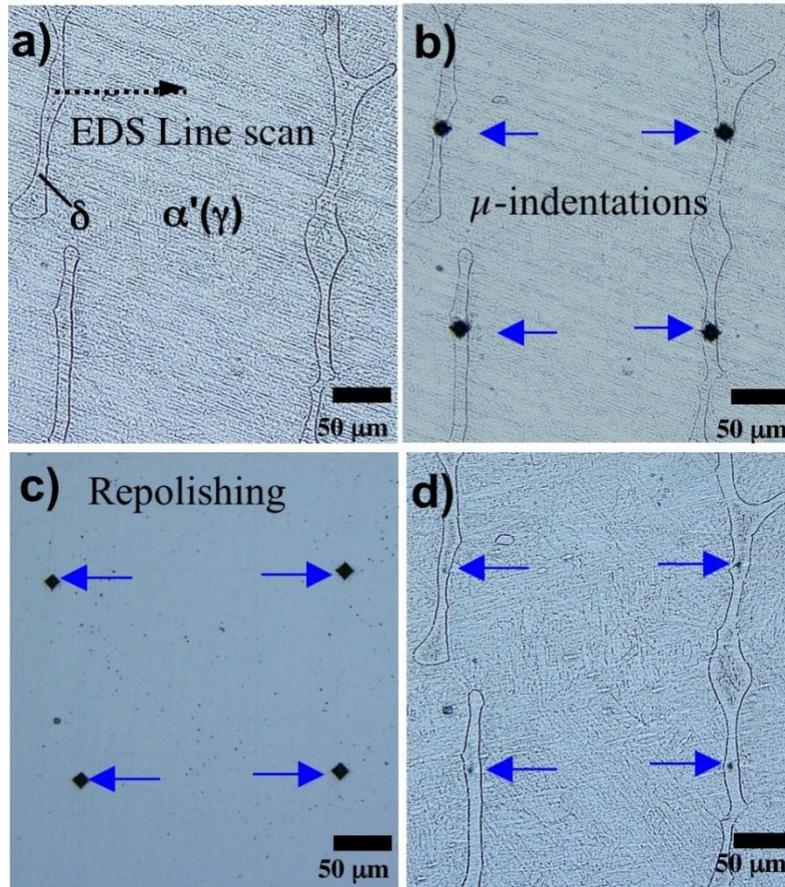


Figura 18: A) imagem aço CA-15 após o primeiro ataque químico de Marble, B) Após marcação com μ -indentações, C) Após nova preparação metalográfica com lixa 2400# e repolimento e D) amostra atacada novamente com reagente de Marble.

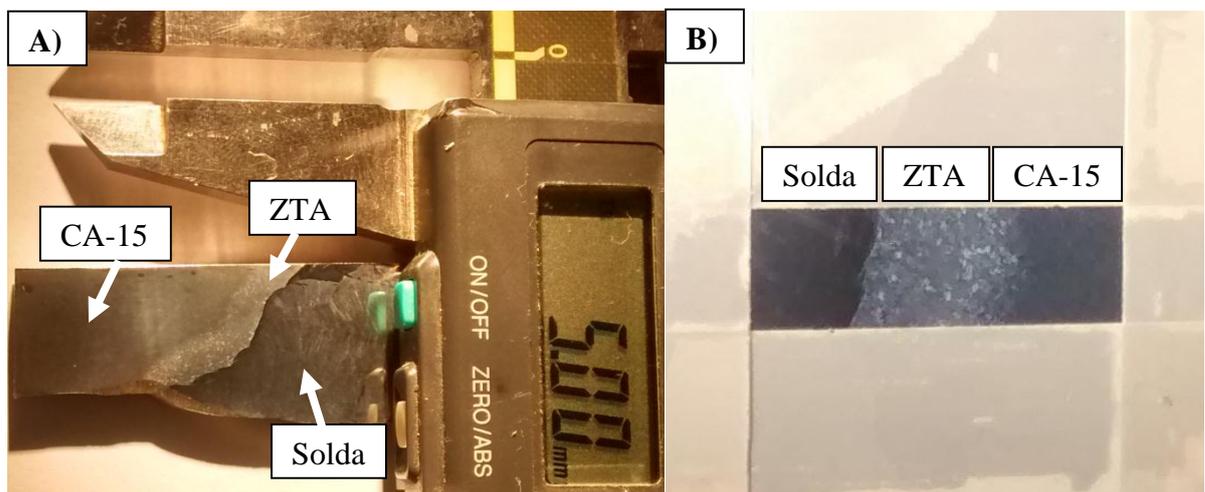


Figura 19: A) Amostra atacada com reagente de Marble – 3 regiões e B) Delimitação da área com fita adesiva para caracterização e posterior ensaio.

3.3 Voltametria Cíclica

Para realização dos testes eletroquímicos de voltametria convencional utilizou-se um potenciostato AUTOLAB da Ecochemie, modelo PGSTAT100 combinado com um sistema de aquisição de dados. As voltametrias foram realizadas em uma célula de 3 eletrodos aerada. Uma grade de platina foi utilizada como contra eletrodo. Como eletrodo de referência utilizou-se um fio de prata (99,99 % Ag da Sigma Aldrich). Na própria solução, anodizou-se o fio de prata previamente em 0,01 M NaCl. Esse eletrodo sempre foi armazenado nesta solução. ($E_{(AgCl/Ag)} 0,01 M Cl^- = +340 mV$ em relação ao eletrodo de hidrogênio). O eletrodo assim que preparado foi comparado com eletrodo comercial Ag/AgCl não obtendo nenhuma diferença de potencial. Para eletrólito, preparou-se uma solução de NaCl 0,01 M. Os testes eletroquímicos foram realizados em 4 diferentes regiões identificadas com ataque químico realizado com reagente de Marble. Os testes foram realizados em temperatura de 25 °C e uma velocidade de varredura de 1 mV/s. A faixa de potencial varrido foi de -800 mV até 1180 mV (SHE).

Foram retiradas amostras de (1) metal base - MB, de (2) zona termicamente afetada pelo calor (ZTA), identificada por ataque químico com um tamanho de aproximadamente 4 mm, de (3) metal de adição próximo a linha de fusão (zona fundida \ interface) e (4) metal de adição, a aproximadamente 8 mm da linha de fusão. Utilizou-se uma cortadora da marca Buehler, modelo ISOMET 1000, com um disco de diamante para a realização dos cortes. Depois de efetuado os cortes, as amostras foram embutidas em resina epóxi, lixadas com lixas # 600, # 1000 e # 2400. Após, foi feito o polimento com pasta de diamante de 3 μm e 1 μm para obtenção de uma superfície homogênea e reproduzível, propícia para determinação de potencial de pite e repassivação. A figura 20 mostra as 4 regiões de onde foram retiradas as amostras.

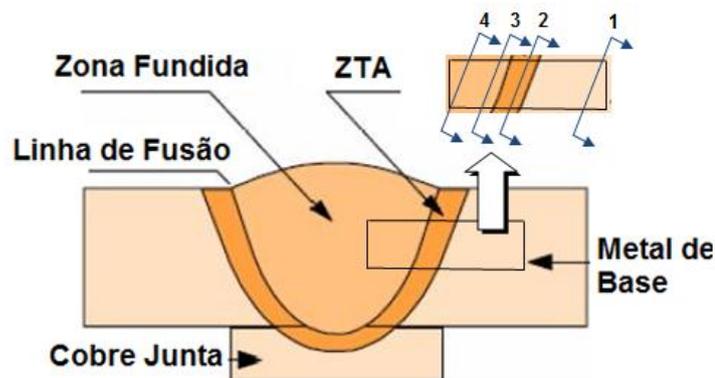


Figura 20: Regiões da solda. Cortes (1) Metal Base, (2) ZTA, (3) Zona fundida \ interface e (4) Metal de adição. [Adaptado de 95]

3.4 Técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório – SVET - com Polarização Simultânea

Nas medidas de SVET com polarização simultânea utilizou-se sempre uma pequena célula eletroquímica do tipo barnacle – célula aderida ($\varnothing = 18 \text{ mm}$, $h = 5,1 \text{ mm}$) com eletrólito de aproximadamente 1,2 ml fixada na superfície das amostras. A boa adesão da célula barnacle durante os testes foi adquirida usando uma célula flexível de polipropileno e uma cola epóxi de cura rápida. As áreas de varredura expostas no eletrólito eram delimitadas com o uso de uma fita Scotch da 3M com espessura de $66 \mu\text{m}$. Então, a célula barnacle era colada na superfície sobre a fita que delimitava a área escolhida para o teste.

Um equipamento SVET da *Applicable Electronics (USA)* controlado por um software ASET (*Science Wares*) e um potenciostato da *EcoChemie AutolabPGSTAT128N* (Holanda) foram utilizados. Para as varreduras foram utilizados microeletrodos de Pt/Ir da *Micro Probes Inc* com uma ponta esférica de $\varnothing = 10 \mu\text{m}$. Para aumentar a sensibilidade, novos μ -eletrodos de Pt/Ir foram platinizados em solução ($0,1 \text{ g l}^{-1} \text{ Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 10 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) aplicando uma corrente de $-0,20 \mu\text{A}$ por 180 segundos e então $-1,2 \mu\text{A}$ por 30 segundos, seguido por 15 pulsos intermitentes de 1 segundo com $-1,2 \mu\text{A}$. A solução utilizada foi de $0,01 \text{ M NaCl}$, com uma medida de condutividade de $1.205 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. Para a polarização simultânea no SVET, foi utilizado um fio de prata como eletrodo de referência que, antes dos

experimentos, foi anodizado alguns segundos com $i = 1,0\text{mA} / \text{cm}^2$ para formação de AgCl no mesmo eletrólito, 0,01M NaCl. Antes de cada medida, o eletrodo de referência foi testado contra um eletrodo de Ag/AgCl comercial, mostrando o valor esperado de $340 \pm 10 \text{ mV SHE}$ em 0,01M NaCl. A figura 21 mostra a montagem da célula eletroquímica e os eletrodos utilizados para a medida do SVET com polarização.

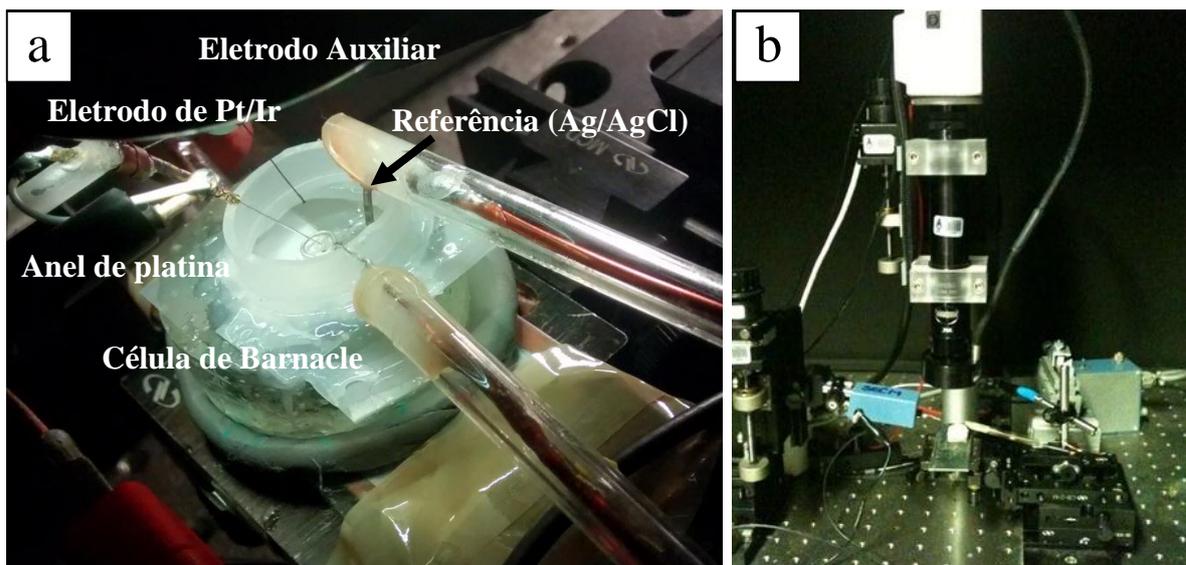


Figura 21: Aparato experimental utilizado no SVET.

Para avaliação da técnica do SVET com polarização simultânea, perfis de densidade de corrente foram medidos em linha em diferentes situações para o par aço SAE 1006 e Zn puro. Primeiramente, i -linhas foram medidas para o aço SAE 1006, individualmente, isolando-se com fita adesiva Scotch da 3M o Zn puro. Para o aço SAE 1006 as varreduras iniciaram com uma polarização ao redor de -1430 mV (SHE) . Com a amostra imersa em solução de NaCl 0,01 M, uma sequência de varreduras em linha eram adquiridas em intervalos de 30 mV na direção anódica, terminando o experimento antes que a amostra iniciasse a corrosão. O mesmo procedimento foi realizado com o Zn puro. Cobriu-se o aço SAE 1006 com uma fita adesiva Scotch da 3M, para então medir i -linhas com polarização simultânea sobre o Zn. Para o Zn puro as varreduras iniciaram com polarização ao redor de -1410 mV (SHE) . A sequência de varreduras em linha foram adquiridas em intervalos de 30 mV na direção anódica. Após essas medidas individuais, o aço e Zn puro foram

conectados e ambos expostos em solução de NaCl para medidas em linha da densidade de corrente. As varreduras para esse caso iniciaram em -1410 mV (SHE) e foram realizadas em intervalos de 30 mV de polarização na direção anódica. A distância entre a superfície de medida e o microeletrodo foi de 50 μm para essas medidas.

Após a simulação de fases utilizando o aço 1006 e o Zn puro, a técnica foi aplicada em um aço fundido inoxidável martensítico CA-15 (410) utilizado na fabricação de turbinas e em duas soldas utilizadas no reparo da corrosão-erosão-cavitação (ER410 NiMo e MIG 309). O aço CA-15 é ideal para a técnica devido ao tamanho de suas fases compatíveis com a resolução lateral do equipamento. Para o caso do aço, mapas de densidade de corrente foram adquiridos em polarização progressiva simultânea da amostra em passos de 50 mV iniciando em $E = -200$ mV para +600 mV (SHE). Simultaneamente, para comparação, a densidade de corrente global foi adquirida usando um potenciostato adicional ao SVET. A distância entre a superfície de medida e o microeletrodo foi sempre de 50 μm . Como nos experimentos anteriores, um fio de platina moldado na forma de um anel para assim garantir a simetria do fluxo de corrente nas medidas foi utilizado como contra eletrodo. Imediatamente após a aplicação de um potencial, um *i*-mapa foi adquirido. Cada varredura consistiu em 500 pontos com um gride de 20 x 25, durante 370 segundos. Verificou-se então a possibilidade de obtenção de diagramas estacionários individuais para cada fase da microestrutura. A figura 22 mostra de forma esquemática a janela de medida em “zig – zag”.

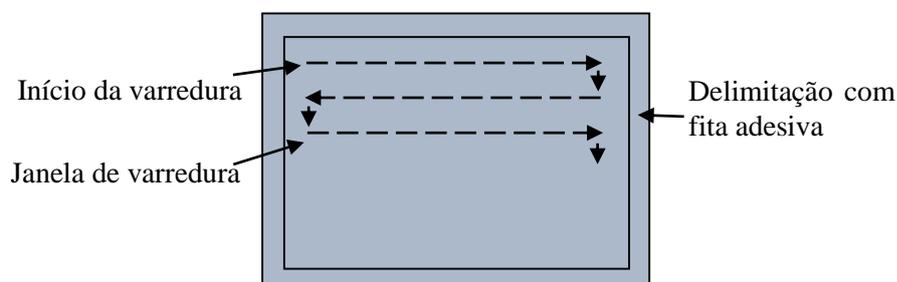


Figura 22: Esquema da varredura em mapa - SVET polarizado.

Mapas de densidade de corrente foram medidos sob polarização simultânea para os dois tipos de solda utilizados no reparo da corrosão-erosão/cavitação. Utilizando o ataque de Marble foi possível a identificação de três regiões distintas do aço CA-15 soldado: o metal base (CA-15), a zona termicamente afetada pelo calor (ZTA) e o metal de adição (ER410NiMo ou MIG309), conforme mostra a figura 18 a. Delimitou-se uma área, conforme ilustra a figura 18 b, contendo as três regiões para avaliação do comportamento eletroquímico de cada zona utilizando o SVET com polarização simultânea. A preparação das amostras seguiu o mesmo procedimento adotado na figura 17 para o aço CA-15. Em ambas as soldas a polarização teve início em -540 mV Ag/AgCl 0,01M. Uma sequência de *i*-mapas foram adquiridos em intervalos de 50 mV na direção anódica. Para a solda MIG 309 as medidas foram interrompidas em +310 mV e para o ER410NiMo em +260mV (Ag/AgCl 0,01M). Cada varredura consistiu em 400 pontos com um gride de 40 x 10 (x-y), durante aproximados 350 segundos. A distância entre a superfície de medida e o microeletrodo foi sempre de 50 µm. Um fio de platina moldado na forma de um anel foi utilizado como contra eletrodo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Medidas SVET Polarizado para o aço SAE 1006

O aço 1006 foi preparado para as varreduras de modo individual isolando com fita adesiva Scotch da 3M o Zn puro, de modo a não interferir nas linhas de corrente do aço. A figura 23 abaixo mostra o aço 1006 exposto antes da medida de SVET com polarização simultânea. A espessura do aço após o preparo da amostra foi de aproximadamente 290 μm . O comprimento da área exposta ficou em torno de 1100 μm . A relação comprimento/espessura ficou em aproximadamente 3,80 vezes.

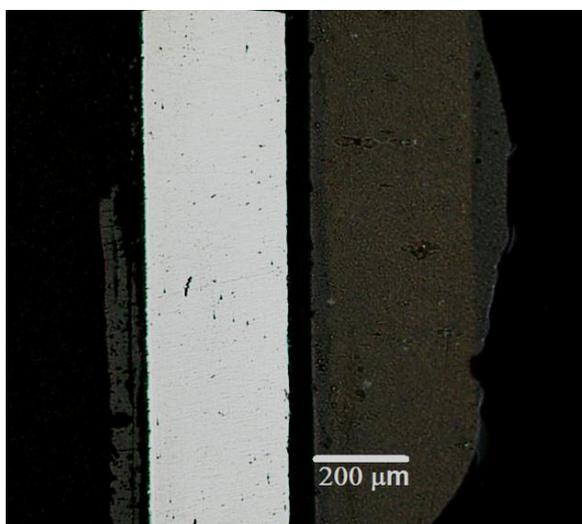
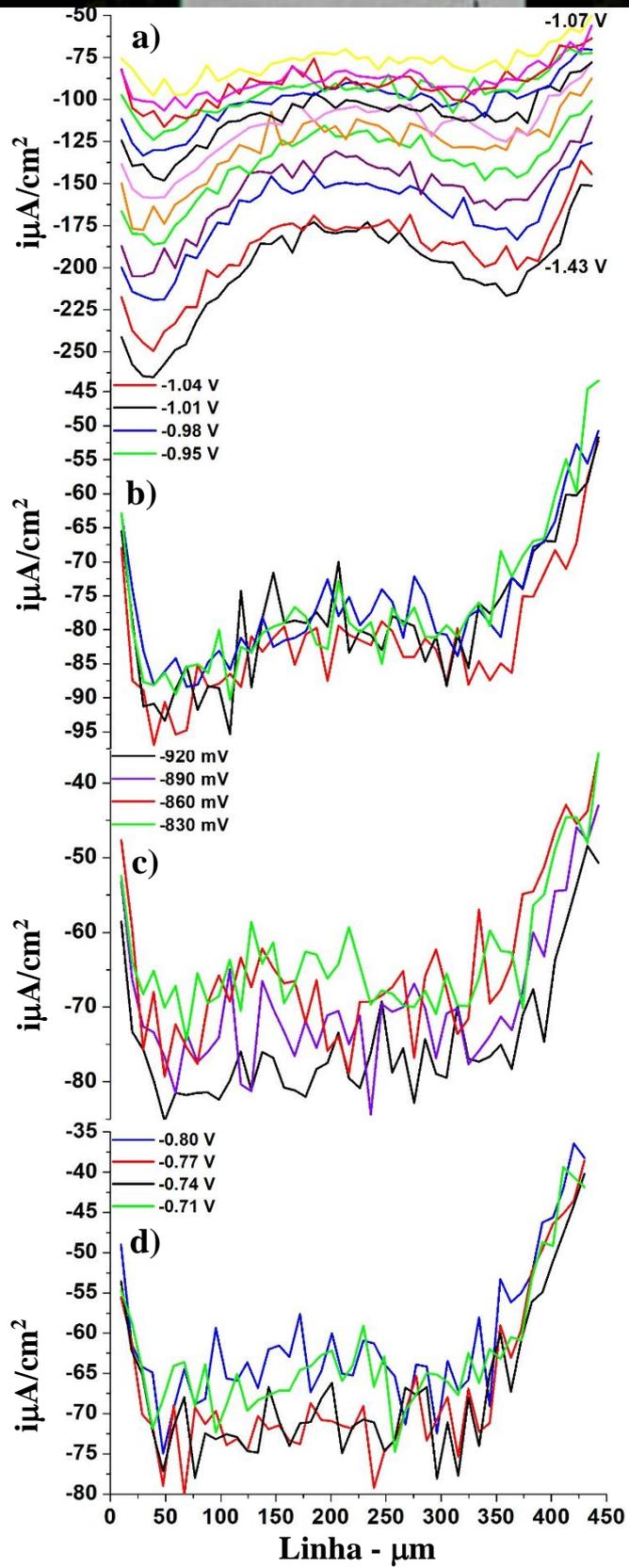
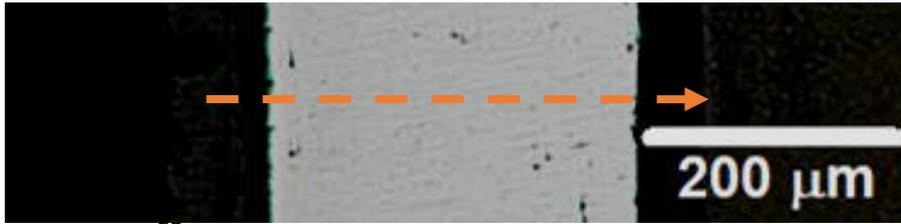


Figura 23: Imagem janela de medida em seção transversal do aço (1006) antes do SVET polarizado.

Varreduras de densidade de corrente em linha foram adquiridas na superfície de corte da chapa na direção perpendicular à superfície da folha. Para o aço (1006) as varreduras iniciaram em -1430 mV (SHE) em direção anódica até -440 mV (SHE) evitando assim, a corrosão da amostra durante as *i*-linhas. Esse valor foi atribuído após uma medida de potencial de circuito aberto (OCP) para o aço por um período de 50000 segundos. Após 1 minuto de imersão da amostra uma sequência de varreduras de *i*-linhas foram adquiridas em intervalos de potencial de 30 mV na direção anódica. Os perfis de densidade de corrente em linha são apresentados na figura 24 a-f.



