

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA**

EDUARDO SARCINELLI FARIA

**EFEITO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO NAS
TEMPERATURAS DE 645°C E 820°C NA CORROSÃO
LOCALIZADA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS
S31803 AVALIADO POR ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

VITÓRIA - ES

2015

EDUARDO SARCINELLI FARIA

**EFEITO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO NAS
TEMPERATURAS DE 645°C E 820°C NA CORROSÃO
LOCALIZADA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS
S31803 AVALIADO POR ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

Dissertação apresentada na Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de apresentação: Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo

VITÓRIA - ES

2015

Faria, Eduardo Sarcinelli

Efeito do tempo de exposição nas temperaturas de 645°C e 820°C na corrosão localizada do aço inoxidável duplex UNS S31803 avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica./ Eduardo Sarcinelli Faria – 2015.

99 f.: il

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo

Dissertação Mestrado Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

1. Aço Inoxidável Duplex 2205. 2. Corrosão. 3. Sensitização. I. FARIA, Eduardo Sarcinelli. II. Universidade Federal Do Espírito Santo, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação Engenharia Mecânica. III. Efeito do tempo de exposição nas temperaturas de 645°C e 820°C c na corrosão localizada do aço inoxidável duplex UNS S31803 avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA**

**EFEITO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO NAS
TEMPERATURAS DE 645°C E 820°C NA CORROSÃO
LOCALIZADA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS
S31803 AVALIADO POR ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

Eduardo Sarcinelli Faria

**Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo – Orientador
UFES - Universidade Federal do Espírito Santo**

**Prof. Dr. Rômulo Almeida Cotta- Examinador Interno
UFES - Universidade Federal do Espírito Santo**

**Prof. Dr. Eduardo Ariel Ponzio - Examinador Externo
UFF - Universidade Federal Fluminense**

Vitória-ES, 18 de Setembro de 2015.

À minha família

AGRADECIMENTOS

À minha mãe que sempre me apoiou e que me ajudou no que fosse possível durante essa trajetória.

Aos novos amigos que conheci durante o mestrado, pois sempre que precisei me ajudaram muito, especialmente Paulo Victor Toso Helker, Panmela Merlo, Artur Pratti e Raphael Lorenzoni.

Aos meus amigos de longa data que sempre torceram por essa minha conquista, em especial ao Gustavo.

Ao Professor e orientador Marcelo, pela oportunidade oferecida e pelo conhecimento transmitido ao longo desses anos e que serão de extrema importância para o meu futuro profissional.

Aos demais professores e funcionários do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo.

A equipe do Laboratório TRICORRMAT, Nathan e Carlos por sempre ajudar, e auxiliar nos ensaios de laboratório.

RESUMO

Na presente dissertação foi avaliada a técnica eletroquímica de impedância visando detectar a suscetibilidade à corrosão do aço inoxidável dúplex UNS S31803. Este aço foi estudado na condição como recebido (CR) e após tratamento térmico nas temperaturas de 645°C e 820°C, por tempos que variam de 4 horas, 8 horas e 12 horas. Estes tratamentos levam à precipitação, principalmente, da fase sigma, e também, de carbonetos e nitretos de cromo. Foi preparada uma solução de 2 M H_2SO_4 + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN para então ser conduzido ao ensaio de polarização de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) no potencial de corrosão (OCP) e logo após a formação de filme que acontece no final da ativação do ensaio de ciclo duplo no potencial de +0,350 V_{SCE} . Nos ensaios de DL-EPR foi constatado a presença de picos de reativação nas amostras de 645°C e 820°C devido à sensitização dos materiais. Nos ensaios de impedância, valores inconsistentes para a resistência de transporte de carga (R_{ct}), além de um alto valor para elementos de fase constante (CPE) para amostra tratada a 645°C que indica que há mais transporte de íons nessas amostras do que na amostra tratada a 820°C, e também valores de indutância (L) e de resistência de adsorção (R_{ads}) maiores para as amostras tratadas do que para amostra CR leva a uma falsa impressão que a amostra tratada a 820°C possui uma resistência à corrosão melhor do que a amostra CR. Diante desse fato, uma correção foi proposta na área sujeita à corrosão para que os valores estejam mais plausíveis com o contexto real.