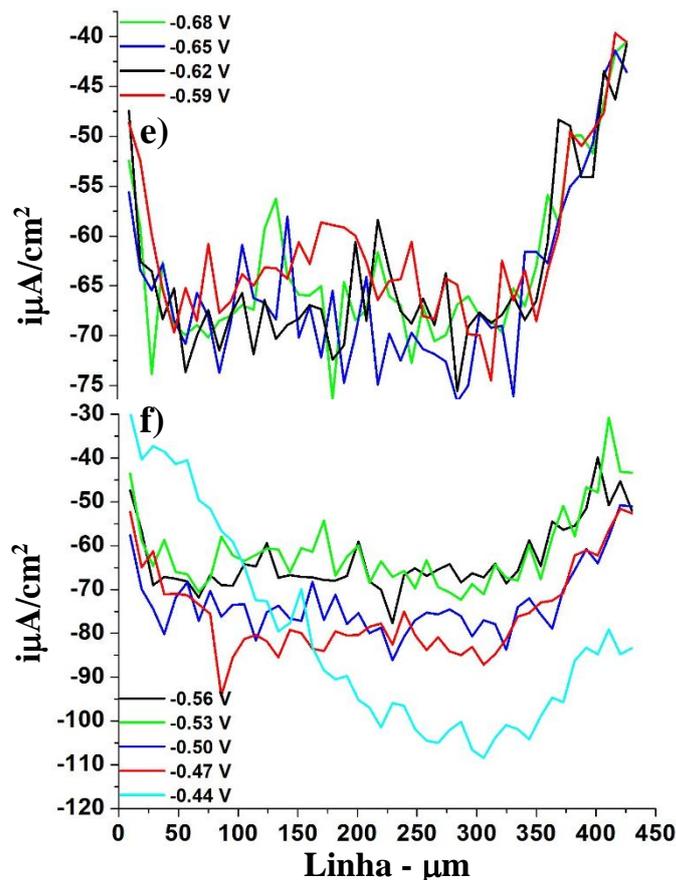


Figura 24: a-f: Perfis de densidade de corrente em linha do aço (1006) - SVET polarizado.

Para evitar que o efeito das bordas interferisse nas medidas das linhas de corrente, buscou-se medir a densidade de corrente no ponto médio da janela de varredura. Para isso, o comprimento da área de aço exposta em solução foi relacionado com a sua espessura a fim de se obter uma relação que fosse adequada que não interferisse nas medidas. No experimento de SVET sob polarização simultânea, alguma corrosão da amostra poderia ocorrer em NaCl 0,01 M, mas considerando que a corrosão do aço em meio Cl^- é uniforme, apenas as correntes catódicas são medidas nos potenciais correspondentes a uma resposta uniforme da soma da densidade de corrente. As linhas de densidade de corrente observadas nos diagramas da figura 24 a-f não apresentaram correntes anódicas, somente catódicas. O potencial inicialmente aplicado foi de -1430 mV (SHE). Esse potencial inicial catódico levou a uma alcalinização local, com alguma liberação de H_2 . Os perfis de i são bastante simétricos em torno do meio da amostra. No entanto, para potenciais

mais negativos que -950 mV, os efeitos de borda são cada vez mais visíveis, sendo as densidades de corrente consideravelmente maiores nas bordas da amostra devido possivelmente a uma maior oferta de oxigênio em condições de controle da difusão de ORR (Reação de redução de oxigênio) ou a uma distribuição de corrente desigual na solução devido a uma distância menor das bordas da amostra ao anel de platina (contra eletrodo). As varreduras foram interrompidas em -440 mV, 40 mV abaixo do potencial de circuito aberto medido em solução 0,01 M NaCl, evitando assim a corrosão da amostra. A figura 25 mostra a medida de potencial de circuito aberto do aço.

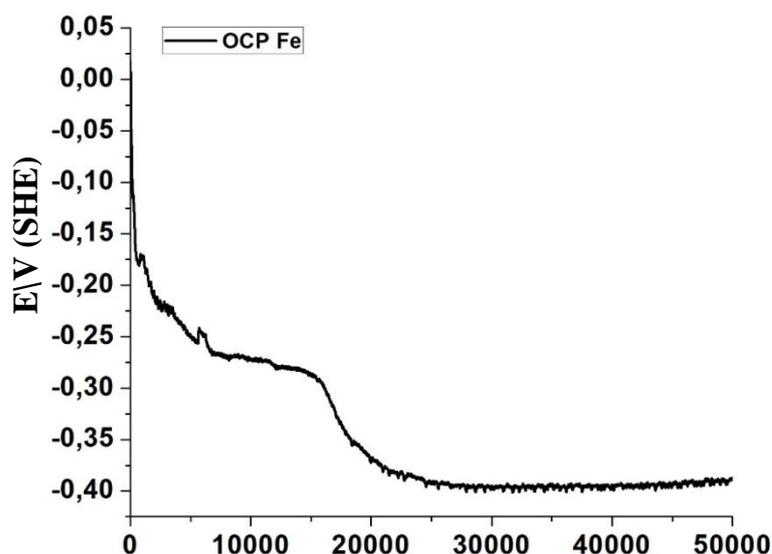


Figura 25: Medida de potencial de circuito aberto (OCP) para o aço SAE 1006.

A partir dos perfis de densidade de corrente em linha obtidos para o aço (1006), calculou-se a integral da corrente ao longo dos aproximados 450 μm da linha. Para isto, foram feitas extrapolações da densidade de corrente conforme a sua tendência de ida ao zero como forma de diminuição do erro devido a distância inicial de varredura próxima a borda da amostra. Isso se deve ao fato das linhas de corrente atingirem locais além da superfície da amostra sendo captadas pelo eletrodo de medida sob a superfície. Essa integral da densidade de corrente foi então dividida pela espessura da amostra de aço para obtenção da corrente média em cada passo de potencial para

posterior comparação com a resposta global da corrente tanto do aço quanto do Zn puro. A integral da corrente é dada por $i \times E$ obtida por meio do programa *Origin Pro 8*:

$$\int_0^{0,045\text{cm}} i(x)dx$$

Dividiu-se então a área embaixo da curva de varredura em linha pela espessura da chapa de aço em cm, então temos:

$$\frac{\frac{i\mu\text{A}}{\text{cm}}}{\text{cm}} = \frac{i\mu\text{A}}{\text{cm}^2} \text{ (densidade de corrente média)}$$

A figura 26 mostra a densidade de corrente média individual do aço SAE 1006 em cada potencial.

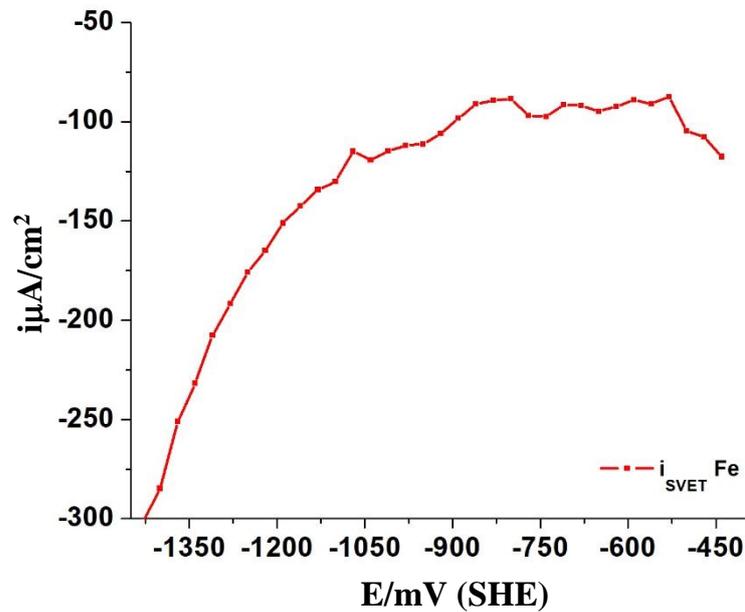


Figura 26: Corrente média do aço (1006) - SVET polarizado.

Transientes de corrente foram adquiridos durante um intervalo de 65 segundos de varredura. A Figura 27 a-e mostra que os valores de corrente mudam durante o intervalo de tempo que separa cada potencial, enquanto a varredura está ocorrendo.

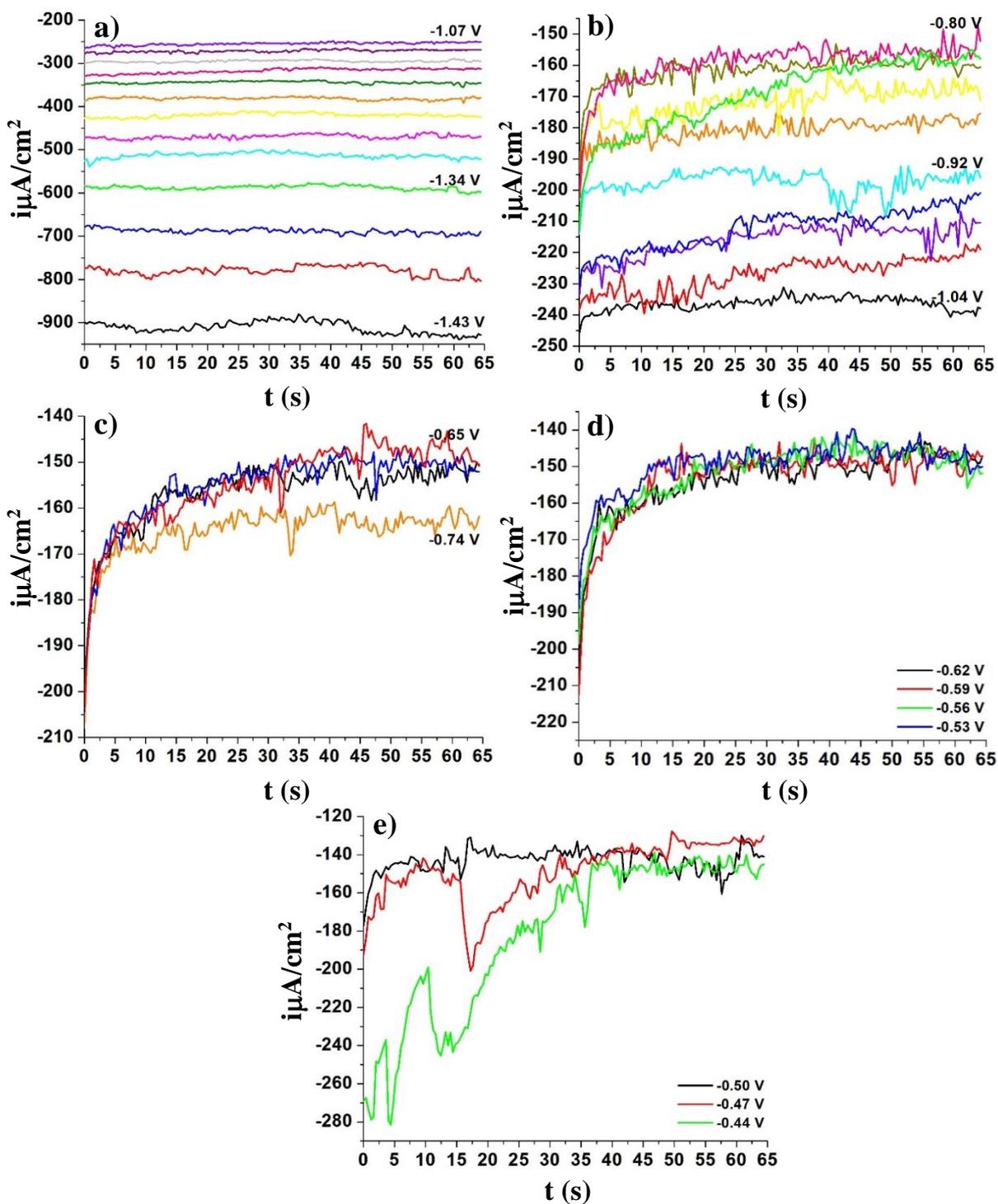


Figura 27 a-e: Transientes de corrente para os potenciais aplicados – aço.

A partir dos transientes foram extraídos valores de densidade de corrente a cada tempo pré-determinado de varredura para cada potencial medido e assim foi possível obter de maneira indireta uma curva $i \times E$ da resposta global de toda superfície medida. Foram escolhidos 4 tempos: 15 s, 30 s, 45 s e 65 segundos, conforme ilustra a imagem da figura 28. Se pode observar que não houveram alterações de corrente ao logo dos potenciais aplicados para os tempos escolhidos.

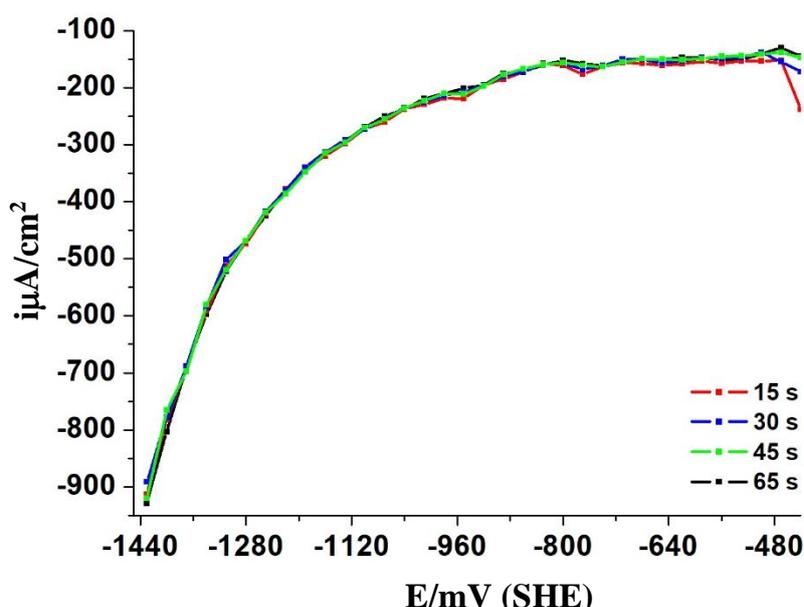


Figura 28: Voltamograma $i \times E$ de toda a superfície (aço).

Com a finalidade de avaliar o quanto de corrente flui no eletrodo do SVET com polarização simultânea em comparação com a corrente global do potenciostato, dividiu-se a corrente média do aço (1006) pela corrente global do potenciostato (i_{SVET}/i_{GLOBAL}). A resposta foi um coeficiente de coleção (k) que varia com a corrente. Foi possível observar que somente uma parcela da densidade de corrente global é medida pelo eletrodo vibratório. Isso se deve ao fato de que parte da corrente que flui do ânodo para o cátodo não é contabilizada devido a medida ser realizada a uma distância de 50 μm da superfície da amostra. Abaixo dessa distância as linhas de corrente não são detectadas pelo eletrodo que está em um plano acima. Outra possibilidade é que parte da corrente que ascende pode não retornar dentro do plano

de medida do SVET. Isso ocorre em casos em que as correntes anódicas são muito localizadas e intensas com áreas catódicas ao seu redor bem maiores e com correntes menores. Além disso, como comentado anteriormente, somente a componente ascendente da densidade de corrente é levada em conta nas medidas. Devido a polarização simultânea, parte da corrente que ascende, deixa de fluir do ânodo para o cátodo migrando para o anel de platina do contraeletrodo. A figura 29 mostra a relação i_{SVET}/i_{GLOBAL} . Se pode observar que quanto maior a corrente catódica que flui no sistema, menor é o coeficiente de coleção encontrado. Por exemplo, com uma corrente em torno de $600 \mu A/cm^2$ no potenciostato há um retorno em torno de 40% para o SVET, enquanto que com uma corrente de $-200 \mu A/cm^2$, há um retorno de aproximadamente 55 %.

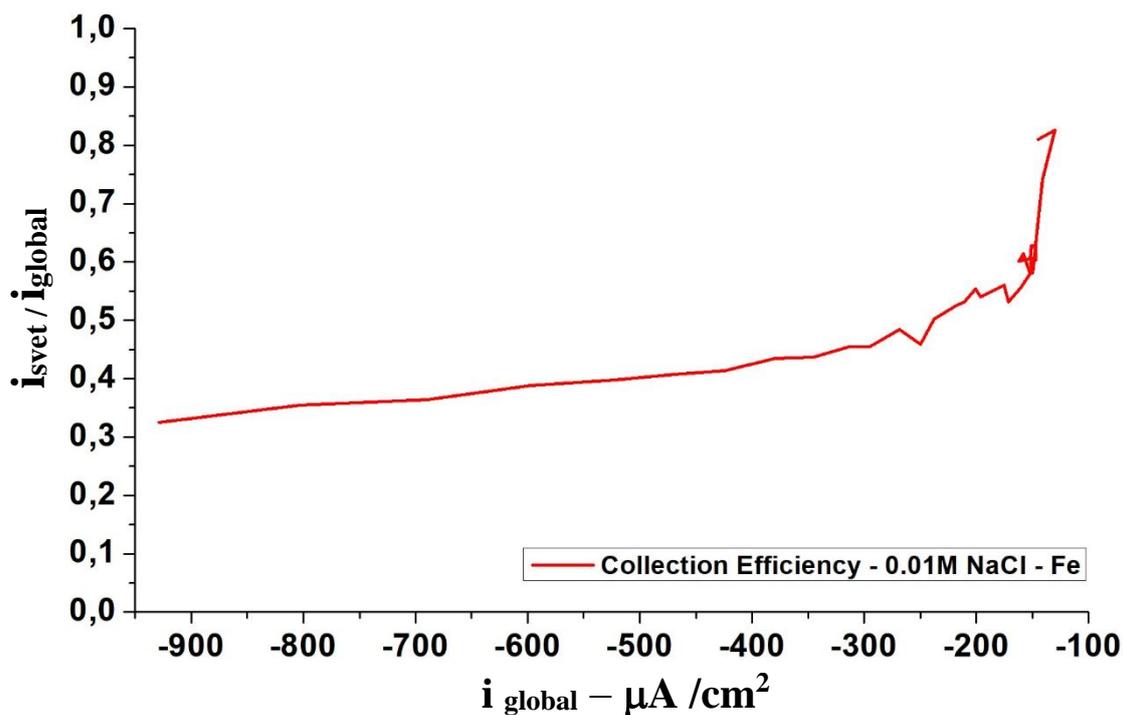


Figura 29: Eficiência de coleção para aço SAE 1006 – 0,01M NaCl

4.2 Medidas SVET Polarizado para o Zinco Puro

O zinco puro foi preparado para as varreduras de modo individual isolando com fita adesiva Scotch da 3M o aço (1006), de modo a também não interferir nas linhas de corrente do Zinco puro. A figura 30 mostra o Zn exposto antes da medida de SVET com polarização simultânea. A espessura do Zn após o preparo da amostra foi de aproximadamente 300 μm . O comprimento da área exposta ficou em torno de 1110 μm . A relação comprimento/espessura ficou em aproximadamente 3,70 vezes.

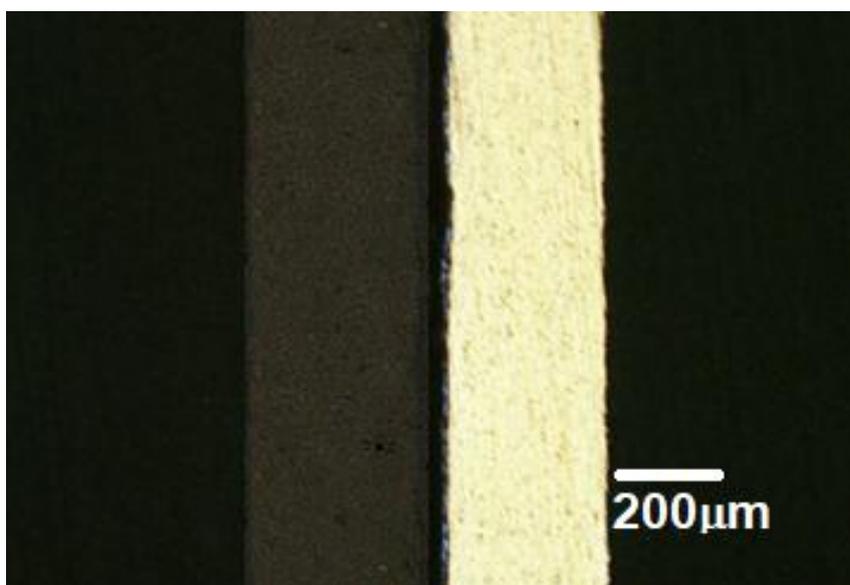


Figura 30: Imagem janela de medida em seção transversal do Zinco Puro antes do SVET polarizado.

Varreduras de densidade de corrente em linha foram adquiridas na superfície de corte da chapa na direção perpendicular à superfície da folha. Para o Zn puro as varreduras iniciaram em -1410 mV (SHE) em direção anódica até -790 mV (SHE). Após 1 minuto de imersão da amostra, uma sequência de varreduras de i -linhas foram adquiridas em intervalos de potencial de 30 mV na direção anódica. Os perfis de densidade de corrente em linha são apresentados na Figura 31 a-c.