Palavras chave: Aço Inoxidável Duplex UNS S31803. Corrosão. Sensitização. Impedância.

ABSTRACT

In the present work were evaluated the electrochemical impedance technique to detect the corrosion susceptibility of the UNS S31803 duplex stainless steel. This material was studied in the 'as received' condition (RC) and after heat treatment at temperatures of 645°C and 820°C, for times ranging from 4 hours, 8 hours and 12 hours. These treatments lead to precipitation, especially the sigma phase and also, chromium carbide and chromium nitrides. The study was performed using Double-loop Electrochemical Potenciokinect Reactivation (DL-EPR) method and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in the Open Circuit Potential (OCP) and just after film formation in a 2 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN solution. On the DL-EPR test it was found the presence of reactivation peaks in samples of 645°C and 820°C due to material sensitization. On the EIS test, were found inconsistent values for the charge transfer resistance (R_{ct}) and a high value for Constant Phase Element (CPE) for the sample treated at 645°C which indicates that there is more ion transport in these samples than in the material treated at 820°C. Values of inductance (L) and intermediate adsorption strength (R_{ads}) were higher for the treated samples than for the 'as received' condition, leading to a misleading that the sample treated at 820°C has a better corrosion resistance than the RC specimen. Due to this behavior, a correction was proposed in the area subject to corrosion so that the values are more plausible with the actual context.

Keywords: UNS S31803 Duplex Stainless Steel. Corrosion. Sensitization. Impedance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Diagrama de Schaeffler, indicando a composição química associada aos diferentes grupos de aços inoxidáveis (COLPAERT, 2008).....	22
Figura 3.2: Representação esquemática de curvas tempo - temperatura - transformação dos possíveis precipitados, como carbonetos e fases intermetálicas, em aços inoxidáveis duplex, assim como os efeitos dos elementos de liga sobre os mesmos (COLPAERT, 2008).	24
Figura 3.3: Pela adição de níquel, a estrutura cristalográfica muda de cúbica de corpo centrado (pouco ou nenhum níquel) para cúbica de face centrada (pelo menos 6% níquel – série 300). O aço inoxidável duplex, com seus teores intermediários de Níquel, apresenta uma microestrutura composta por grãos ferríticos e austeníticos (IMO, 2009).....	27
Figura 3.4: Diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni para um teor de ferro de 70% (PADILHA <i>et al.</i> , 1994).....	29
Figura 3.5: Microestrutura de um aço duplex contendo precipitação fina de fase intermetálica austenita secundária na matriz ferrítica e ilhas de austenita (claro). (GHOSH <i>et al.</i> , 2008).	30
Figura 3.6: Desenho esquemático da nucleação da fase sigma na interface ferrita/austenita (SIEURIN <i>et al.</i> , 2006).	31
Figura 3.7: Microestrutura típica da formação da fase sigma na fase ferrita (SIEURIN <i>et al.</i> , 2006)	31
Figura 3.8: Microestrutura típica do aço inoxidável duplex após um trabalho a quente (SENATORE <i>et al.</i> , 2007).	32
Figura 3.9: Microestrutura típica após um tratamento térmico a 1300°C. A fase escura representa a fase ferrita enquanto que as ilhas claras representam a fase austenita (GHOSH <i>et al.</i> , 2008).	33
Figura 3.10: Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) para o aço inoxidável do tipo AISI 304 sensibilizado. (WOLYNEC, 2003).	35
Figura 3.11: Diagrama de Nyquist com o vetor de impedância (BOB, 2005).....	37
Figura 3.12: Circuito elétrico equivalente com uma única constante de tempo. MANSFELD (1995).	38
Figura 3.13: Representações de Bode (a) módulo da impedância x logaritmo de frequência (b) ângulo de fase x logaritmo de frequência MANSFELD (1995).	39
Figura 3.14: Circuito elétrico equivalente referente ao modelo geral para o estudo de filmes passivos aplicados sobre metais (MANSFELD, 1995).	39