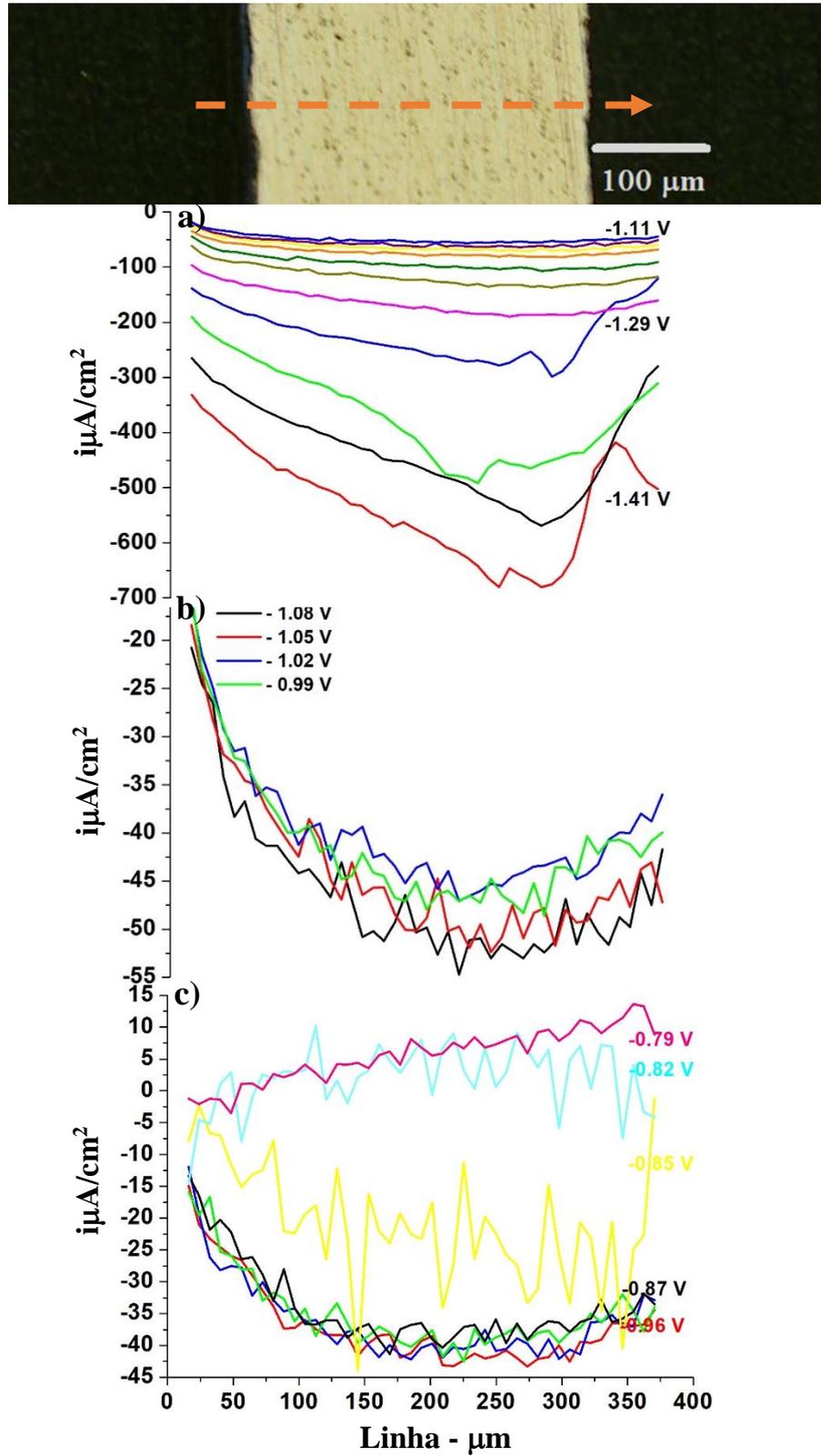


Figura 31 a-c: Perfis de densidade de corrente em linha do Zn Puro - SVET polarizado.

Os perfis de densidade de corrente para o Zn puro foram medidos no ponto médio da amostra com um comprimento exposto em solução de aproximadamente 1110 μm , a fim de se evitar o efeito das linhas de correntes das bordas na medida, seguindo o mesmo procedimento realizado para o aço. Se pode observar nos perfis de densidade de corrente do Zn puro uma assimetria em um dos lados da medida. Isso pode ser devido ao posicionamento do anel de platina durante o experimento. Como ele possui formato esférico (anel), qualquer deslocamento para um dos lados da medida pode levar a essa pequena deformação. A progressiva polarização do Zn iniciou em -1410 mV (SHE). Nesse potencial inicial, o Zn apresenta correntes catódicas em torno de $-700 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. À medida que a polarização avança em direção anódica, há uma forte diminuição da corrente catódica até o potencial de -1140 mV. A partir desse potencial há uma estabilização da corrente em torno de $-50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ permanecendo nessa faixa até -990 mV. Se nota que a partir de -1080 mV (SHE) há o surgimento de um “ruído” nas medidas, que antes apresentavam uma linha de densidade de corrente constante. Essa amplitude de variação é de aproximadamente $-5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Há uma variação com o potencial, aumentando a amplitude no potencial de -850 mV. A corrente catódica para o Zn não ficou concentrada no centro da amostra possivelmente devido a posição do anel do contraeletrodo de Pt. O efeito de bordas presentes nas medidas do aço não foi observado para o Zn puro.

Como realizado para as medidas do aço (1006), a partir dos perfis de densidade de corrente em linha obtidos para o Zn puro, calculou-se a integral da corrente ao longo dos aproximados 370 μm da linha. Para o Zn também foram feitas extrapolações da densidade de corrente conforme sua tendência de ida ao zero para diminuição do erro, pelo fato da distância inicial de varredura ser próxima a borda da amostra, fazendo com que a medida não apresente valores próximos a zero, mesmo medindo em cima do epóxi, pois as correntes atingem locais além da superfície de medida. A área embaixo dos perfis foi dividida pela espessura da amostra de Zn para obter a corrente média em cada passo de potencial. A corrente média é dada em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. A figura 32 mostra a corrente média individual do Zn (isolado do aço) para a progressiva polarização.

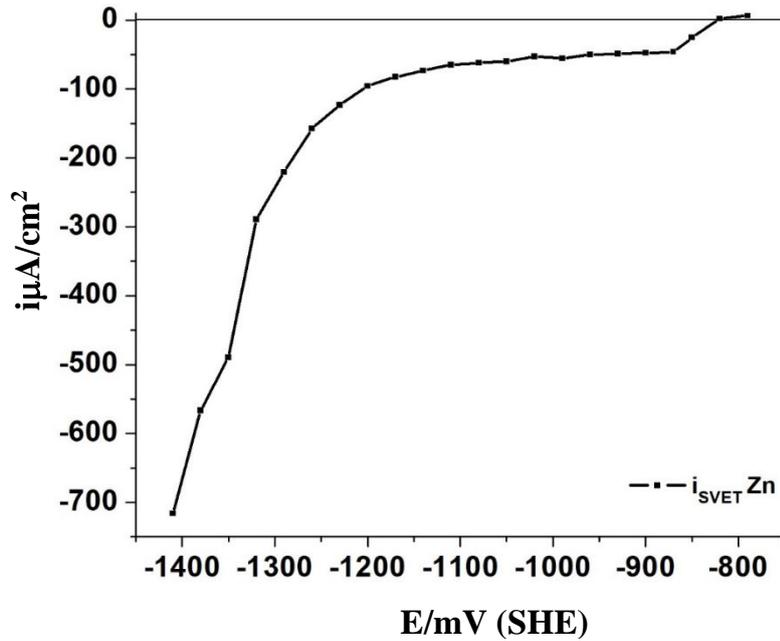


Figura 32: Corrente média do Zn Puro - SVET polarizado.

Transientes de corrente foram adquiridos durante um intervalo de 65 segundos de varredura. A figura 33 a-b mostra que os valores de densidade de corrente se modificam a cada passo de potencial enquanto a varredura está ocorrendo. Do potencial de -1140 mV até -840 mV percebe-se dois picos de densidade de corrente entre os tempos de 10 segundos e 45 segundos. Esses dois picos podem ser associados ao início e ao término da varredura pelo eletrodo do SVET.

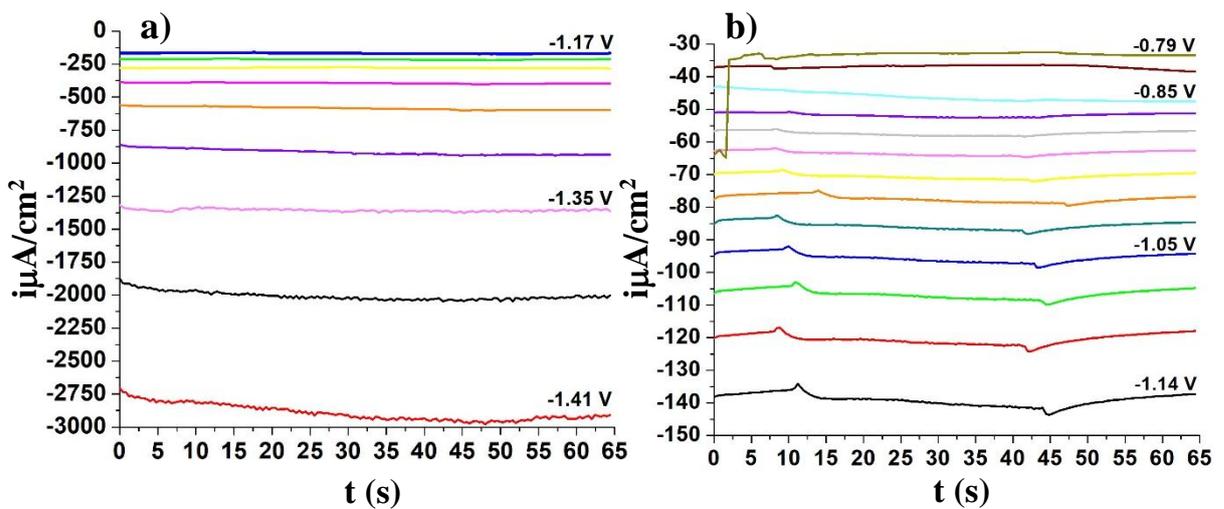


Figura 33 a-b: Transientes de corrente para cada passo de potencial aplicado.

Valores de densidade de corrente são extraídos a partir dos transientes da figura 33, sendo possível a obtenção de maneira indireta de uma curva $i \times E$ da resposta global de toda superfície medida do Zn. Foram escolhidos 4 tempos: 15 s, 30 s, 45 s e 65 segundos, conforme ilustra a figura 34. Pode-se observar que não houveram alterações de corrente ao logo do tempo para os potenciais aplicados.

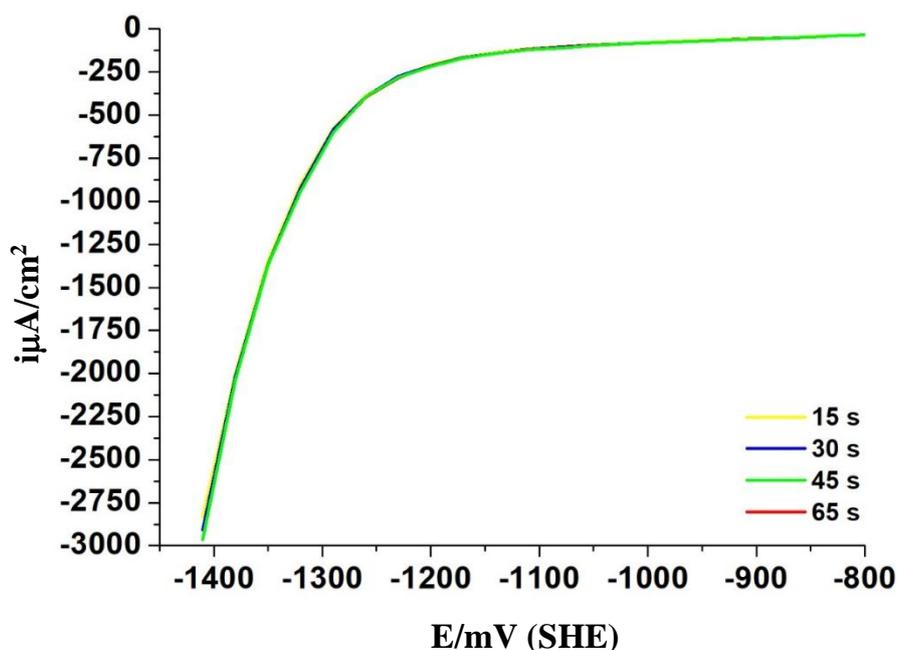


Figura 34: Voltamograma $i \times E$ de toda a superfície (Zn puro).

Para as medidas realizadas no Zn puro, avaliou-se também o quanto de corrente flui no eletrodo do SVET com a progressiva polarização em comparação com a corrente global de toda a superfície. Dividiu-se a corrente média obtida para o Zn pela corrente global de toda a superfície exposta em solução para obtenção do coeficiente de coleção ($k = i_{SVET}/i_{GLOBAL}$). A figura 35 mostra o coeficiente de coleção para o Zn puro. Semelhante ao que ocorreu no aço (1006), quanto maior a corrente catódica global do Zn, menor o coeficiente de coleção. Então, para uma corrente global de $-2750 \mu A/cm^2$, o coeficiente de coleção encontrado é de 0,25, ou seja, 25% da corrente retorna para o SVET ou com uma corrente catódica menor ($-250 \mu A/cm^2$), o coeficiente será de 0,45, ou seja, 45 % da corrente global estará retornando para o eletrodo de medida do SVET.

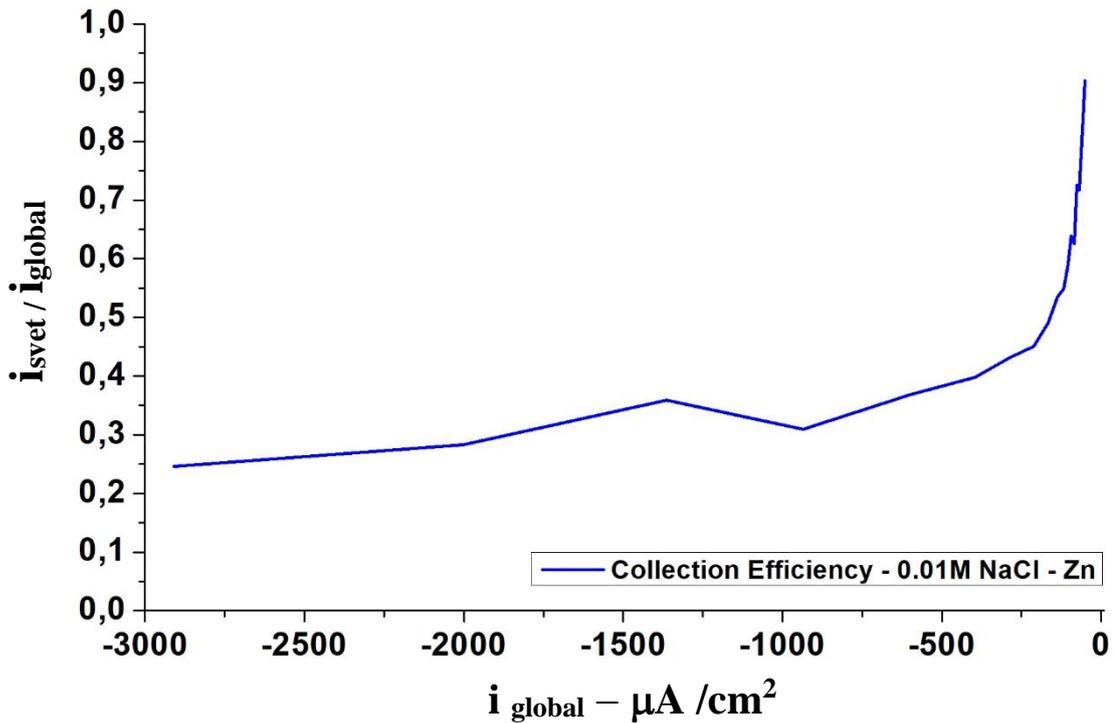


Figura 35: Eficiência de coleção para Zn Puro – 0,01M NaCl

Com as medidas individuais realizadas para o Zn e para o aço é interessante a comparação das correntes obtidas no SVET com as correntes globais adquiridas no potenciostato. Para isto, um gráfico $i \times E$ foi plotado com as respostas individuais das correntes adquiridas tanto no SVET como no potenciostato, conforme ilustra a figura 36. Os experimentos foram realizados apenas na parte catódica, interrompendo as medidas antes que a corrosão acontecesse. Para a obtenção da corrente total, a equação de Butler – Volmer é utilizada, mas somente em sua parcela catódica. A corrente total então é dada pela equação:

$$i_{her} = -i_o \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot ZF}{RT} \cdot \eta_{HER}\right)$$

A influência da reação de redução do oxigênio (ORR) é constante (controle por difusão) e para obtenção da inclinação da reta é necessária a sua subtração. Então temos:

$$ORR i_{O_2} = cte$$

$$i_{total} = -i_o \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot ZF}{RT} \cdot \eta_{HER}\right) + i_{O_2}$$

Eliminando a corrente de difusão do oxigênio obtemos então:

$$\log(i_{total} - i_{O_2}) = \log(i_{oHER}) - bc \cdot \eta_{HER}$$

Onde a inclinação da reta é dada por:

$$\frac{-\alpha_c \cdot ZF}{RT} = \frac{\partial \log i}{\partial E}$$

As inclinações para o aço e para o Zn foram extraídas do gráfico da figura 36. Se percebe que as inclinações das correntes medidas no SVET e as correntes globais são semelhantes. Para as correntes obtidas para o Zn a inclinação aparente de Tafel obtida foi de -180 mV/década enquanto que para o aço 1006 a inclinação foi de -360 mV/década. Analisando a figura 36, se pode concluir que as correntes do SVET são sempre menores que as correntes globais tanto para o aço quanto para o Zn, concordando com os coeficientes de coleção encontrados anteriormente. Os coeficientes de coleção (k) encontrados são sempre menores do que 1 para as medidas. Sendo assim, a corrente medida no SVET será sempre menor que a corrente global, conforme a equação:

$$\frac{i_{SVET}}{i_{global}} = k \text{ (coeficiente de coleção)}$$

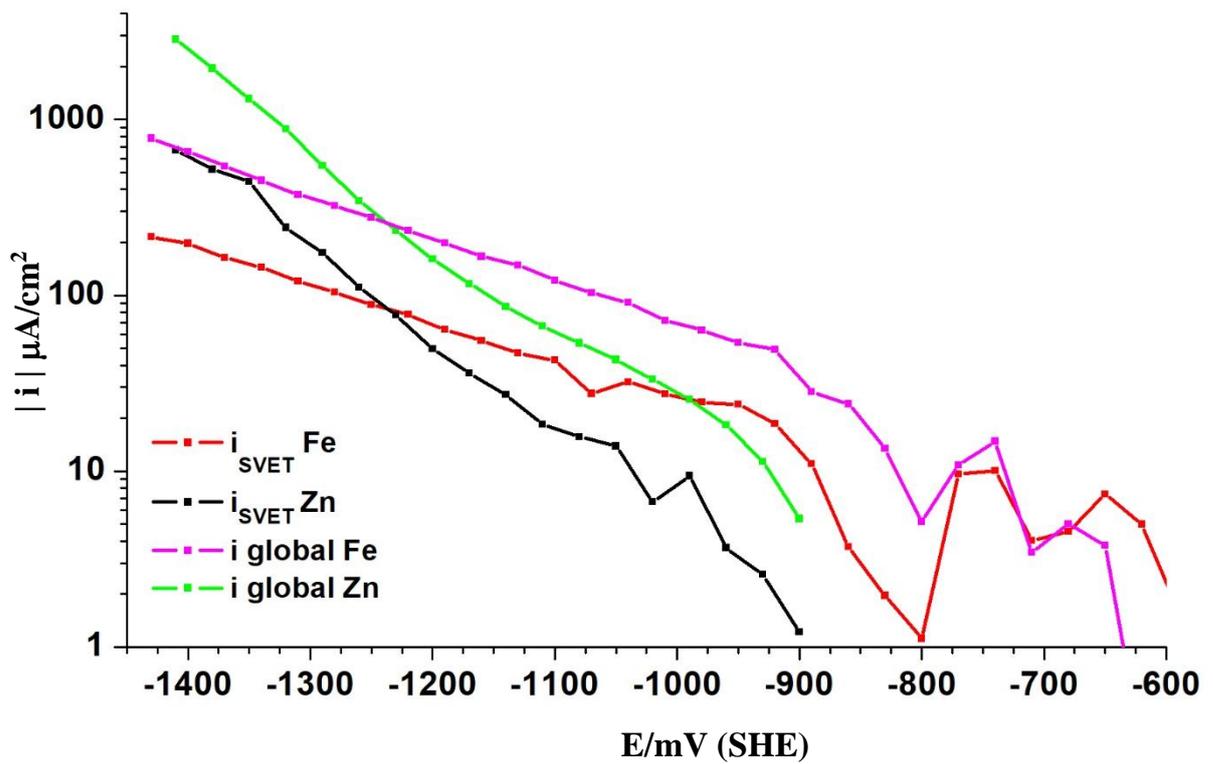


Figura 36: Correntes medidas no SVET e globais para o aço e Zn.

Não sendo o objetivo deste trabalho o estudo dos mecanismos do HER em meio alcalino sobre o aço e o Zn, estes resultados não serão avaliados adiante.

4.3 Medidas SVET Polarizado para o par Fe (1006) / Zn Puro

Após as medidas individuais para o Fe e para o Zn puro, os materiais foram conectados um ao outro por meio de seus contatos elétricos de Cu e expostos de maneira simultânea em solução de NaCl 0,01 M para os experimentos de SVET com polarização simultânea, conforme mostra a figura 37. A exposição de ambos em solução para o experimento simula diferentes fases, semelhantes a de um aço, a fim de se avaliar a possibilidade de construção de voltamogramas individuais indiretamente pela técnica do SVET para cada material. A espessura do Fe e do Zn ficaram semelhantes, com aproximadamente 340 μm . O comprimento da área exposta ficou em torno de 1360 μm .