Figura 3.15: Diagrama de Bode que representa o espectro de impedância do circuito elétrico equivalente de um sistema constituído de um substrato metálico revestido com um filme passivo imerso num eletrólito (MANSFELD, 1995).	40
Figura 3.16: Diagramas de Bode (ângulo de fase vs. Logaritmo de frequência) dos espectros de impedância para três sistemas diferentes, constituídos de um mesmo substrato metálico, revestidos com filmes passivos que oferecem diferentes graus de proteção e imersos (MANSFELD, 1995).	42
Figura 3.17: Diagrama de Nyquist para a impedância de um filme passivo com: $R_{po} = 104 \, \Omega$, $R_p = 108 \, \Omega$ e $C_{dc} = 4 \times 10^{-11} \, F$ (MANSFELD,1995).	43
Figura 3.18: Diagrama de Nyquist para a impedância de um filme passivo com: $R_{po} = 103 \, \Omega$, $R_p = 106 \, \Omega$ e $C_{dc} = 4 \times 10^{-9} \, F$ (MANSFELD,1995).	43
Figura 3.19: Diagrama de Nyquist para a impedância de um filme passivo com: $R_{po} = 102 \, \Omega$, $R_p = 104 \, \Omega$ e $C_{dc} = 4 \times 10^{-7} \, F$ (MANSFELD,1995).	43
Figura 3.20: Diagrama de Bode com uma constante de tempo para um filme de BTSE desenvolvido sobre aço carbono antes do processo de cura (SCHAFTINGHEN <i>et al.</i> , 2004).	44
Figura 3.21: Diagrama de Bode com duas constantes de tempo para um filme de BTSE desenvolvido sobre aço carbono após o processo de cura (SCHAFTINGHEN <i>et al.</i> , 2004).	44
Figura 3.22: Circuitos equivalentes para um filme de BTSE aplicado sobre aço carbono: (a) filme não curado com uma constante de tempo (b) filme curado, com duas constantes de tempo (SCHAFTINGHEN <i>et al.</i> , 2004).	45
Figura 3.23: Diagrama de Nyquist para (a) um indutor $L = 10^{-6} \, H$ em série com uma resistência $R = 100 \, \Omega$, e (b) um capacitor $C = 10^{-6} \, F$ em série com uma resistência $R = 100 \, \Omega$	47
Figura 3.24: Diagrama de Nyquist para um CPE com $Q = 10^{-6}$ e $n = 0,8$ em série com uma resistência $R = 100 \, \Omega$	48
Figura 3.25: Plano complexo para um circuito com $R_s = 10 \, \Omega$ em série com um CPE com $Q = 10^{-6}$ e $n = 1$ em paralelo com uma resistência $R = 100 \, \Omega$	48
Figura 3.26: Representação esquemática de uma distribuição superficial das constantes de tempo ($R_i C_i$) na presença de uma resistência ôhmica (R_e, i), para uma apropriada distribuição das constantes de tempo, esta pode ser expressa por um CPE.	49
Figura 3.27: Plano complexo para um sistema que apresenta comportamento de Warburg ($n = \frac{1}{2}$) em baixa frequência e comportamento capacitivo em alta frequência, separados pela frequência característica ωD	52
Figura 3.28: Plano complexo para um sistema que apresenta comportamento de Warburg ($n = \frac{1}{2}$) em baixa frequência e comportamento resistivo em alta frequência, separados pela frequência característica ωD	52