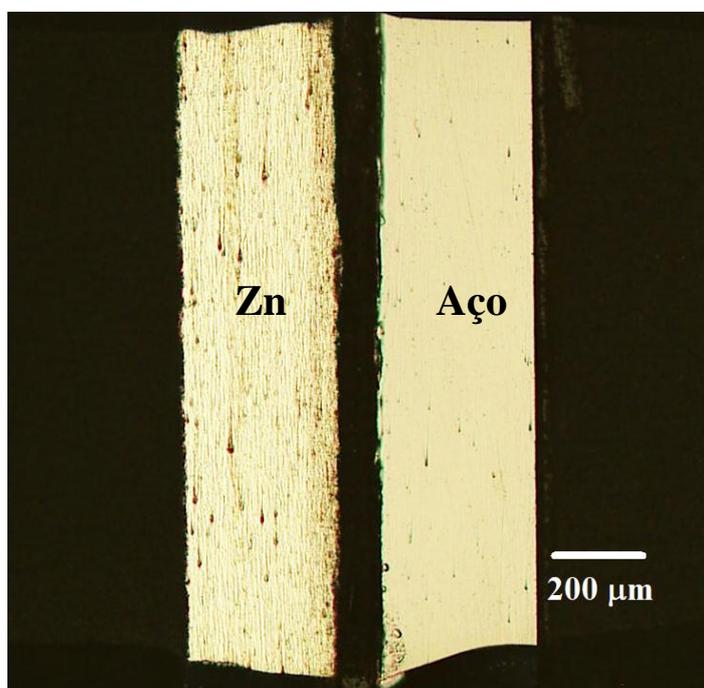
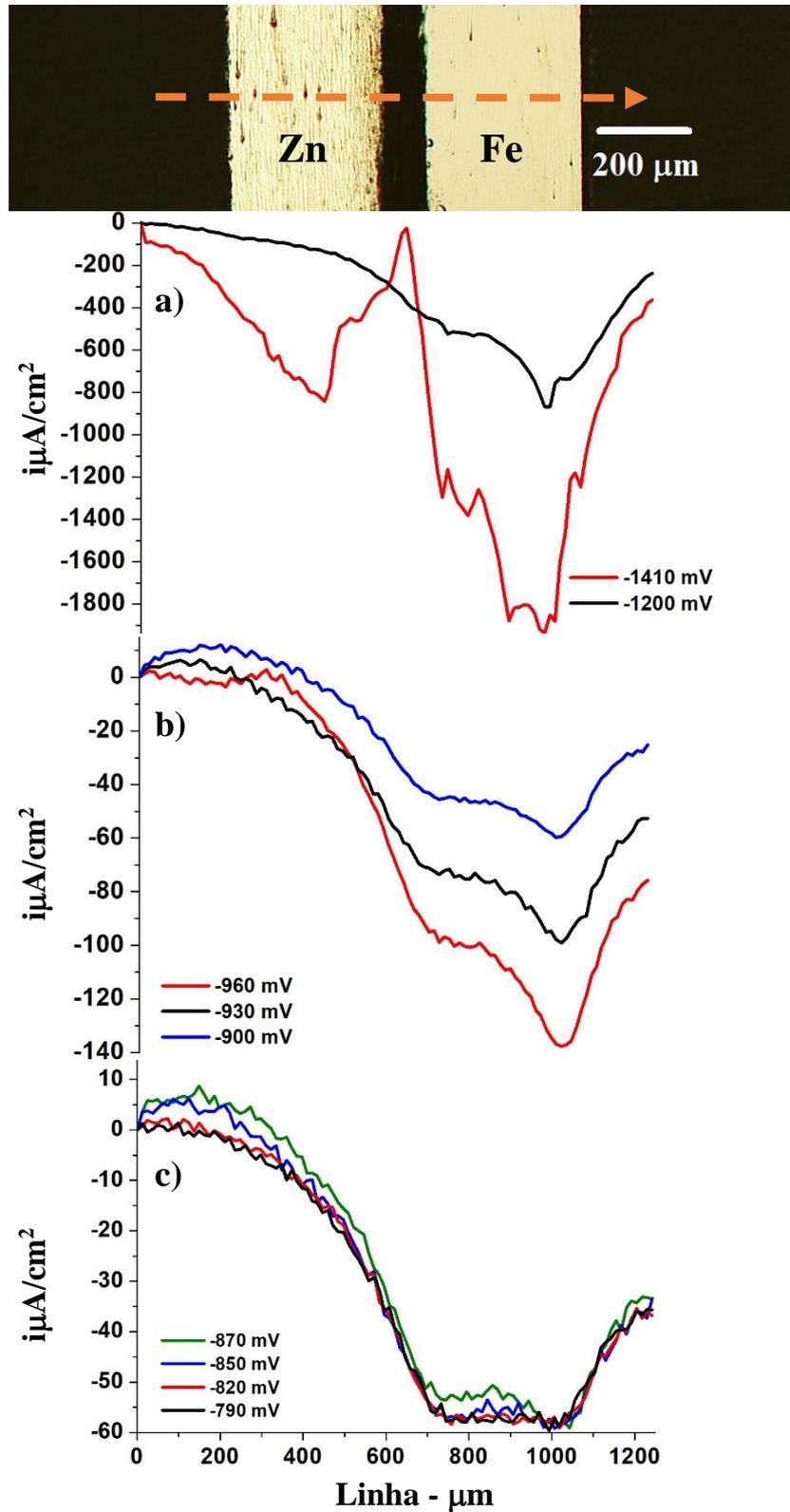


Figura 37: Imagem janela de medida em seção transversal do Zn Puro e Fe (1006) antes do SVET polarizado.

Varreduras de densidade de corrente em linha foram adquiridas na superfície de corte das chapas na direção perpendicular à superfície da folha. Para o par Aço-Zn as varreduras iniciaram em -1410 mV (SHE) em direção anódica até -550 mV (SHE). Após 1 minuto de imersão da amostra, uma sequência de varreduras de i -

linhas foram adquiridas em intervalos de potencial de 30 mV. Os perfis de densidade de corrente em linha são apresentados na figura 38 a-e.



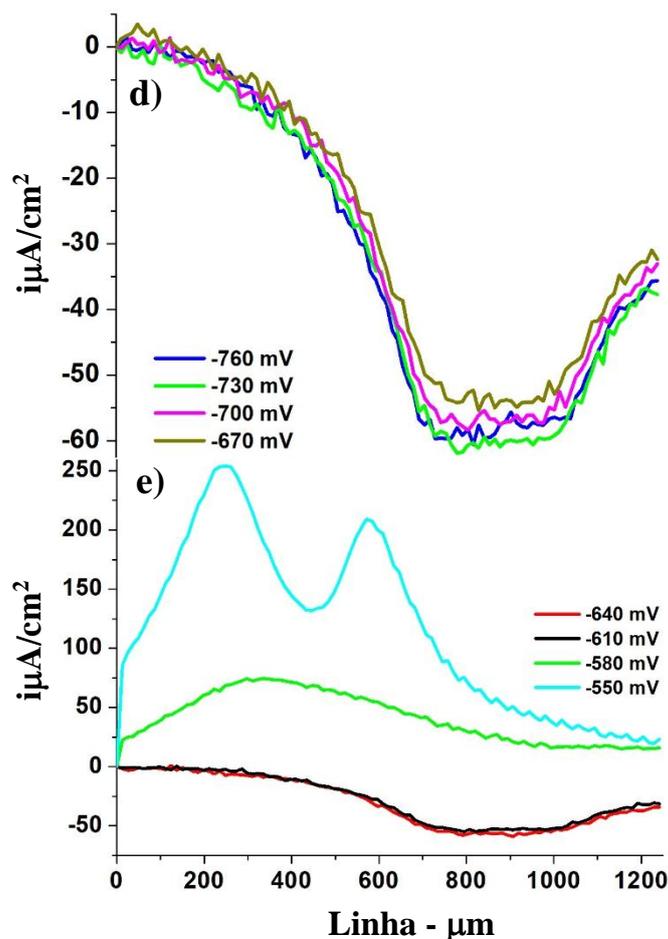


Figura 38 a-e: Perfis de densidade de corrente em linha do par Aço/Zn - SVET polarizado.

Analisando os perfis de densidade de corrente percebe-se a presença de 3 zonas durante a janela de potencial percorrida: a do Zn, levemente anódica, uma zona de transição entre o Zn e o Aço e uma zona catódica para o Aço. O potencial inicialmente aplicado para o par Aço-Zn foi de -1410 mV (SHE). Nesse potencial inicial catódico houve a ocorrência de alguma liberação de H₂. Inicialmente, os perfis de *i* são bastante simétricos em torno do meio das amostras de Aço e Zn. Ambos os materiais apresentam apenas correntes catódicas em -1410 mV, sendo mais intensas para o Aço. Devido a liberação de H₂ inicial foi realizado um salto de mais de 30 mV até o próximo potencial. Em -1200 mV, se pode observar que as correntes do Zn já estão próximas ao zero e as do Aço menos catódicas em relação ao potencial anterior. A simetria das linhas de corrente na região central da amostra são mantidas para o

Aço, não sendo mais evidentes para o Zn. Em -960 mV, pequenas correntes anódicas são observadas, mostrando alguma dissolução inicial do Zn.

O Aço e o Zn quando conectados eletricamente em solução de NaCl 0,01 M formam um par galvânico, sendo o Zn consumido por meio da oxidação protegendo assim o Fe, que funciona como um cátodo e onde o oxigênio dissolvido em solução se reduz com a produção de OH⁻. Nos potenciais seguintes de - 930 mV e -900 mV, ainda pode-se observar a simetria das correntes catódicas do Fe na região central da amostra, com uma diferença de densidade de corrente de aproximadamente 30 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$ entre os potenciais. Para o potencial de -930 mV observa-se uma corrente catódica em torno de -90 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$ enquanto que para o potencial de -900 mV a corrente catódica observada foi de -60 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$ sendo a corrente anódica mais intensa no Zn. Observa-se que para potenciais catódicos entre -1410 a -900 mV (Fig. 38 a-b) a corrente catódica diminui rapidamente com o potencial, diferente do que relatam Ogle *et.al.* [4]. Isso ocorre possivelmente pela diferença de tamanho das amostras medidas. Nas varreduras de Ogle *et.al.* o Zn possuía uma espessura de 10 μm enquanto o aço 870 μm . Nas medidas realizadas neste trabalho, ambas as espessuras (aço e Zn) eram semelhantes (aproximadamente 340 μm). A partir do potencial de -870 mV, essa corrente catódica do Fe se estabiliza em torno de -60 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$ na região central da amostra, com mínima variação até o potencial de -670 mV. Então, a densidade de corrente varia em torno de $\pm 4 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ nessa janela de potenciais. Em -640 mV a reação catódica do Fe volta a reduzir, em menor escala que anteriormente, para aproximadamente -50 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$, mantendo alguma simetria. Diferentemente do ocorrido para a reação catódica, a reação anódica aparentemente não sofre influência do potencial aplicado entre -1200 mV a -610 mV. Somente em -580 mV (fig. 38 e) a corrente anódica fica intensa para o Zn, passando de 5 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$ para aproximadamente 50 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$. As correntes anódicas também são medidas por SVET na superfície de aço. Isso não significa que o substrato de aço esteja sendo dissolvido. À medida que o microelétrodo vibra a uma distância de 50 μm da superfície da amostra, existe um efeito de amplificação das correntes como "aparentemente" correntes anódicas. As correntes anódicas do Zn como são muito intensas, se

espalham para além do limite de suas bordas. Esse efeito fica muito mais evidente no potencial de -550 mV. Se pode observar o efeito da dissolução localizada para o Zn nas suas bordas enquanto que o aço (1006) aparentemente apresenta correntes anódicas, o que não indica uma dissolução do metal.

A partir dos perfis de densidade de corrente em linha da figura 38 a-e obtidos para o par aço/Zn, calculou-se a integral da corrente ao longo dos aproximados 1250 μm percorridos durante a medida. Para este caso também foram feitas extrapolações das curvas de densidade de corrente conforme a sua tendência de ida ao zero como forma de diminuição do erro. Para obtenção em separado da corrente média de cada material, dividiu-se a medida ao meio para então obter a integral da densidade de corrente. Após, como anteriormente realizado para os materiais individuais, dividiu-se a integral pela espessura do respectivo material. A soma da corrente média também foi obtida para o Aço-Zn conforme ilustra a figura 39. Pode-se observar no gráfico que a corrente média obtida no SVET para o aço, quando polarizado em conjunto com o Zn, apresenta correntes mais negativas (catódicas) que o zinco. O zinco aparentemente se consome preferencialmente ao aço.

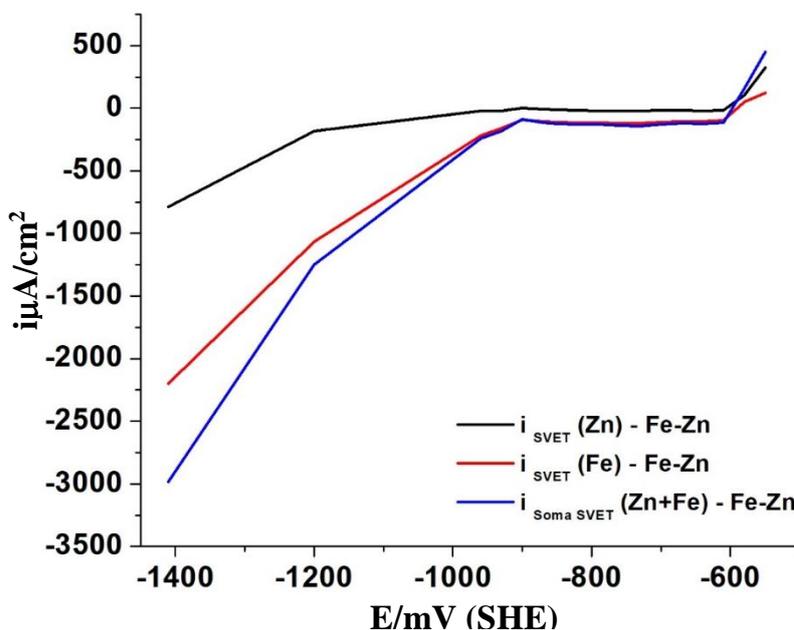


Figura 39: Corrente média do Zn, aço e corrente soma para o par aço-Zn.

Para o par aço/Zn, transientes de corrente foram adquiridos durante um intervalo de aproximadamente 100 segundos de varredura. A figura 40 a-d mostra os

valores de corrente variando durante o intervalo de tempo que separa cada potencial enquanto a varredura está ocorrendo. Se observa nos transientes de corrente que a partir do potencial de -610 mV há um aumento considerável na corrente global medida no potenciostato. Essa corrente aumenta ainda mais nos próximos potenciais. Em -580 mV e -550 mV, a corrente sobe rapidamente com o tempo de polarização, apresentando valores anódicos, possivelmente devido a dissolução de algum material. Comparando com os perfis medidos no SVET, se pode associar esse aumento de corrente a dissolução preferencial do Zn de forma local. Nos perfis do SVET as maiores correntes estão localizadas nas bordas do Zn. Segundo a literatura, em meio cloreto o Zn sofre corrosão por pites [43].

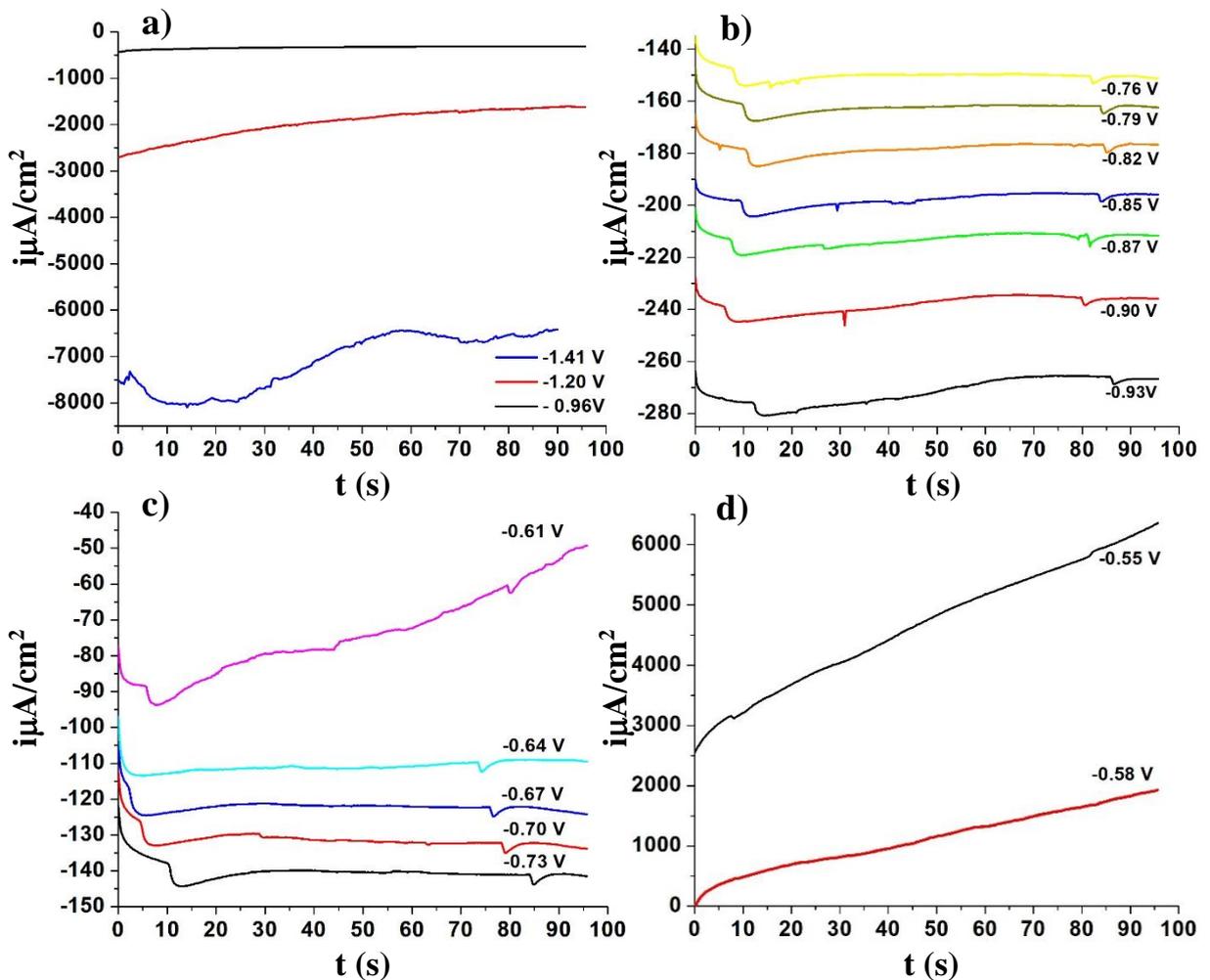


Figura 40 a-d: Transientes de corrente para os potenciais aplicados – Par aço/Zn

A resposta da corrente global ao longo dos potenciais aplicados é apresentada na figura 41. A partir dos transientes de corrente da figura 40 a-d é possível obter de maneira indireta uma curva $i \times E$ de toda a superfície medida (aço e Zn conectados). Para o caso do par foram escolhidos 5 tempos: 20s, 40 s, 60 s, 80 s e 95 segundos. Se pode observar o potencial de pite para o par no valor de aproximadamente -620 mV.

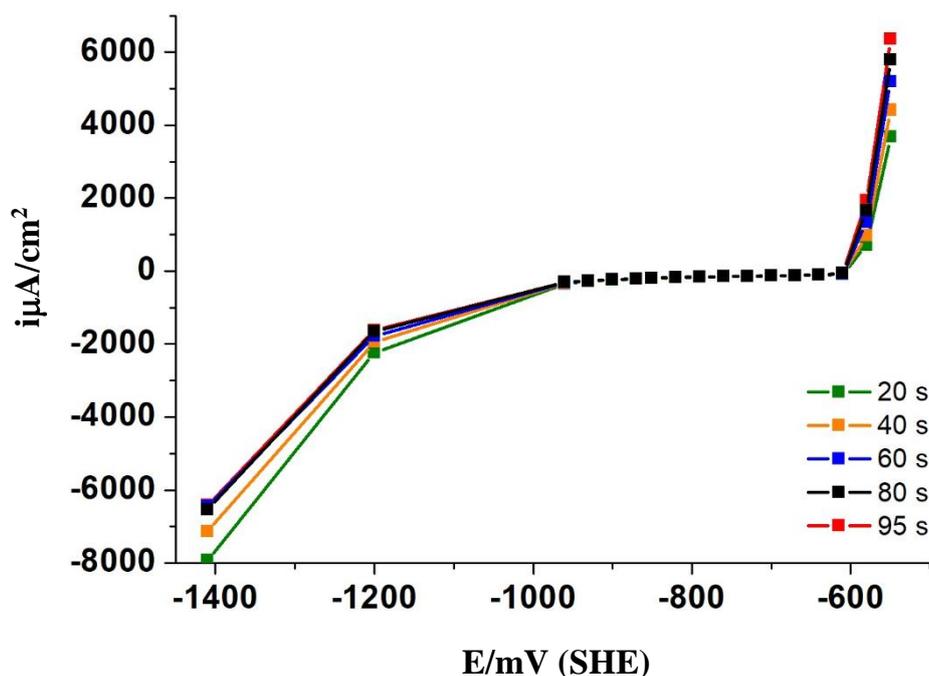


Figura 41: Voltamograma global $i \times E$ de toda a superfície do par aço/Zn.

Avaliou-se quanto de corrente flui no eletrodo do SVET com a progressiva polarização em comparação com a corrente global de toda a superfície para o par aço/Zn. Para isso, dividiu-se a corrente soma média do Zn e aço 1006 conectados eletricamente pela corrente global de toda a superfície exposta em solução de ambos os materiais para obtenção do coeficiente de coleção ($k = i_{SVET} / i_{GLOBAL}$). A figura 42 mostra que quanto maior a corrente catódica global no par, menor o coeficiente de coleção encontrado. Nesse caso o coeficiente de coleção passou de 1, indicando que em correntes medidas no SVET são maiores que as globais, do potenciostato. Para o caso do par houve a corrosão localizada do Zn com correntes medidas no SVET de aproximadamente $250 \mu A / cm^2$.

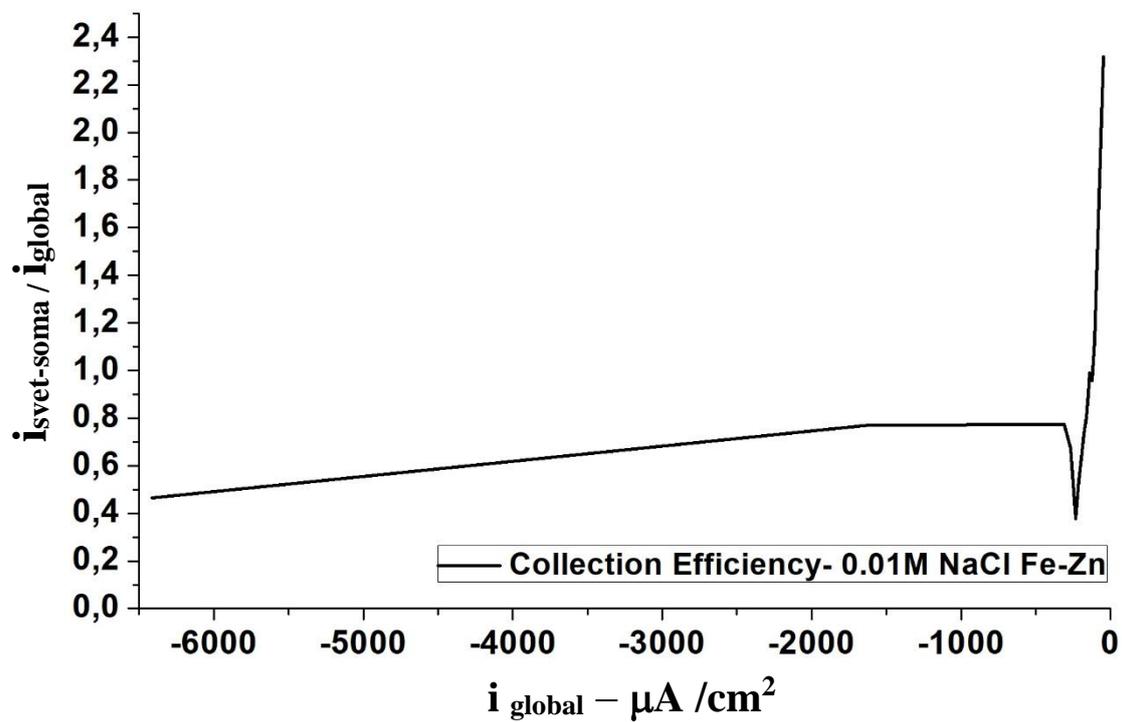


Figura 42: Eficiência de coleção para o par Fe/Zn– 0,01M NaCl.