Figura 4.1: Porta amostra.....	54
Figura 4.2: Politriz DP-10 da Panambra	55
Figura 4.3: Potenciostato PGSTAT 302N Autolab, célula e computador.....	56
Figura 5.1: Curvas do ensaio DL-EPR do aço UNS S31803 submetido a 12 (preto), 8 (vermelho) e 4 (azul) horas de tratamento térmico nas temperaturas de 645°C.	58
Figura 5.2: Curvas do ensaio DL-EPR do aço UNS S31803 submetido a 12 (preto), 8 (vermelho) e 4 (azul) horas de tratamento térmico nas temperaturas de 820°C.	58
Figura 5.3: Circuito equivalente utilizado para o aço 2205, proposto por GAO e colaboradores (2009).....	61
Figura 5.4: Modelo do circuito $R(Q(RW))$ modelo do circuito $R(QR)(QR)$, respectivamente, proposto por GOJIC´ e colaboradores (2000).....	61
Figura 5.5: Gráficos Nyquist, Bode fase e Bode modulo (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito $R(QR(RL))$ para a amostra CR.	63
Figura 5.6: Gráficos Nyquist, Bode fase e Bode modulo (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito $R(QR(RL))$ para a amostra 645°C 12hrs.	63
Figura 5.7: Gráficos Nyquist, Bode fase e Bode modulo (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito $R(QR(RL))$ para a amostra 645°C 8hrs.	64
Figura 5.8: Gráficos Nyquist, Bode fase e Bode modulo (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito $R(QR(RL))$ para a amostra 645°C 4hrs.	64
Figura 5.9: Diagramas de Nyquist e DL-EPR para a amostra CR e para as amostras tratadas termicamente na temperatura de 645°C por 4, 8 e 12 horas.....	65
Figura 5.10: Gráficos Nyquist, Bode fase e Bode modulo (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito $R(QR(RL))$ para a amostra 820°C 12hrs.....	66
Figura 5.11: Gráficos Nyquist, Bode fase e Bode modulo (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito $R(QR(RL))$ para a amostra 820°C 8hrs.....	66
Figura 5.12: Gráficos Nyquist, Bode fase e Bode modulo (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito $R(QR(RL))$ para a amostra 820°C 4hrs.....	67
Figura 5.13: Diagramas de Nyquist e DL-EPR para a amostra CR e para as amostras tratada termicamente na temperatura de 820°C por 4, 8 e 12 horas.....	68
Figura 5.14: Resultado do Q e do R_{ct} do circuito equivalente da medida de impedância no OCP e da relação I_r/I_a do ensaio de DL-EPR para as amostras de 645°C e 820°C.	69

Figura 5.15: Resultado do L e do R_{ads} do circuito equivalente da medida de impedância no OCP e da relação I_r/I_a do ensaio de DL-EPR para as amostras de 645°C e 820°C.	71
Figura 5.16: Resultado do $Q \times R_{ct}$ e $L \times R_{ads}$ do circuito equivalente da medida de impedância no OCP e da relação I_r/I_a do ensaio de DL-EPR para as amostras de 645°C e 820°C.	72
Figura 5.17: Relação entre I_r/I_a e $1/R_{ct}$ para os ensaios conduzidos no OCP	73
Figura 5.18: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 1 da amostra CR.	74
Figura 5.19: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 2 da amostra CR.	75
Figura 5.20: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 1 das amostras tratadas a 645°C por 12hrs.	75
Figura 5.21: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 2 das amostras tratadas a 645°C por 12hrs.	75
Figura 5.22: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 1 das amostras tratadas a 645°C por 8hrs.....	76
Figura 5.23: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 2 das amostras tratadas a 645°C por 8hrs.....	76
Figura 5.24: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 1 das amostras tratadas a 645°C por 4hrs.....	76
Figura 5.25: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 2 das amostras tratadas a 645°C por 4hrs.....	77
Figura 5.26: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 1 das amostras tratadas a 820°C por 12hrs.	77
Figura 5.27: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 2 das amostras tratadas a 820°C por 12hrs.	77
Figura 5.28: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 1 das amostras tratadas a 820°C por 8hrs.....	78
Figura 5.29: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 2 das amostras tratadas a 820°C por 8hrs.....	78
Figura 5.30: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 1 das amostras tratadas a 820°C por 4hrs.....	78
Figura 5.31: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 2 das amostras tratadas a 820°C por 4hrs.....	79