4.4 Caracterização do Aço CA-15 e soldas ER410NiMo-MIG309

A superfície do aço CA-15 foi atacada com reagente de Marble durante seis segundos para obtenção de imagens em MEV, em modo de imagem de elétrons secundários, para caracterização da microestrutura. As imagens foram adquiridas em seção transversal, perpendicular a direção de extração de calor durante a solidificação, confirmando a estrutura dendrítica bruta de fusão esperada para um aço fundido. As dendritas austeníticas transformadas em martensita tem um diâmetro de aproximadamente 200 μm separadas por áreas de pequenas e alongadas ferritas nos seus espaços interdendríticos, sendo uma microestrutura apropriada para a resolução da técnica do SVET. Na figura 43b pode-se ver a presença evidente de carbonetos no contorno da ferrita resultado da difusão do Cr presente para o centro da ferrita [96]. A ferrita delta solubiliza em alta temperatura uma quantidade maior de carbono do que a ferrita α , ocorrendo a precipitação de carbonetos em seu contorno de grão. Esses carbonetos podem ser sítios preferenciais para nucleação de trincas ou pites [97]. Se a temperatura diminui, diminui a solubilidade [98].

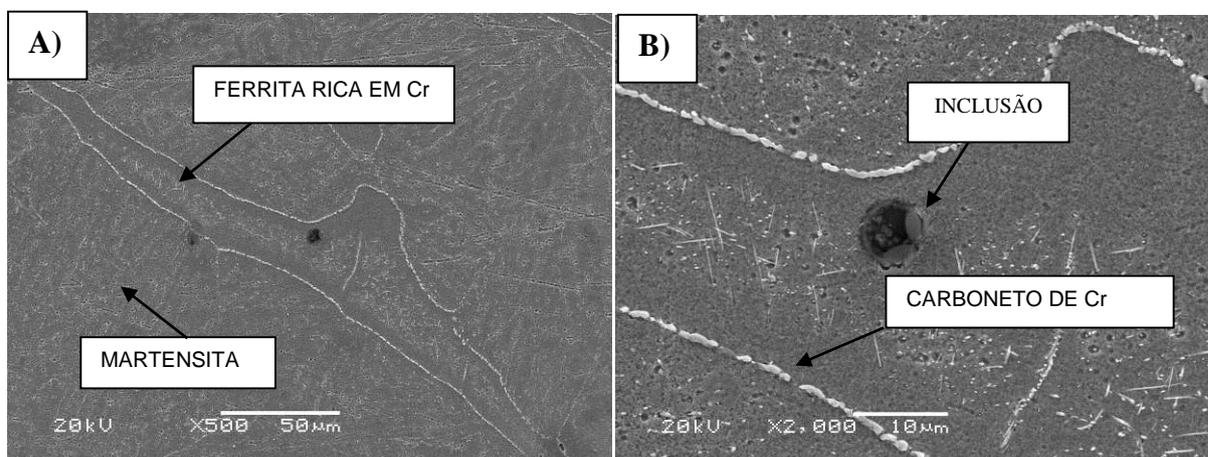


Figura 43: A) MEV do aço CA-15 – martensita e ferrita - 500 x - Marble 6s e B) MEV do aço CA-15 – Carbonetos e inclusão - 2000 x - Marble 6s.

A martensita em ripas observadas em na figura 44a em microscópio ótico dentro da austenita anterior é uma estrutura típica de uma martensita de baixo teor de carbono e alta temperatura. O processo de solidificação do aço CA-15 para obtenção da microestrutura começa com a solidificação primária de ferrita delta durante o crescimento da dendrita. Ocorre um zoneamento (segregação) de Cr e C para a

periferia dessas dendritas e para espaços interdendríticos. Esse líquido interdendrítico é rico em Cr e C, assim como a borda da ferrita. Dentro da ferrita, com a sequência do resfriamento, ocorre a transformação para austenita – γ . A periferia da ferrita delta permanece na microestrutura com a precipitação de carbonetos em seu contorno. A austenita transformada, com o resfriamento subsequente, transforma-se em martensita – α' . A presença da ferrita delta no aço fundido CA-15 pode diminuir a resistência à corrosão por pites. Ela é uma fase rica em cromo e outros estabilizadores da ferrita.

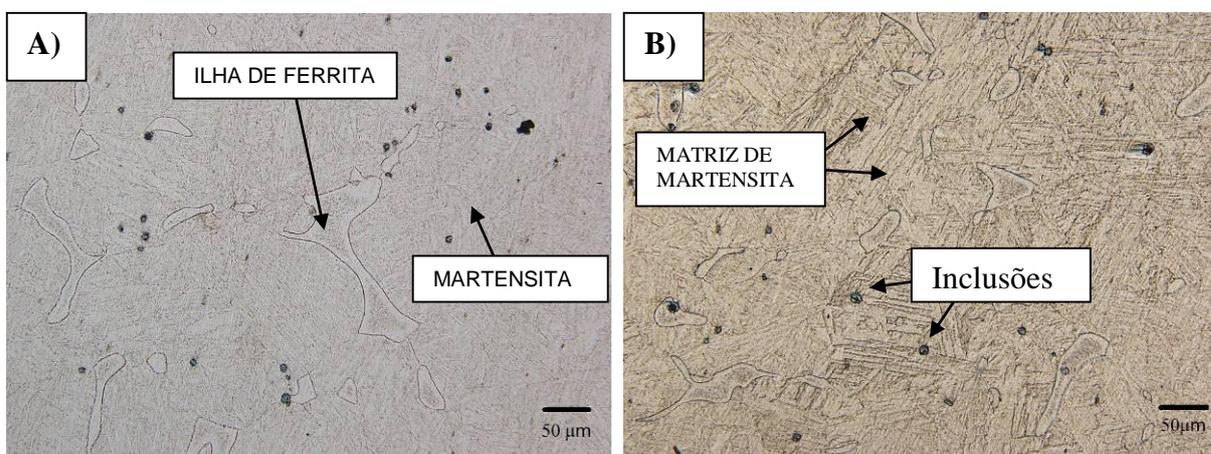


Figura 44: Imagem em MO do aço CA-15. A) 200x Marble 3s e B) 200x Marble 6s.

Utilizando o software de imagem Image J® foi possível avaliar a volume de ferrita presente na microestrutura do aço. O volume de fase ferrita encontrado no aço CA-15 foi de 7%, sendo o restante martensita em ripa, como mostra a figura 45b. Essa ferrita encontrada na microestrutura pode ser explicada pela segregação do Cr nos espaços interdendríticos. A fração de 7% de ferrita obtida no aço foi comparada com a fração volumétrica de ferrita esperada segundo o diagrama de Schoefer, utilizado para determinar a fração volumétrica de ferrita em aços fundidos. Para isso, calculou-se a fração de $[Cr]_{eq}/[Ni]_{eq}$ para o aço CA-15 (410) utilizando as fórmulas ilustradas na figura 46. O valor encontrado para a razão $[Cr]_{eq}/[Ni]_{eq}$ do aço CA-15 (410) foi de 1,03. Então, a fração de ferrita de 7% encontrada pela análise de imagem ficou próxima ao limite do valor esperado segundo o digrama de Shoefer, que é de $4,5 \pm 2,8$ %. Este resultado é uma forte indicação de que a grande espessura das pás de turbina fundida

sofre uma não usual segregação de Cr e provavelmente, de outros elementos também.

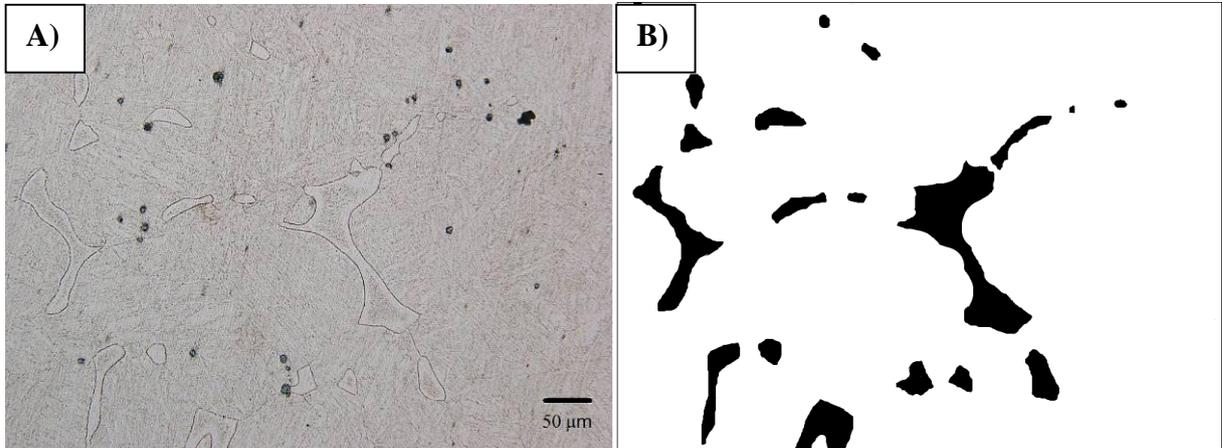


Figura 45: Imagem MO do aço CA-15 – 200x. B) Ferrita evidente em alto contraste.

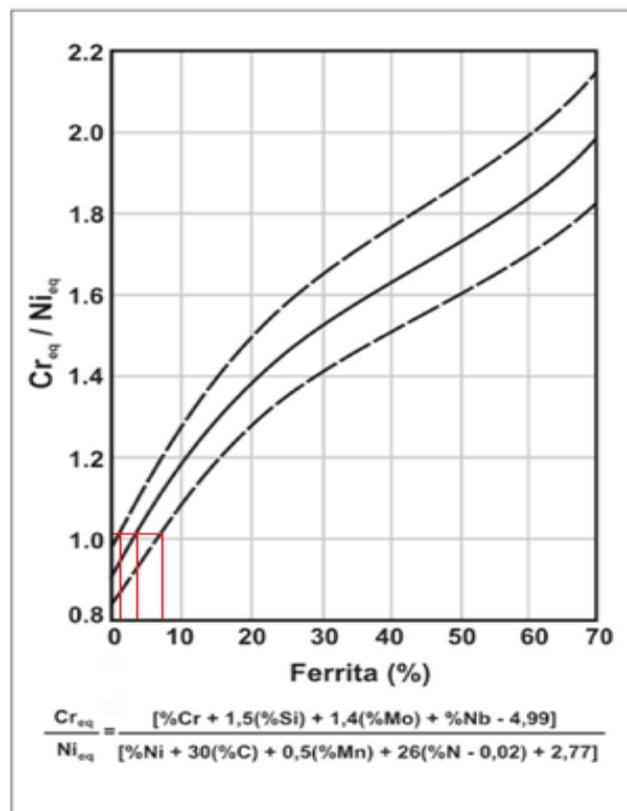


Figura 46: Diagrama de Schoefer para previsão da fração de ferrita delta em aços fundidos [Adaptado de 66].

A superfície das soldas ER410NiMo e MIG 309 foram atacadas com reagente de Marble durante 6 segundos para obtenção de imagens em MO para caracterização da microestrutura. A microestrutura prevista do metal de adição ER410NiMo é composta principalmente de martensita podendo ter a presença de pequenas quantidades de ferrita e austenita retida (figura 47b). Esse eletrodo foi desenvolvido especialmente para soldagem de materiais fundidos tais como: CA-15, CA-6NM e 405. Seu depósito é resistente à corrosão e cavitação em água doce ou salgada até 450° C. A sua composição contém menos cromo e mais níquel para eliminar ao máximo a ferrita da microestrutura, pois ela tem efeito prejudicial nas propriedades mecânicas. O tratamento térmico final após a soldagem não deve exceder a temperatura de 620°C. [99] A figura 47a mostra a região da ZTA próxima à linha de fusão com grãos mais grosseiros, possivelmente devido a um maior aquecimento dessa região e posterior resfriamento do primeiro passe de solda. Após essa região de crescimento dos grãos, observa-se uma região com grãos mais refinados.

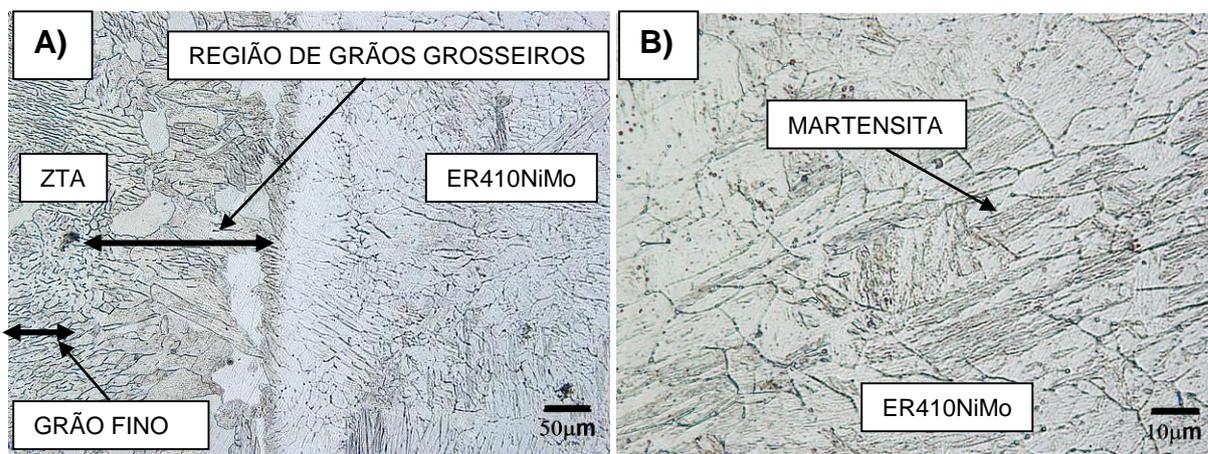


Figura 47 a-b: Imagem em MO A) ZTA, linha de fusão e metal de adição ER 410NiMo – 200x e B) Metal de adição ER 410NiMo – 1000 x.

Para a solda MIG 309, a estrutura é composta de austenita e veios de ferrita figura 48b. A linha de fusão também apresentou ferritas maiores que o metal base (figura 48a). Em aços inoxidáveis austeníticos a presença suficiente de níquel acarreta quantidades insignificantes de ferrita delta. Alguma quantidade de ferrita delta é intencionalmente retida em metais soldados e fundidos como forma de evitar defeitos como a fratura à quente. [66] A figura 48b mostra o típico crescimento dendrítico.

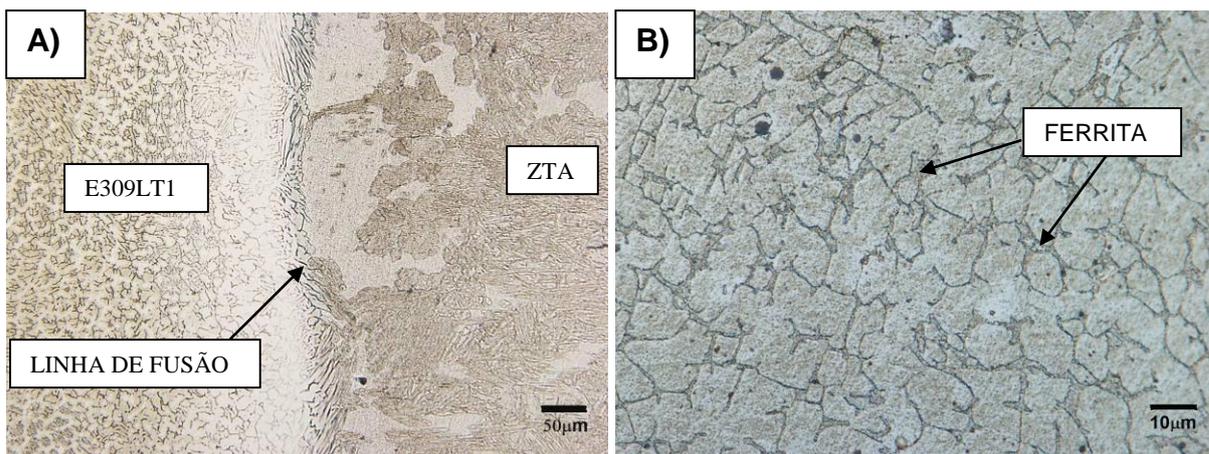


Figura 48 a-b: Imagem em MO A) Metal de adição E309LT1, linha de fusão e ZTA – 200 x e B) Metal de adição E309LT1 – 1000 x

Para entender melhor o comportamento de cada fase presente no aço, um perfil de composição foi medido do centro da ferrita em direção a martensita. A composição foi medida após a etapa descrita na figura 17 c, descrito em materiais e métodos. A figura 49 mostra a delimitação do contorno da ferrita. Foi possível delinear a ferrita após a marcação por meio das indentações em seu centro após o ataque de Marble. Assim, a área exata para medida do EDS do centro da ferrita indo em direção a martensita ficava evidente. A medida em EDS foi realizada de forma pontual alcançando aproximadamente 70/75 µm de comprimento.

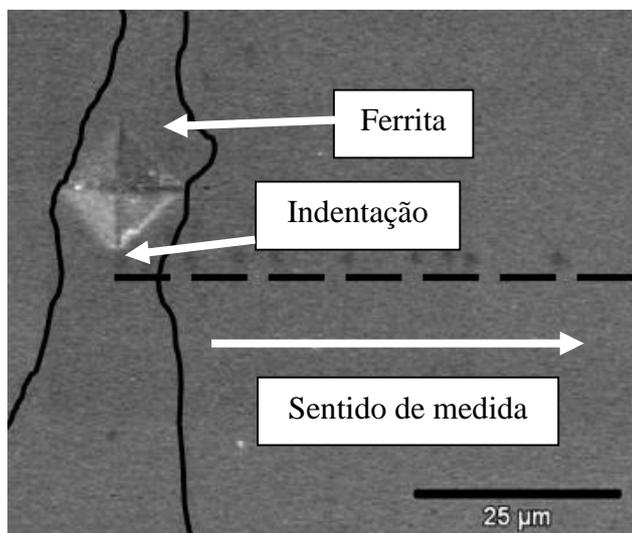


Figura 49: Indentação no centro da ferrita – local de medida EDS para aço CA-15

Foi possível então traçar o perfil de composição do cromo, níquel, silício e manganês para a estrutura do aço CA-15, conforme mostra a figura 50 a-d abaixo. A

linha em azul demonstra a média das composições subtraindo os picos, devido a complexa composição do aço CA-15 fundido.

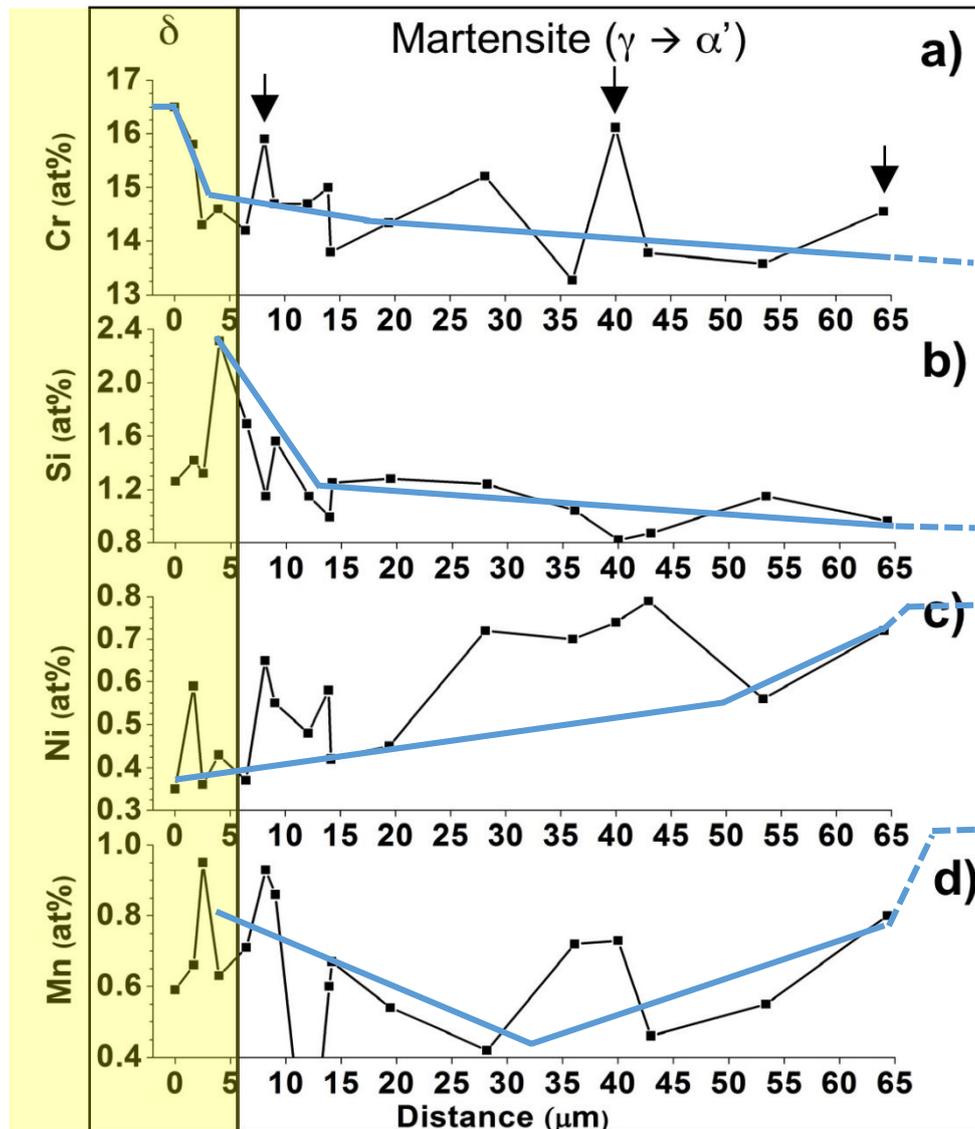


Figura 50 a-d: Perfis composição de cromo, níquel, silício e manganês com início no centro da ferrita em direção a martensita.

As setas presentes na figura 50a indicam óxidos de silício e ou carbonetos de cromo acumulados no limite da ferrita/austenita anterior e também dentro da austenita anterior, que após a formação são então rejeitados ao líquido. A distribuição elementar nesse aço é complexa, mas a tendência é clara. Há enriquecimento de silício e cromo dentro da ferrita e na interface, enquanto o manganês e o níquel, que são estabilizadores gama, concentram-se na martensita.

Micro análises químicas por MEV/EDS para o metal base CA-15 (410), solda ER410NiMo e MIG 309LT1 também foram realizadas e são mostradas na tabela 6.

Tabela 6: Composição química do aço CA-15, ER410NiMo e MIG309. (% em peso).

Material	Composição Química					
CA-15 (410)	Cr	Ni	Si	Mo	Mn	Fe
	13,00	1,10	0,50	0,20	0,80	Bal
Material	Composição Química					
ER410NiMo	Cr	Ni	Si	Mo	Mn	Fe
	12,80	4,50	0,35	0,45	0,70	Bal.
ZF interface	13,40	2,15	0,50	0,20	0,65	Bal.
ZTA interface	13,50	1,00	0,50	0,25	0,50	Bal.
Material	Composição Química					
E309LT1	Cr	Ni	Si	Mo	Mn	Fe
	22,40	13,30	0,80	0,10	1,30	Bal.
ZF interface	22,20	10,70	0,65	0,05	1	Bal.
ZTA interface	13,90	0,90	0,60	-	0,80	Bal.

4.5 Voltametria cíclica aço CA-15 e Soldas

A figura 51 mostra a voltametria cíclica medida com 1 mV/s do aço CA-15 soldado com metal de adição ER410NiMo. As escalas dos voltamogramas foram escolhidas no sentido de privilegiar a determinação do potencial de pite e de repassivação dos diversos sistemas, pois esse tipo de corrosão seria muito agressivo a integridade do material das turbinas. Para análise desse comportamento foram escolhidas diferentes regiões do metal base e metal de adição. As regiões selecionadas são: (1) metal base - MB, (2) zona termicamente afetada pelo calor (ZTA interface), (3) metal de adição próximo a linha de fusão (zona fundida interface) e (4) metal de adição, a aproximadamente 8mm da linha de fusão.

Por meio do voltamograma pode-se observar que a região (2) ZTA é a região mais susceptível à corrosão. O seu potencial de pite é de aproximadamente 420 mV (SHE), o potencial de repassivação de aproximadamente -210 mV. A análise em MEV/EDS mostrou uma composição química semelhante à do metal base CA-15 (410) com 13,5% Cr, 1,00% Ni, 0,50% Si, 0,25% Mo e 0,50% Mn (tab. 6). Conclui-se que o comportamento eletroquímico inferior ao das demais regiões é devido a

mudanças na microestrutura da região, que é afetada pela alta temperatura gerada no processo de soldagem. Essa elevada temperatura com um rápido resfriamento forma martensita dura e frágil mais sensível à corrosão. Pode-se observar que ao nuclear o pite nessa região, i cresce com E com duas inclinações diferentes. Pode-se sugerir o processo de pite em 2 fases distintas. Sugere-se que a martensita está sofrendo pite primeiramente devido a sua fragilização pela temperatura (zona mais tensionada) e logo depois, a ferrita.

Para a região (1) Metal base - MB, o potencial de pite é muito próximo ao da ZTA. O valor encontrado foi de 470 mV (SHE). O valor do potencial de repassivação medido é menos negativo do que o da ZTA. O potencial de repassivação encontrado foi de -125 mV.

Para a região (3) Zona fundida interface, a susceptibilidade à corrosão foi menor que no metal base e ZTA. O potencial de pite se localizou em um valor mais positivo (nobre) no voltamograma. O potencial encontrado foi de aproximadamente 620 mV (SHE), com um potencial de repassivação de 195 mV, tendo então, uma maior capacidade de repassivação em comparação com o metal base e a ZTA. Conclui-se que a maior resistência à corrosão por pites dessa região em comparação com o metal base e a ZTA pode ser atribuído à % de Cr, Ni e Mo nessa região. A composição química mostrou 13,40% Cr e 2,15 % Ni (tabela 6). Esses elementos em maiores quantidades aumentam o potencial de pite.

A maior resistência à corrosão foi observada na região (4) Metal de adição, observando um valor de potencial de pite de 1,2 V. O valor do potencial de pite observado no voltamograma foi de 655 mV (SHE) e um potencial de repassivação de 212 mV. Conclui-se que a maior resistência à corrosão por pites é devido à composição química dessa região que contém mais níquel e molibdênio. O eletrodo ER410NiMo utilizado para a solda contém 4,5% Ni e 0,45% Mo (tab. 6). O molibdênio proporciona a característica de resistência à corrosão por pite para o aço em solução contendo cloreto. Além disso, ele amplia o intervalo do potencial passivo e reduz a taxa de corrosão (densidade de corrente). O níquel aumenta o potencial de pite e

diminui a corrente de passivação (i_{pass}). Comparando a composição das regiões (3) e (4), conclui-se que o Ni e o Mo são fundamentais para uma resistência à corrosão por pites maior. A região do metal de adição contém 2,5% a mais de Ni e 0,20% a mais de Mo que a zona fundida interface.

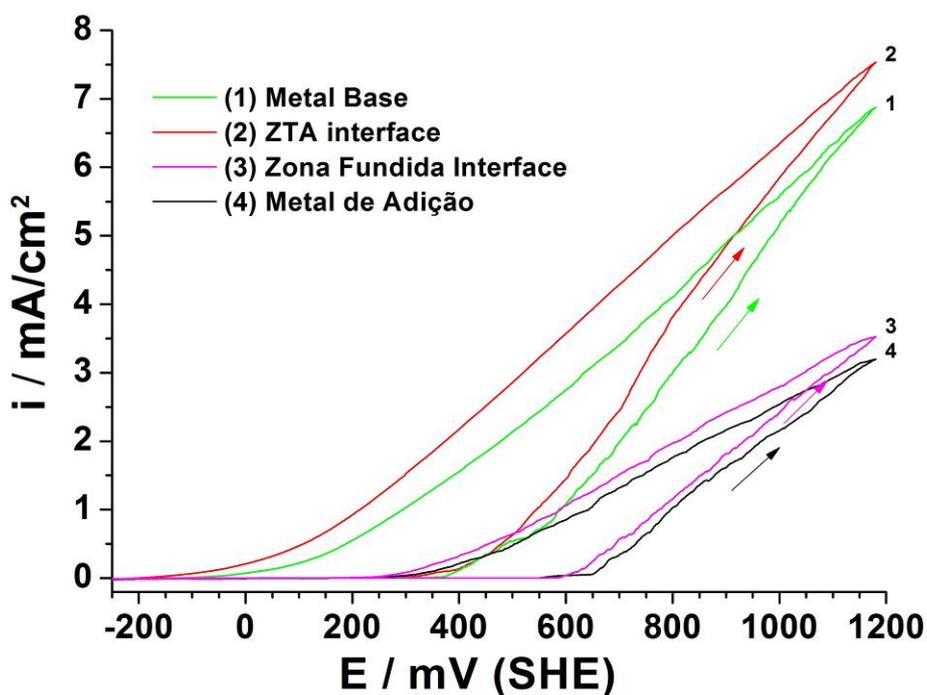


Figura 51: Voltamograma do metal base CA-15 soldado com ER410NiMo em 0,01 M NaCl, T = 25°C.

Para o corpo de prova soldado com o processo MIG 309, pode-se observar no voltamograma da figura 52 o comportamento eletroquímico das 4 regiões citadas anteriormente.

Ao retirar o corpo de prova para análise do potencial de pite foi observado um grande número de defeitos no metal base, possivelmente porosidades oriundas do processo de fundição da pá. Dessa forma, ocorreram diversas heterogeneidades nos valores de potencial de pite para essa região. Essa diferença pode ser observada no voltamograma da figura 52.

Na solda MIG309, o potencial de pite da ZTA também mostrou-se próximo ao do MB, ou até mesmo superior em alguns casos. Esse resultado possivelmente está diretamente relacionado com os defeitos encontrados nas amostras soldadas com processo MIG. O potencial de pite da região da ZTA é de 460 mV(SHE) com um potencial de repassivação de 41 mV. Os resultados da análise química em MEV/EDS mostraram 13,9% Cr, 0,90% Ni, 0,60% Si e 0,80 Mn (tab.6).

Para a região (1) metal base, houve uma heterogeneidade dos valores de pite encontrado, não sendo totalmente reprodutível. Então, duas varreduras são mostradas na figura 52 para o MB. Na primeira (1a), o potencial de pite foi de 420 mV e o potencial de repassivação de 5 mV. A i máxima encontrada foi de 4,4 mA/cm² a 1,2 V. Na segunda varredura (1b), o potencial de pite encontrado foi de 370 mV e o potencial de repassivação de 11 mV. Conclui-se que a dispersão dos valores de potencial de pite da região do metal base e ZTA ocorreram devido aos defeitos encontrados no material bruto de fusão. Análises anteriores do comportamento mecânico dos materiais também mostraram uma dispersão nos resultados devido aos defeitos de fundição, comum nessa amostra de pá de turbina com grande espessura [101].

Na região (3) o potencial de pite é de aproximadamente 900 mV. A i máxima foi de 0,75 mA/cm² a 1,2 V. Pode-se concluir que a resistência à corrosão superior dessa região, em comparação com o metal base e ZTA é devido a sua composição química com teores de cromo e níquel superiores. A composição química em MEV/EDS mostrou 22,20% Cr, 10,70% Ni, 0,65% Si, 0,05% Mo e 1,00% Mn (tab. 6). O voltamograma da ZTA também apresentou duas inclinações para i crescente ao longo dos potenciais, semelhante às outras regiões já analisadas.

O maior potencial de pite observado foi o da região soldada com metal de adição MIG309. O potencial de pite foi de aproximadamente 1100 mV (SHE), mais positivo que as demais regiões. A i máxima foi a menor encontrada nas três amostras soldadas. A i máxima observada no diagrama foi de 0,2 mA/cm² a 1,425 V. O intervalo de potencial foi aumentado para essa região, pois até 1,2 V não ocorreram pites.

Dessa forma, pode-se concluir que a solda MIG309 teve a melhor resistência à corrosão se comparada à ER410NiMo. Essa melhor resistência à corrosão é atribuída a sua composição química superior em Cr e Ni e também ao processo de soldagem MIG/MAG, que produz cordões de solda de excelente qualidade. A porcentagem em peso de cromo dessa região foi de 22,40% e a de níquel foi de 13,30% (tab. 6). Ocorreu novamente uma tendência na diminuição do cromo e do níquel na direção da linha de fusão.

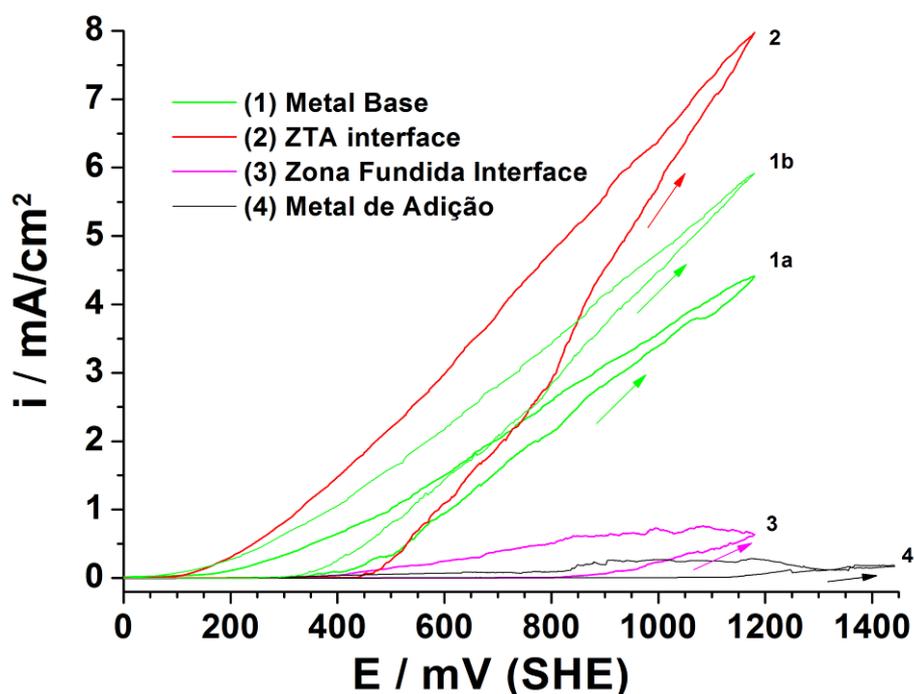


Figura 52: Voltamograma do metal base CA-15 soldado com MIG309 em 0,01 M NaCl, T = 25°C.

4.5 SVET sob Polarização Simultânea – Aço CA-15

Curvas globais potencioestáticas medidas simultaneamente para os experimentos de SVET são mostradas na Figura 53a. Esses potenciais selecionados são próximos aos valores do potencial de pite da amostra medidos a 1 mV/s, aproximadamente 400 mV a 450 mV (SHE). Valores de densidade de corrente para diferentes tempos após cada passo de potencial foram extraídos de *i*-transientes conforme a figura 53a e plotados como voltamogramas quase-estacionários, como mostra a figura 53b. Para o potencial em torno de 450 mV há o início de pites instáveis, mais claramente vistos em 500 e 550 mV, com eventos de pites que podem ser individualmente identificados, com a nucleação e repassivação ocorrendo em 10 segundos. Pite estável na polarização potencioestática é somente observada em 600 mV, aumentando a corrente em vários miliampéres depois de 25 segundos. Esse potencial de pite de 600 mV medido a passos de polarização durante 370 segundo é 150 mV acima do potencial de pite medido a 1 mV/s. No entanto, nesse valor de 450 mV há o início de pites instáveis como visto na figura 53 a.

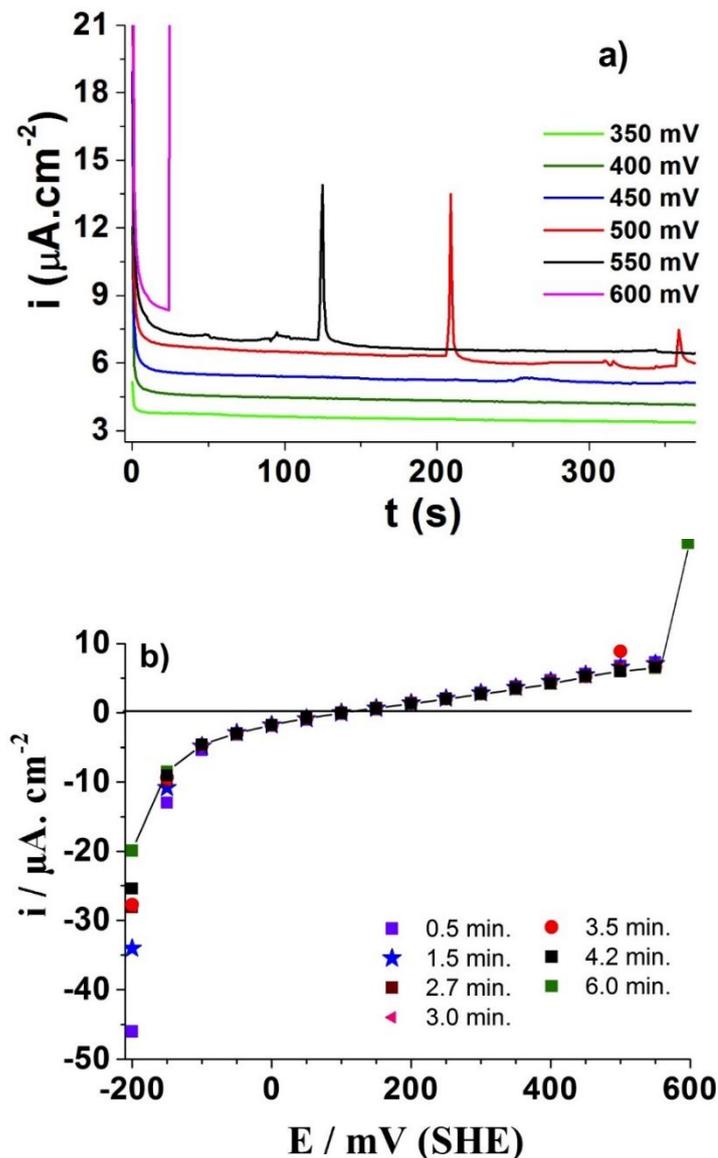
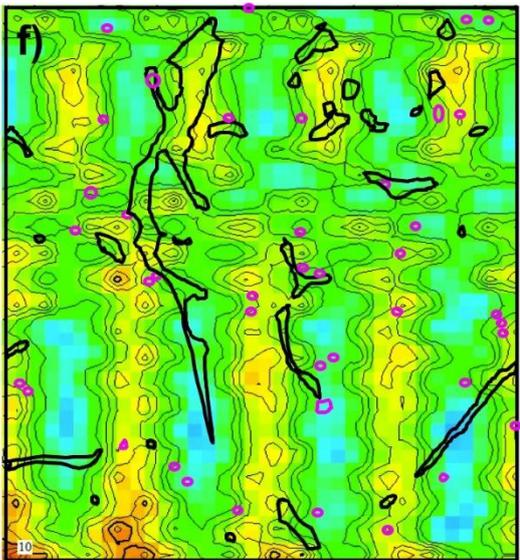
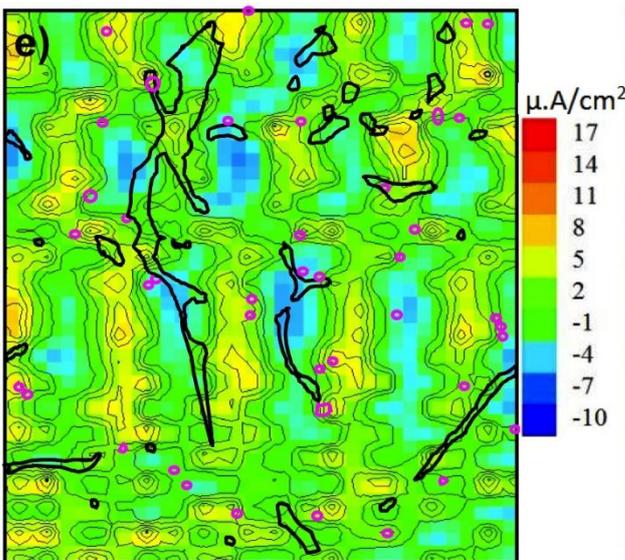
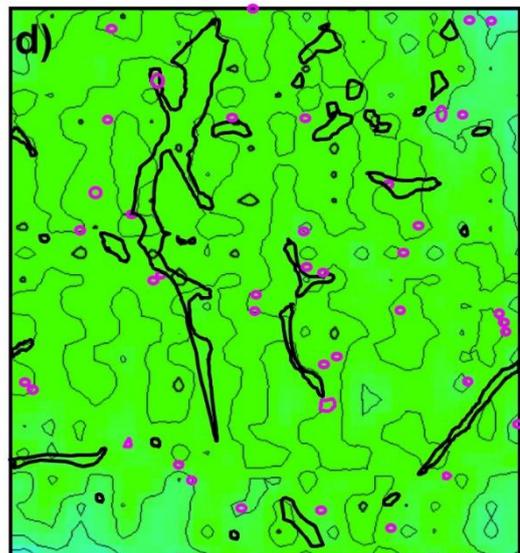
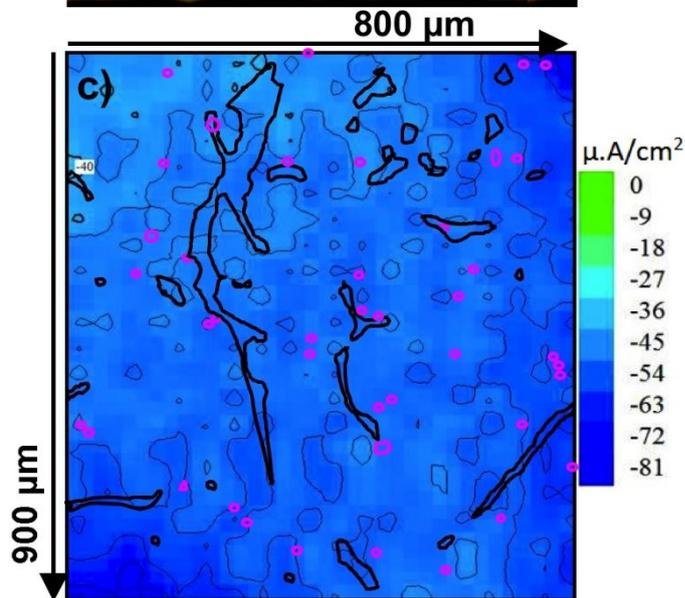
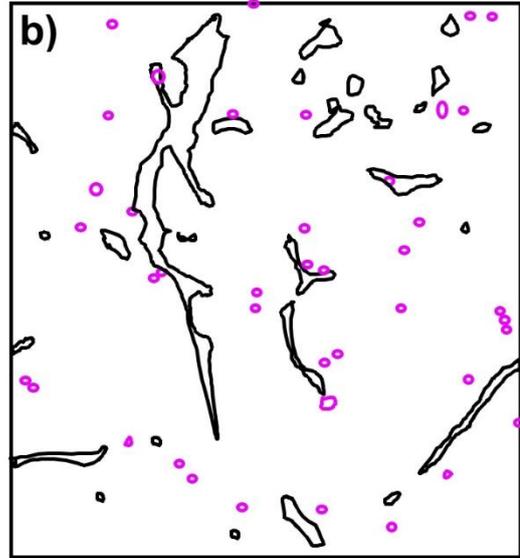
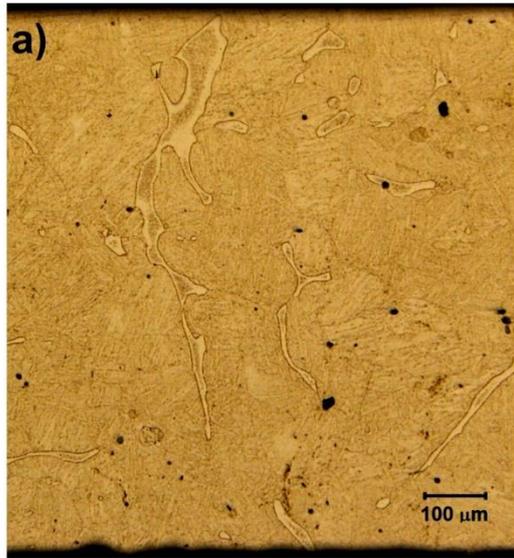


Figura 53: a) Curvas potenciostáticas medidas simultaneamente com o SVET e b) Voltamograma global extraído a partir dos transientes de corrente

A figura 54a mostra a superfície atacada do aço inoxidável martensítico CA-15 antes das medidas de SVET e a figura 54b, a delimitação com linhas pretas dos contornos das correspondentes ferritas, enquanto as inclusões são indicadas pela cor rosa. A figura 54b será sobreposta sobre os mapas de densidade de corrente adquiridos no SVET, figuras 54 c-g, de forma a identificar o comportamento de cada fase nos mapas ao longo da sequência de potenciais.