Figura 5.32: Diagrama de Nyquist para a impedância após a formação do filme passivo	79
Figura 5.33: Gráfico Nyquist de impedância após a formação do filme passivo para as amostras CR e as amostras tratadas termicamente nas temperaturas de 645°C e 820°C nos tempos de 4, 8 e 12 horas.....	81
Figura 5.34: Gráfico com os valores da resistência de transferência de carga (R_{ct}) e de Warburg (W) para as amostras tratadas termicamente a 645°C e 820°C, do modelo 1, proposto por Gojic´ e colaboradores (2000), juntos com os valores de I_r/I_a	83
Figura 5.35: Gráfico com os valores da resistência de transferência de carga (R_{ct}) e da resistência do filme passivo (R_{film}) para as amostras tratadas termicamente a 645°C e 820°C, do modelo 2, proposto por Gojic´ e colaboradores (2000), juntos com os valores de I_r/I_a	84
Figura 5.36: Relação entre I_r/I_a e $1/R_{film}$ para os ensaios conduzidos no potencial de passivação.....	85
Figura 5.37: Resultado de Q e de R_{ct} do circuito equivalente da medida de impedância no OCP junto com relação I_r/I_a do ensaio de DL-EPR para a proposta de correção da área de fração volumétrica de sigma.	87
Figura 5.38: Resultado de L e R_{ads} do circuito equivalente da medida de impedância no OCP junto com relação I_r/I_a do ensaio de DL-EPR para a proposta de correção da área de fração volumétrica de sigma.	88
Figura 5.39: Resultado do Q x R_{ct} e L x R_{ads} do circuito equivalente da medida de impedância no OCP junto com relação I_r/I_a do ensaio de DL-EPR para a proposta de correção da área de fração volumétrica de sigma.	88
Figura 5.40: Relação entre I_r/I_a e $1/R_{ct}$ para a proposta de correção da área de fração volumétrica de sigma.	90
Figura 5.41: Resultado do Q e do R_{ct} do circuito equivalente da medida de impedância no OCP junto com relação I_r/I_a do ensaio de DL-EPR para a proposta de correção da área de fração volumétrica relativa de ferrita.....	93
Figura 5.42: Resultado do L e do R_{ads} do circuito equivalente da medida de impedância no OCP junto com relação I_r/I_a do ensaio de DL-EPR para a proposta de correção da área de fração volumétrica relativa de ferrita.....	93
Figura 5.43: Resultado do Q x R_{ct} e L x R_{ads} do circuito equivalente da medida de impedância no OCP junto com relação I_r/I_a do ensaio de DL-EPR para a proposta de correção da área de fração volumétrica relativa de ferrita.	94
Figura 5.44: Relação entre I_r/I_a e $1/R_{ct}$ para a proposta de correção da área de fração volumétrica relativa de ferrita.....	95
Figura 5.45: Gráfico com os gráficos de Nyquist após a correção pela área de fração volumétrica relativa de ferrita para as amostras tratadas termicamente a 645°C e	

820°C nos tempos de 4, 8 e 12 horas juntos com a amostra CR e suas respectivas simulações (linha) feita pelo circuito R(QR(RL)). 96

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Correlação entre os processos físicos e os elementos de circuito elétrico	46
Tabela 5.1: Dados dos ensaios de DL-EPR.....	59
Tabela 5.2: Tabela dos valores médios dos parâmetros obtidos através do circuito R(QR(RL)).	68
Tabela 5.3: Tabela dos valores médios dos produtos $Q \times R_{ct}$ e $L \times R_{ads}$ e os valores encontrados para χ^2	72
Tabela 5.4: Tabela com os parâmetros obtidos com os modelos de circuito R(Q(RW)) e R(QR)(QR).	82
Tabela 5.5: Tabela com os valores de χ^2 com os modelos de circuito R(Q(RW)) e R(QR)(QR).	82
Tabela 5.6: Medidas para proporção volumétrica das fases intermetálicas obtidas através do software Image J.....	86
Tabela 5.7: Tabela dos valores médios dos parâmetros obtidos através do circuito R(QR(RL)) com proposta de correção pela área de fração volumétrica de sigma.....	87
Tabela 5.8: Tabela dos valores médios dos produtos $Q \times R_{ct}$ e $L \times R_{ads}$ com a proposta de correção pela área de fração volumétrica de sigma.	88
Tabela 5.9: Fração volumétrica das fases identificadas por difração de raios-X e quantificadas por análise Rietveld para os tratamentos de 12 horas.	91
Tabela 5.10: Tabela dos valores médios dos parâmetros obtidos através do circuito R(QR(RL)) corrigido pela área de fração volumétrica relativa de ferrita.	92
Tabela 5. 11: Tabela dos valores médios dos produtos $Q \times R_{ct}$ e $L \times R_{ads}$ com a proposta de correção pela área de fração volumétrica relativa de ferrita.	94

LISTA DE ABREVIATURAS

AID	Aço Inoxidável Duplex
AIF	Aço Inoxidável Ferrítico
AISD	Aço Inoxidável Super Duplex
AIM	Aço Inoxidável Martensítico
C	Carbono
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DL-EPR	<i>Double-Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscópio Ótico
Mo	Molibdênio
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
OCP	<i>Open Circuit Potencial</i>
P	Fósforo
PRE	Resistência à Corrosão por pite
S	Enxofre
Si	Silício
SL-EPR	<i>Single-Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation</i>
Ti	Titânio
UNS	Unified Numbering System
A	Ferrita
α'	Fase Alfa linha
γ	Austenita
γ_2	Austenita Secundária
σ	Fase Sigma
χ	Fase Chi

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 OBJETIVO.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX.....	21
3.2 EFEITOS DOS ELEMENTOS DE LIGA.....	24
3.2.1 Cromo (Cr).....	24
3.2.2 Molibdênio (Mo).....	25
3.2.3 Nitrogênio (N).....	25
3.2.4 Níquel (Ni).....	26
3.3 MICROESTRUTURA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX.....	27
3.2.1 Austenita secundária (γ_2).....	29
3.2.2 Fase Sigma (σ).....	30
3.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX.....	32
3.5 REATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA POTENCIODINÂMICA (EPR).....	33
3.6 POLARIZAÇÃO DE REATIVAÇÃO POTENCIOCINÉTICA DE CICLO DUPLO.....	35
3.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	36
3.7.1 Elementos de Circuito e Circuito Equivalente.....	45
3.7.2 Resistor, Capacitor e Indutor.....	46
3.7.3 Elemento de Fase Constante – CPE.....	47
3.7.4 Difusão.....	50
3.7.5 Parâmetros Cinéticos obtidos por Impedância Eletroquímica.....	53
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	54
4.1 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	54
4.1.1 Preparação das amostras.....	54
4.1.2 Ensaio de DL-EPR.....	55
4.1.3 Ensaio de impedância.....	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
5.1 ENSAIOS DE CICLO DUPLO (DL-EPR).....	57
5.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	60
5.2.1 Resultado das amostras tratadas a 645°C no OCP.....	62
5.2.2 Resultado das amostras tratadas a 820°C no OCP.....	66
5.2.2.1 Análise dos parâmetros do circuito equivalente $R(QR(RL))$ da medida de impedância no OCP.....	68
5.2.3 Resultados de EIE das amostras medidas no potencial de passivação (+0,350 V_{SCE}).....	74
5.2.3.1 Análise dos parâmetros dos circuitos equivalente $R(Q(RW))$ e $R(QR)(QR)$ da medida de impedância no potencial de + 0,350 V_{SCE}	81

5.2.4 Proposta de correção.....	85
5.2.4.1 Proposta de correção de área pela fração volumétrica de sigma	86
5.2.4.2 Proposta de correção da área por fração volumétrica relativa de ferrita ...	90
6 CONCLUSÃO	97
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

1 INTRODUÇÃO

Com uma estrutura contendo austenita e ferrita em proporções similares, os aços inoxidáveis duplex possuem características muito desejadas na engenharia devido à junção de boas propriedades mecânicas e alta resistência à corrosão.