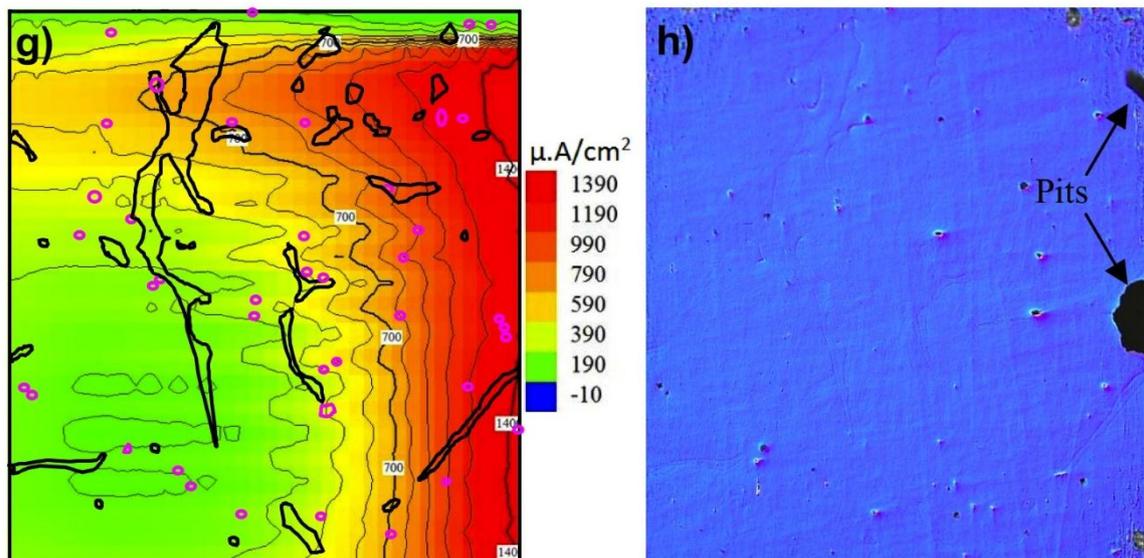


Figura 54: superfície atacada do aço inoxidável martensítico CA-15 antes das medidas de SVET, b) delimitação com linhas pretas dos contornos das correspondentes ferritas, enquanto as inclusões são indicadas pela cor rosa. c-g) mapas de SVET para alguns potenciais aplicados (-200mV, -150 mV, +150 mV, +300 mV e 600 mV respectivamente) h) Superfície após a medida do SVET.

Os mapas foram medidos em passos de 50 mV como já descrito acima, no entanto, apenas os mapas de alguns valores de potenciais aplicados são mostrados na figura 54. A corrente inicial é homogênea catódica, devido a uniforme redução do oxigênio (fig. 54c). Como o potencial é aumentado, a corrente catódica decai a zero em potencial próximo de -150 mV (fig. 54d) e correntes anódicas começam a serem observadas para maiores potenciais aplicados. As regiões com correntes anódicas aparecem primeiro em um potencial de + 150mV (fig. 54e). A densidade de corrente sobre a superfície na ordem de tamanho das dendritas podem ser observadas nas figuras 54 e-f, para potenciais de +150 mV e +300 mV respectivamente. À medida que o E aplicado se aproxima do potencial de pite, em $E = +300$ mV, pites instáveis são formados na fase martensítica de baixo Cromo, conforme indicado por correntes anódicas localizadas não superiores a $14\mu\text{A cm}^{-2}$ na figura 54f. Isto significa que muitos eventos de pites instáveis indicados pelos transientes de corrente da Figura 39a em +450, +500 e +550mV são na verdade todos relacionados a fase da martensita. No potencial de +600 mV pites estáveis com correntes de até $1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ são nucleados em locais que não podem ser resolvidos

por medidas de SVET. No entanto, a partir da imagem de MO da figura 54h adquirida após o experimento, é possível ver que há realmente dois pites, ambos na fase da martensita. Um dos pites ficou próximo ao limite da fase da martensita com a ferrita, onde o conteúdo de Cr é realmente maior, mas está associado a inclusões na martensita.

Foram escolhidas regiões especiais da martensita e da ferrita na superfície de medida para cada E aplicado e valores de densidade de corrente foram extraídos dos mapas de SVET conforme indicado na figura 55.

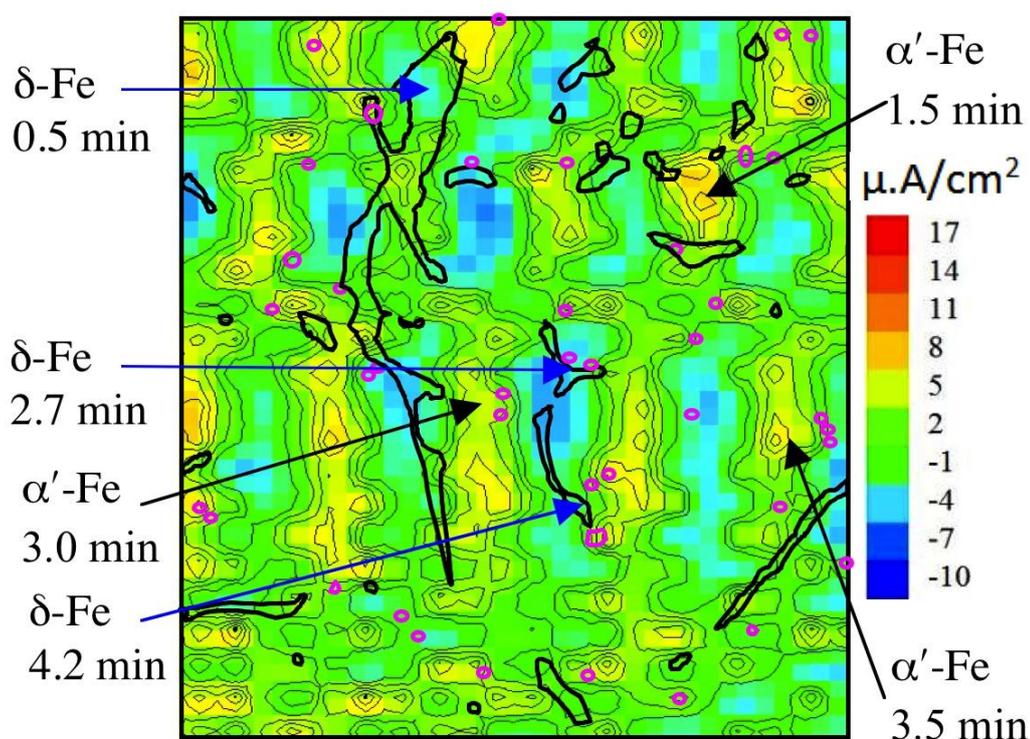


Figura 55: Escolha de regiões especiais da martensita e da ferrita na superfície de medida para cada E aplicado.

Correspondentes voltamogramas potenciostáticos foram plotados para a ferrita e para a martensita conforme a figura 56 a-b. Os transientes de corrente da figuras 53a mostra que os valores de densidade de corrente mudam durante o intervalo de tempo que separa cada etapa de potencial, enquanto a varredura da superfície está ocorrendo. Então, valores de densidade de corrente em diferentes posições são

também adquiridos em diferentes tempos após cada passo de E aplicado e podem ser usados para plotar diagramas potenciostáticos quase estacionários para cada fase, como mostra a figura 56 a-b.

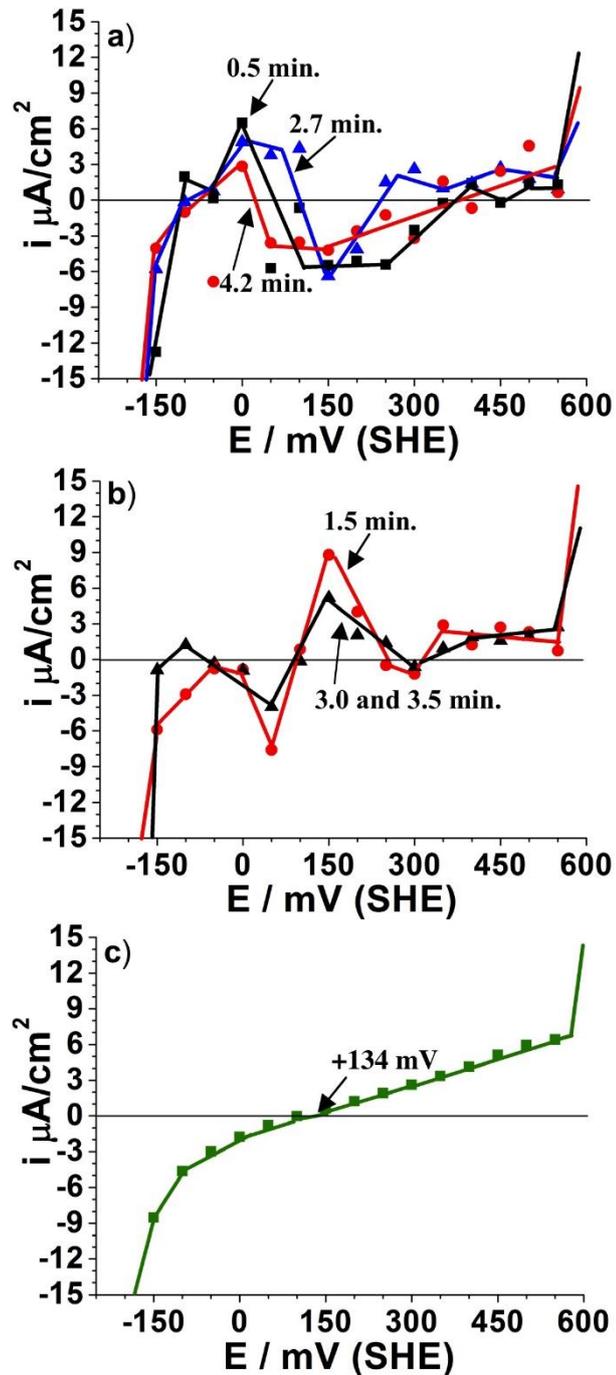


Figura 56 a-c: Voltamogramas potenciostáticos plotados para a) ferrita e b) martensita e c) voltamograma global de toda a superfície.

Os voltamogramas potenciostáticos quase estacionários construídos para cada fase apresentam características que não são visíveis no voltamograma global para toda a superfície (figura 56c). Um pico ativo em cada fase é visível mesmo após 370 segundos de polarização, entretanto o pico de densidade de corrente parece diminuir com o tempo devido à reação simultânea de redução de O₂ (ORR) na mesma fase. Como reportado na literatura, para aços inoxidáveis o alto teor de cromo move o pico ativo para valores de potenciais inferiores [100]. A diferença de teor de cromo determinado entre a fase da martensita e da ferrita é de aproximadamente 3% em peso. De acordo com Engel *et. al.* [100], uma mudança de $\Delta E = 300\text{mV}$ do pico ativo é relatada para uma diferença de composição similar de 4,3% em peso. Conforme mostra a figura 42 a-b, há uma mudança de cerca de 150 mV em direção negativa do pico ativo para uma redução no teor de Cr de 16,5 para 13,5 % em peso, comparando respectivamente os valores da ferrita, rica em cromo e da martensita, pobre em cromo. As incertezas surgiram na metodologia a partir da resolução lateral limitada do SVET, com a espessura do eletrodo de 10 μm e uma amplitude de vibração de 10 μm . A resolução lateral pode ser assumida então como 20 μm . Isso é parcialmente compensado pela estrutura de grão grosseira com uma ordem de grandeza de aproximadamente 200 μm . Pereda *et. al.* [90] também estudaram aços inoxidáveis martensítico soldados contendo pequenas quantidades de ferrita com a técnica da mini célula eletroquímica, mas não conseguiram a resposta de cada fase, pois a microestrutura era fina para a resolução lateral da técnica. Mesmo assim, como a corrente determinada aqui é medida por meio de um eletrodo vibrando a 50 μm da superfície, os sítios anódicos são “amplificados” em seu tamanho à medida que as linhas de corrente se espalham na solução. É previsível que com densidades de corrente globais maiores, a forma de distribuição da linhas de corrente no eletrólito aumenta e a resolução lateral irá diminuir. Isso possivelmente explica a perda da resolução lateral dos mapas de densidade de corrente quando há um aumento de cerca de 10 $\mu\text{A cm}^{-2}$ a 1,5 mA cm^{-2} , quando pites estáveis ocorrem.

4.6 SVET sob Polarização Simultânea – Solda ER410NiMo e MIG 309

Mapas de densidade de corrente foram medidos sob polarização simultânea para os dois tipos de solda utilizados no reparo da corrosão-erosão/cavitação. O comportamento eletroquímico das três regiões distintas do aço CA-15 soldado foi avaliado: do metal base (CA-15), da zona termicamente afetada pelo calor (ZTA) e da metal de adição (ER410NiMo ou 309LT1). Os mapas foram medidos em passos de 50 mV, no entanto, apenas os mapas de alguns valores de potenciais aplicados são mostrados. Observa-se os mapas para a solda de reparo ER410NiMo na figura 57. Os limites de cada região para a medida são definidos anteriormente por ataque químico de Marble, conforme mostrado na figura 18b. Inicialmente em -200 mV (SHE) 0,01M o mapa apresenta apenas correntes catódicas homogeneamente sobre toda a superfície varrida (figura 57a). A medida que os potenciais são avançados em direção positiva ao passo de 50 mV, pode-se perceber que a solda ER410NiMo já apresenta um comportamento catódico, diferente da microestrutura do aço CA-15 e da zona termicamente afetada pelo calor, que já apresentam alguma corrosão em torno de $6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. O mapa em +100 mV (figura 57b) evidencia esse comportamento mais nobre na região da solda e da linha de fusão, concordando com as voltametrias mostradas na figura 51. No potencial de +550 mV (SHE) 0,01M (figura 57c) ocorrem os primeiros pites na região limite entre a ZTA e o metal base. Esse comportamento também foi evidenciado nas voltametrias cíclicas, que apresentaram potenciais de pite muito semelhantes para as duas regiões. Como há proximidade dos potenciais de pite e também constantes defeitos na microestrutura do aço CA-15, não foi possível distinguir qual dessas duas zonas corroeu preferencialmente utilizando um passo de potencial de 50 mV. A solda ER410NiMo somente apresenta corrosão em potencial de +600 mV (SHE) 0,01M. A figura 57d mostra uma zona ativa entre a solda e a fita de delimitação da área de varredura. Possivelmente ocorreu corrosão por fresta nessa região. A figura 57e mostra a superfície após a medida do SVET onde se pode associar os pites da microestrutura com os mapas adquiridos no SVET com polarização simultânea.

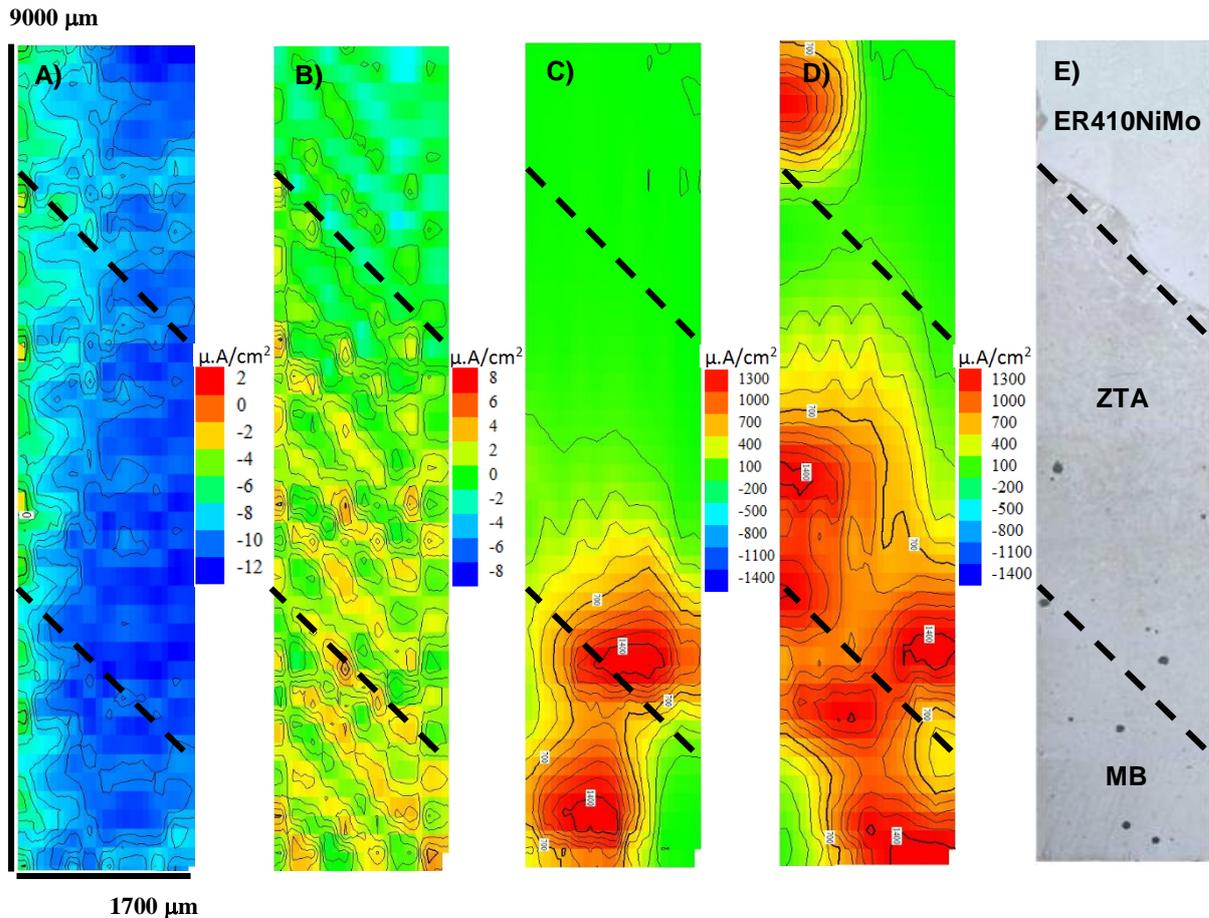


Figura 57: SVET sob polarização simultânea - Aço CA-15 + ER410NiMo A) -200 mV, B) + 100 mV, C) +550 mV, D) +600 mV – (SHE) e E) MO da Microestrutura após SVET.

Para a solda MIG 309 foram medidos mapas de densidade de corrente iniciando em -200 mV (SHE). Como anteriormente para a solda ER410NiMo, em -200 mV apenas correntes catódicas são observadas no mapa de SVET (figura 58a). Ao passo que o potencial avança de 50 em 50 mV em direção positiva, há o surgimento de alguns pontos ativos na ZTA com densidade de corrente na ordem de $6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (figura 58b). Somente no potencial de +600 mV (figura 58 c), ocorrem pites na zona termicamente afetada pelo calor, concordando com a voltametria da figura 52, em que a i máxima para a ZTA foi a maior para esse tipo de solda. Para este caso, foi possível observar por meio dos mapas de SVET polarizado que a ZTA corrói preferencialmente. Pode-se associar os pites iniciados com a imagem após a varredura (figura 58e). Ao passo que o potencial avança de 600 mV para 650 mV, ocorre o surgimento de mais pontos ativos na superfície de varredura. Agora, ocorre

a corrosão tanto na ZTA quanto no aço CA-15 (figura 58d). A solda MIG 309 não apresentou pontos ativos, mostrando-se catódica até o último potencial aplicado para essa solda, concordando com a voltametria da figura 52, apresentando a melhor resistência à corrosão. Esse comportamento é atribuído a sua composição química superior em Cr e Ni e também ao processo de soldagem MIG, que produz cordões de solda de excelente qualidade.

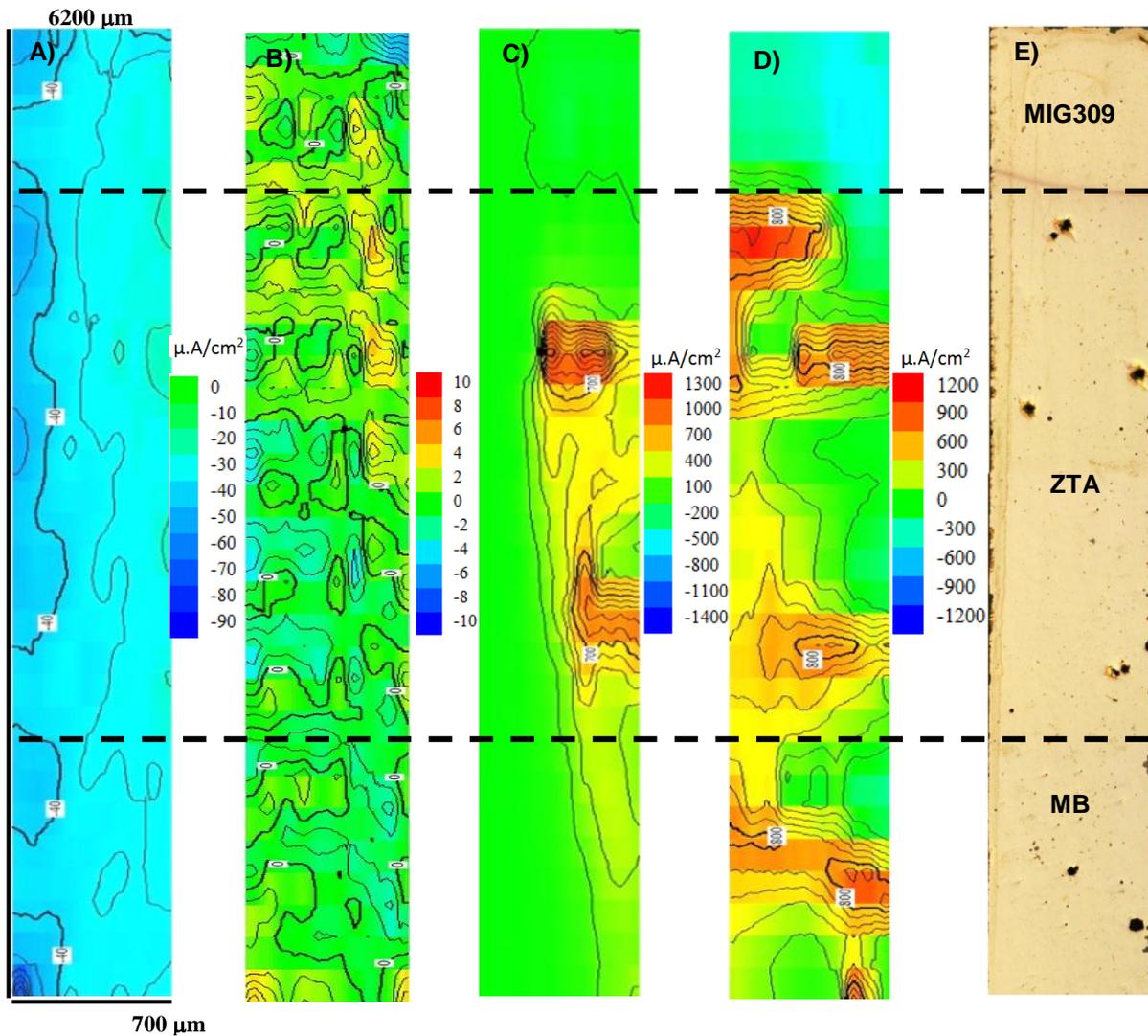


Figura 58: SVET sob polarização simultânea - Aço CA-15 + MIG309 A) -200 mV, B) +100 mV, C) +600mV, D) +650 mV (SHE) e E) MO da Microestrutura após SVET.

5. CONCLUSÕES

- Foi possível a preparação de amostras de aço e Zn com espessuras semelhantes as fases do aço CA-15 na faixa de aproximadamente 280 mm em seção transversal para as medidas de SVET polarizado
- Por meio das medidas de SVET polarizado nas amostras de aço e Zn foi possível a análise do método e a quantificação da corrente que é obtida no SVET em comparação com a global adquirida no potenciostato.
- Quanto maior a corrente catódica que flui no sistema, menor o coeficiente de coleção (k)= i_{SVET}/i_{GLOBAL} encontrado, i.e., a corrente lida pelo SVET é menor que a global.
- As inclinações aparentes de Tafel para as correntes medidas no SVET e globais são semelhantes. Para o Zn a inclinação da reta foi de -180mV/década enquanto que para o Fe foi de -360 mV/década. As correntes do SVET se mostraram sempre menores que as globais, tanto para o aço quanto para o Zn.
- A lenta solidificação das largas paredes da turbina de aço CA-15 resultou em forte segregação (núcleo) do aço inoxidável super martensítico (AISM) na condição de fundido, evidenciando uma estrutura com largas dendritas de aproximadamente 200 μ m e uma não usual fração de ferrita residual de aproximadamente 7% em volume, próxima ao limite do aço. Cr e Si segregam para a ferrita enquanto Ni e Mn se concentram na região da martensita.
- O ataque de Marble, a marcação por μ -indentações e o re-polimento da amostra permitem a associação das correntes locais a microestrutura de medida.
- Pelos mapas de corrente adquiridos em diferentes potenciais para o aço CA-15 é possível associar regiões catódicas, ricas em Si-Cr, com a ferrita e a região anódica, rica em Mn-Ni, com a martensita.

- Curvas locais potencioestáticas $j \times E$ adquiridas indiretamente a partir do SVET mostram características como picos ativos e “plateaus” de corrente passiva que não são visíveis nas curvas potencioestáticas globais do aço martensítico em solução de 0,01M NaCl.
- Nos voltamogramas, o pico ativo da ferrita é movido para potenciais mais negativos quando comparado com a martensita. No potencial de corrosão a ferrita exibe passividade enquanto a martensita é ativamente dissolvida.
- Para valores de densidade de corrente próximos a 1 mA, a distorção das linhas de corrente que se espalham no eletrólito em direção ao contraeletrodo aumentam e a resolução lateral do equipamento diminui não sendo possível a determinação de curvas potencioestáticas a partir dos mapas de SVET.
- As voltametrias e o SVET com polarização simultânea mostraram uma maior resistência a corrosão dos metais de adição utilizados no reparo da corrosão-erosão/cavitação. A ZTA foi a região mais ativa entre as avaliadas.
- O método do SVET com polarização simultânea mostrou-se adequado para as medidas de corrosão localizada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Suter, T., Böhni, H.; The Microcell Technique, in: P. Marcus, F. Mansfeld (Eds.), *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*, CRC Press, Boca Raton, p. 649–696, (2006).
2. Arjmand, F., Adriaens, A.; Investigation of 304L stainless steel in a NaCl solution using a microcapillary electrochemical droplet cell: Comparison with conventional electrochemical techniques, *Electrochimica Acta* 59, p.222–227, (2012).
3. Bohni, H., Suter, T., Assia, F.; Micro-electrochemical techniques for studies of localized processes on metal surfaces in the nanometer range, *Surface and Coatings Technology* 130 p.80-86, (2000).
4. Ogle, K., Baudu, V., Garrigues, L., Philippe, X.; Localized electrochemical methods applied to cut edge corrosion, *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 3654 – 3660, (2000).
5. Pieretti, E. F., Manhabosco, S. M., Dick, L.F.P., Hinder, S., Costa, I., Localized corrosion evaluation of the ASTM F139 stainless steel marked by laser using SVET, XPS and Mott-Schottky techniques, *Electrochimica Acta*, 124, p.150 – 155, (2013).
6. Kallip, S., Bastos, A.C., Zheludkevich, M.L., Ferreira, M.G.S., A multi-electrode cell for high-throughput SVET screening of corrosion inhibitors, *Corros. Sci.* 52 p. 3146, (2010).
7. Souto, R.M., González-García, Y., Bastos, Simões, A.C., A.M., Investigating corrosion processes in the micrometric range: A SVET study of the galvanic corrosion of zinc coupled with iron, *Corrosion Science*, 49, p. 4568 – 4580, (2007).

8. Krawiec, H, Vignal, V., Oltra, R.; Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions, *Electrochemistry Communications*, 6, p. 655 – 660, (2004).
9. Krawiec, H.; Application of the electrochemical microcell technique in solid state surface analysis, *Solid State Phenomena*, Vol. 227, p. 549-552, (2015).
10. Vignal, V., Krawiec, H., Heintz, O., Oltra, R.; The use of local electrochemical probes and surface analysis methods to study the electrochemical behaviour and pitting corrosion of stainless steels, *ElectrochimicaActa* 52, 4994 – 5001, (2007).
11. Krawiec, H., Vignal, V., Oltra, R; Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions, *Electrochemistry Communications*, 6, 655 – 660, (2004).
12. Arjmand, F., Adriaens, A.; Investigation of 304L stainless steel in a NaCl solution using a microcapillary electrochemical droplet cell: Comparison with conventional electrochemical techniques, *Electrochimica Acta*, 59, 222–227, (2012).
13. Lin Niu, Yuehua Yin, WeikuanGuo, Min Lu, Ruijie Qin, Shenhao Chen, Application of scanning electrochemical microscope in the study of corrosion of metals, *J. Mater Sci*, 44, 4511–4521, (2009).
14. M.B. Jensen, D.E. Tallman, Application of SECM to corrosion studies, in: A.J. Bard, C.G. Zoski (Eds.), *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, vol. 24, CRC Press, Boca Raton, p. 171–286.
15. H.S Isaacs, M.W. Kending, Determination of Surface Inhomogeneities; Using a Scanning Probe Impedance Technique, *National Association of Corrosion Engineers*, Vol. 36, N° 6, June, 1980, pages 269 -274.

16. R. S. Lillard , P. J. Moran, H. S. Isaacs, A Novel Method for Generating Quantitative Local Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, No. 4, April 1992, 1007 – 1012.
17. E. Bayet, F. Huet, M. Keddam, K. Ogle and H. Takenoutib, Novel Way of Measuring Local Electrochemical Impedance Using A Single Vibrating Probe, *J. Electrochem. Soc.* 1997, Volume 144, Issue 4, Pages L87-L90.
18. Bluh, O., Scott, B. I. H.; Vibrating Probe Electrometer for the Measurement of Bioelectric Potentials, *The Review of Scientific Instruments*, volume 21, number 10, p. 867-868 – (1959).
19. Scheffey, C.; Two approaches to construction of vibrating probes for electrical current measurement in solution, *Review of Scientific Instruments* 59, 787, (1988).
20. Freeman, J. A., Nicholson, C.; Experimental optimization of current source-density technique for anuran cerebellum, *ournal of Neurophysiology*, Published 1 March, Vol. 38, no. 2, p. 369-382, (1975).
21. A. Dorn, M. H. Weisenseel ; Advances in vibrating probe techniques, *Protoplasma*, Volume 113, Issue 2, p. 89–96, (1982).
22. Ishikawa, Y., Isaacs, H. S. Electrochemical Behavior of Pits Developed on Aluminum in a Dilute Chloride Solution, *Boshoku Gijutsu*, 33, 147-152, (1984).
23. Isaacs, H. S., Ishikawa, Y.; Applications of the vibrating probe to localized current measurements, in *Proceedings of NACE Corrosion*, Boston, Massashusetts, USA, (1985).
24. Isaacs, H. S.; Applications of current measurement over corroding metallic surfaces, in *Ionic Currents in Development*, ed. R. Nuccitelli, New York, p. 37 (1986).

25. Bastos, A.C.; Simões, A.M.; Ferreira, M.G.; Corrosion of Electrogalvanized Steel in 0,1M NaCl Studied by SVET. *Portugalia e Electrochimica Acta* 21 – (2003).
26. System Manual, Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET), Applicable Electronics, New Haven – EUA.
27. Philippe M.; Florian M.; Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering, CRC, (2006).
28. S. Rossi, M. Fedel, F. Deflorian, M. C. Vadillo, Localized electrochemical techniques: Theory and practical examples in corrosion studies, *C. R. Chimie* 11 984 – 994, (2008).
29. H.S. Isaacs, Y. Ishikawa, Applications of the vibrating probe to localized current measurements, *electrochemical techniques for corrosion engineering*, R. Baboian (Ed.), NACE, Houston (1986).
30. J.B. Jorcin, H. Krawiec, N. Pébère, V. Vignal, Comparison of local electrochemical impedance measurements derived from bi-electrode and microcapillary techniques, *Electrochimica Acta* 54 5775 – 5781, (2009).
31. Bastos, A.C., Dias, S.A.S., Diamantino, T.C., Ferreira, M.G.S.; Uma Introdução à Técnica do SVET, *Corrosão e Proteção de Materiais*, vol.32, nº.2, Lisboa, (2013).
32. Izquierdo, J.; Ruíz, L.M., Pérez, B.M.F., Raposo, R.R, Santana, J.J, Souto, R.M.; Scanning microelectrochemical characterization of the effect of polarization on the localized corrosion of 304 stainless steel in chloride solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 728, 148–157, (2014).
33. Pieretti E. F., Manhabosco S. M., Dick L.F.P., Hinder S., Costa, I.; Localized corrosion evaluation of the ASTM F139 stainless steel marked by laser using

- scanning vibrating electrode technique, X-ray photoelectron spectroscopy and Mott–Schottky techniques, *Electrochimica Acta*, Vol. 124, p. 150-155, (2014).
34. Manhabosco S.M., Santos, A.P., Marcolin M.L., Pieretti, E.F., Neves M.D.M., Dick, L.F.P., Localized corrosion of laser marked M340 martensitic stainless steel for biomedical applications studied by the scanning vibrating electrode technique under polarization, *Electrochimica Acta*, Vol. 200, p. 189-196, (2016).
35. Dick, P.A., Knörnschild G.H., Dick L.F.P.; Anodising and corrosion resistance of AA 7050 friction stir welds, *Corrosion Science*, Vol.114, p. 28-36, (2017).
36. Bertencello, J.C.B.; Manhabosco, S.M.; Dick, L.F.P.; Corrosion study of the friction stir lap joint of AA7050-T76511 on AA2024-T3 using the scanning vibrating electrode technique. *Corrosion Science*, v. 94, p. 359-367, (2015).
37. Manhabosco, S.M.; Batista, R.J.C.; Silva, S.N.; DICK, L.F.P. Determination of current maps by SVET of hot-dip galvanized steel under simultaneous straining. *Electrochimica Acta*, v. 168, p. 89-96, (2015).
38. SANTOS, A.P.; MANHABOSCO, S.M.; RODRIGUES, J.S.; DICK, L.F.P. Comparative study of the corrosion behavior of galvanized, galvanized and Zn55Al coated interstitial free steels. *Surface & Coatings Technology*, v. 279, p. 150-160, (2015).
39. Biasi R., C. e Santos, A. P., Dick, L.F.P.; Caracterização eletroquímica de compostos intermetálicos de ligas Al-Cu-Mg-Si pela técnica de varredura por eletrodo vibratório – SVET, Trabalho de Diplomação de Engenharia – (2014).
40. X. G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Plenum Press, New York, (1996).

41. D. de la Fuente, J.G. Castaño, M. Morcillo, Long-Term Atmospheric Corrosion of Zinc, *Corrosion Science*, 49, p.1420 – 1436, (2007).
42. C. M. Rangel, L. F. Cruz, Zinc Dissolution In Lisbon Tap Water, *Corrosion Science*, 33, p.1479-1493, (1992).
43. W. Miao, I. S. Cole, A. K. Neufeld and S. Furman, Pitting Corrosion of Zn and Zn-Al Coated Steels in pH 2 to 12 NaCl Solutions, *Journal of The Electrochemical Society*, 154, 7–15, (2007).
44. E. E. Abd El Aal, Factors Affecting the Anodic Behaviour of Zinc Electrode in Borate Solutions, *Corrosion Science*, 48 343 – 360, (2006).
45. F. H. Assaf, S.S. Abd El-Rehiem, A.M. Zaky, Pitting Corrosion of Zinc in Neutral Halide Solutions, *Materials Chemistry and Physics*, 58 (1999) 58 – 63.
46. M. Ueda, M. Matsuda, T. Ohtsuka, Atmospheric Corrosion of Zinc and Zinc Alloys Using In-Situ Raman Spectroscopy, *The Electrochemical Society*, 14 166 – 172, (2004).
47. T. E. Graedel, Corrosion Mechanisms for Zinc Exposed to the Atmosphere, *Journal of The Electrochemical Society*, 136 193 – 203,(1989).
48. M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, N. Phillips, In Situ Raman Study of the Corrosion of Zinc-Coated Steel in the Presence of Chloride, *Journal of The Electrochemical Society*, 142 2167 – 2170, (1995).
49. L. Zheng, F. Cao, W. Liu, B. Ji, J. Zhang Corrosion behavior of pure zinc and its alloy under thin electrolyte layer, *Acta Metallurgica Sinica - English Letters*, 23 416-430, (2010).

50. A. P. Yadav, A. Nishikata , T. Tsuru, Degradation Mechanism of Galvanized Steel in Wet–Dry Cyclic Environment Containing Chloride Ions, *Corrosion Science*, 46 361 – 376 (2004).
51. R. Lock, The New Electricity Model in Brazil: An institutional framework in transition, *The Electricity Journal*, 18 52 – 61, (2005).
52. G.Volpi, G. Jannuzzi, R.D. M. Gomes, A sustainable electricity blueprint for Brazil, *energy for sustainable development*, 4 14 – 24, (2006).
53. P.D Bilmes, M Solari, C.L Llorente, Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr–NiMo martensitic steel weld metals, *Materials Characterization*, 46 285 – 296, (2001).
54. H. Yuan Teng, C. Hsun Hsu, S. Chien Chiu, D. Cheng Wen, Erosion behaviour of CA-15 tempered martensitic stainless steel, *Materials Transactions*, 44, 1480 – 1487, (2003).
55. H.P. Neopane, Sediment erosion in hydro turbines, Doctoral thesis, Norwegian University of Science and Technology, (2010).
56. T.R. Bajracharya, B. Acharya, C.B. Joshi , R.P. Saini, O.G. Dahlhaug, Sand erosion of pelton turbine nozzles and buckets: A case study of chilime hydropower plant, *Wear* 264 177 – 184, (2008).
57. Behene L., Paredes, R. S. C.; Formação de Ferrita Delta na Soldagem de Aço Inoxidável Super Martensítico tipo CA6NM pelo Processo Plasma PTA, *Soldagem & Inspeção*, 22 (3), 320-332, (2017).
58. Duncan, W.;Turbine Repair, Facilities Instructions, Standards & Techniques, Volume 2-5 – (1989).

59. Gonçalves, B.H.B.; Marques, P.V.; Estudo Comparativo da Resistência à Corrosão do Metal de Solda Depositado por um Arame Tubular Tipo 13%Cr, 4%Ni e 0,4%Mo e do Aço Fundido ASTM A 743 CA-6NM - UFMG, Belo Horizonte – MG, Processo de Fabricação e Soldagem, Dissertação de Mestrado – (2007).
60. Gentil V.; – Corrosão, 4ª Ed., Livros Técnicos e Científicos.
61. Marques, P.V.; Proteção de Turbinas Hidráulicas Contra o Desgaste Cavitacional, Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Mecânica, Belo Horizonte, MG – (2003).
62. Ilieva, G. I.; Erosion failure mechanisms in turbine stage with twisted rotor blade, Engineering Failure Analysis, 70, 90–104, (2016).
63. Santa J.F.; Cavitation Erosion of Martensitic and Austenitic Stainless Steel Welded Coatings, Medellín, Colombia – (2011).
64. Chiu, K. Y.; Cheng, F.T.; Man, H.C., Evolution of Surface Roughness of Some Metallic Materials in Cavitation Erosion, Department of Applied Physics, The Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom, Kowloon, Hong Kong, China – (2005).
65. Martinez, J.A.B.; Marin J.F.S.; Betancur A.T.; Barrera J.E.G. Resistência à Erosão por Cavitação de Ligas Martensítica e Austenítica Aplicadas por Soldagem Sobre Aço Inoxidável - Universidade Tecnológica Federal do Paraná e Universidade Nacional da Colombia - Sede Medellín – (2009).
66. Sendriks, A. J.; Corrosion of Stainless Steel. 2ª ed. The Corrosion Monograph Series – (1996).
67. Schäfer, L.; Influence of Delta Ferrite and Dendritic Carbides on the Impact and Tensile Properties of a Martensitic Chromium Steel. Journal of Nuclear Materials, p.1336 -1339 – (1998).

68. Baker, H.; Alloy Diagram Phases, Metals Park, Ohio: ASME, Metals Handbook, vol.3 – (1992).
69. Bilmesa, P.D., Solari, M., Llorente, C.L.; Characteristics and Effects of Austenite Resulting from Tempering of 13Cr–NiMo Martensitic Steel Weld Metals. Departamento de Mecanica, Facultad de Ingenieria - Universidad Nacional de La Plata, Argentina – (2001).
70. H. Fatemeh, A. K. Daryush; Consumable selection for arc welding between Stainless Steel 410 and Inconel 718, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 245, Pages 287-299 (2017).
71. ASTM A 703/A703 M 12b. Standard Specification for Steel Castings, General Requirements, for Pressure-Containing Parts / Appendixes.
72. Blair, M.; Stevens, T.L.; Steel Casting Handbook – 6^a Ed. Dezembro – (1995).
73. ASTM A 217/A 217M – 97 a. Standard Especification for Martensitic Stainless and Alloy Steel Casting for Pressure Containing parts, suitable for high-temperature service.
74. ASTM A 487/A 487M - 97 a. Standard Especification for Steel Casting for Pressure containing parts.
75. ASTM A 743/A 743M – 97 a. Standard Especification for Casting, Iron-Chromiun, Iron-Chromium-Nickel, Corrosion Resistant, for General Application.
76. Cahn, R.W.; Haasen, P.; Physical Metallurgy, 4^a ed. Stainless Steel, Amsterdam – (1996).
77. United States Steel Corporation. Isothermal Transformation Diagrams - 2th ed. USA – (1951).

78. Toussaint, P.; Winden, V.H.; Vices and Virtues of Supermartensitic Stainless Steels. *Stainless Steel World* p. 9-16 – (2001).
79. Leem, D.; Amount of Retained Austenite at Room Temperature After Reverse Transformation off Martensite to Austenite in an Fe-13%Cr-7%Ni-3%Si Martensitic Stainless Steel. *Scripta Materialia* – (2001).
80. Meimandi, S., Vanderesse, N., Thibault, D., Bocher, P.; Martin Viens; Macro-defects characterization in cast CA-6NM martensitic stainless steel, *Materials Characterization*, 124, 31–39 - (2017).
81. Thibault, D., Gagnon, M., Godin, S.; The effect of materials properties on the reliability of hydraulic turbine runners, *International Journal of Fluid Machinery and Systems*, Vol. 8, No. 4 - (2015).
82. Toussaint, P., Dufrane, J.; Advances in the Making and Base Material Properties of Supermartensitic Stainless Steels. *Supermartensitics 2002*, Bélgica. p. 23-27 – (2002).
83. Kubota, Metal Corporation. Head Office, Foundry & Internacional Sales, Ontario – Canadá, L3V 6L6.
84. Gooch, T. G.; Woollin, P.; Haynes A.G.; Welding Metallurgy of Low Carbon 13 %Cr Martensitic Steels. In *Supermartensitic Stainless Steels*, Belgium - (1999)
85. Thibault, D.; Bocher P.; Thomas M.; Residual stress and microstructure in welds of 13%Cr–4%Ni martensitic stainless steel. *Institut de Recherche d'Hydro-Quebec and Ecole de Technologie Supérieure*, Québec, Canadá - (2009).
86. *Welding Metallurgy of Stainless Steels, Module 22*. Welding Institute of Canada - (1994).

87. Manual Aceros Inoxidables; Sistema Electroodos y Consumibles para Acero Inoxidable, Indura - (2010).
88. Cabrera, V.M.S.; Gonzalez, C.R.; Vela, J.I.R.; Baltazar, C.R.; Effect of preheating temperature and filler metal type on the microstructure, fracture toughness and fatigue crack growth of stainless steel welded joints. *Materials Science and Engineering* - (2007)
89. Cabrera, V.M.S.; Gonzalez, C.R.; Vela, J.I.R.; Baltazar, C.R.; Effect of preheating temperature and filler metal type on the microstructure, fracture toughness and fatigue crack growth of stainless steel welded joints. *Materials Science and Engineering* – (2007).
90. M .D. Pereda, C.A. Gervasi, C.L. Llorente, P.D. Bilmes; Microelectrochemical corrosion study of super martensitic welds in chloride-containing media, *Corrosion Science*, 53 3934–3941, (2011).
91. Knustsen, R.D.; Ball, A.; The influence of inclusions on the corrosion behavior of a 12wt% chromium steel, *Corrosion Science*, Vol. 47, No. 5 – (1991).
92. Lippold, J. C.; Kotecki, D. J.; *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*. New Jersey, USA: John Wiley & Sons – (2005).
93. Modenesi, P. J.; *Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis*. Coleção Tecnologia da Soldagem: São Paulo: SENAI-SP – (2001).
94. Bittencourt, M.; *Metalurgia da Soldagem, Tecnologia em Processos Metalúrgicos* – (2010).
95. Modenesi, P.J.; *Terminologia Usual de Soldagem e Símbolos de Soldagem*, UFMG, Belo Horizonte – MG – (2008)

96. Ferreño D.; Álvarez J.A.; Ruiz E.; Méndez D.; Rodríguez L.; Hernández D.; Failure Analysis of a Pelton Turbine Manufactured in Soft Martensítica Stainless Steel Casting, SPAIN – (2010).
97. Foroozmehr, F., Verreman, Y. , Chen, J., Thibault, D.; Philippe Bocher; Effect of inclusions on fracture behavior of cast and wrought 13% Cr-4% Ni martensitic stainless steels, *Engineering Fracture Mechanics*, 175, 262–278, (2017).
98. Schäfer, L.; Influence of Delta Ferrite and Dendritic Carbides on the Impact and Tensile Properties of a Martensitic Chromium Steel. *Journal of Nuclear Materials*, p.1336 -1339 – (1998).
99. AWS A5.22/A5.22M:2010, An American National Standard; Specification for Stainless Steel Flux Cored and Metal Cored Welding Electrodes and Rods.
100. K. Osozawa, H. J. Engell; The anodic polarization curves of iron-nickel-chromium alloys, *Corrosion Science*, 6, 389 – 393, (1966).
101. Santos, A.P.; Dick, L.F.P; Estudo da Corrosão de Soldas no Aço CA-15 410 Utilizado em Turbinas por Métodos Eletroquímicos Localizados, *Dissertação de Mestrado*, (2013).