Nos aços inoxidáveis duplex, os elementos de liga, principalmente Cr e Mo, que enriquecem a fase ferrita e Ni e N que se concentram na fase austenita, devem ser bem calculados para que possam garantir uma estrutura bifásica balanceada de ferrita e austenita, em aproximadamente 50% para cada fase.

Um dos maiores problemas nesse tipo de aço está relacionado a tratamentos térmicos que o aço possa vir a sofrer, pois dependendo da temperatura e do tempo em que o aço fica nessa temperatura, pode levar à precipitação de outras fases, entre elas a mais estudada, a fase sigma (σ), que está diretamente relacionada com a diminuição da resistência à corrosão.

Várias técnicas são usadas na investigação da susceptibilidade à corrosão, no entanto algumas dessas técnicas não são suficientes quando usadas no aço inoxidável duplex. Mas técnicas como a polarização de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) tem apresentado bons resultados quando se analisa esse tipo de aço.

Na presente dissertação, o aço inoxidável duplex 2205 foi submetido aos ensaios de DL-EPR e EIE após ter sido submetido a tratamentos térmicos de 645°C e 820°C por três tempos diferentes com objetivo de verificar o grau de sensitização dos mesmos. No entanto, os resultados apresentados para as amostras a 820°C leva a uma falsa impressão de que estas amostras são mais resistentes à corrosão do que a o aço que não sofreu nenhum tipo de tratamento térmico.

Visto isso, uma proposta de correção foi sugerida para corrigir esse erro e os resultados foram satisfatórios.

2 OBJETIVO

Avaliar comparativamente os resultados através de ensaios de DL-EPR e de espectroscopia de impedância eletroquímica, em termos do comportamento a susceptibilidade à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX

Os aços inoxidáveis duplex são ligas baseadas Fe-Cr-Ni que apresentam uma estrutura de ferrita e austenita. Esta liga foi estudada no laboratório de pesquisas Unieux, na França, onde se concluiu que qualquer tipo de tratamento térmico empregado no material não o tornava sensível ao ataque intergranular em vários meios corrosivos, pois a formação de carbonetos na sua superfície era descontínua (CHARLES, 1991).

Os aços inoxidáveis duplex podem ser caracterizados devido a sua resistência à corrosão. Os elementos de liga Cr, Mo e N conferem elevada resistência à corrosão por pite, e por isso, foram agrupados na Equação 1, que traduz empiricamente a resistência à corrosão por pites “*pitting resistance equivalent number*” – PREn (CHEN et al., 2002; BONNEL et al., 1999; INTERNATIONAL STANDARD, 2008. KOCIJAN et al., 2011):

$$\text{PREn} = \% \text{Cr} + 3,3 (\% \text{Mo}) + 16(\% \text{N}) \quad (1)$$

Considerando a composição química, diferentes microestruturas são desenvolvidas nos aços inoxidáveis uma vez que diversos elementos podem estar presentes, é usual empregar uma representação simplificada das relações das fases com a composição, baseada nos conceitos de cromo equivalente Cr_{eq} e níquel equivalente Ni_{eq} , conforme as Equações 2 e 3. Assim, obtém-se o chamado Diagrama de Schaeffler (Figura 3.1), no qual podem ser verificadas as composições químicas associadas aos diferentes tipos de aços inoxidáveis e a alguns tipos específicos, classificados segundo a norma AISI (*American Iron and Steel Institute*).

$$\text{Cr}_{\text{eq}} = \% \text{Cr} + 1,5 \times \% \text{Si} + \% \text{Mo} \quad (2)$$

$$\text{Ni}_{\text{eq}} = \% \text{Ni} + 30 \times (\% \text{C} + \% \text{N}) + 0,5 \times (\% \text{Mn} + \% \text{Cu} + \% \text{Co}) \quad (3)$$

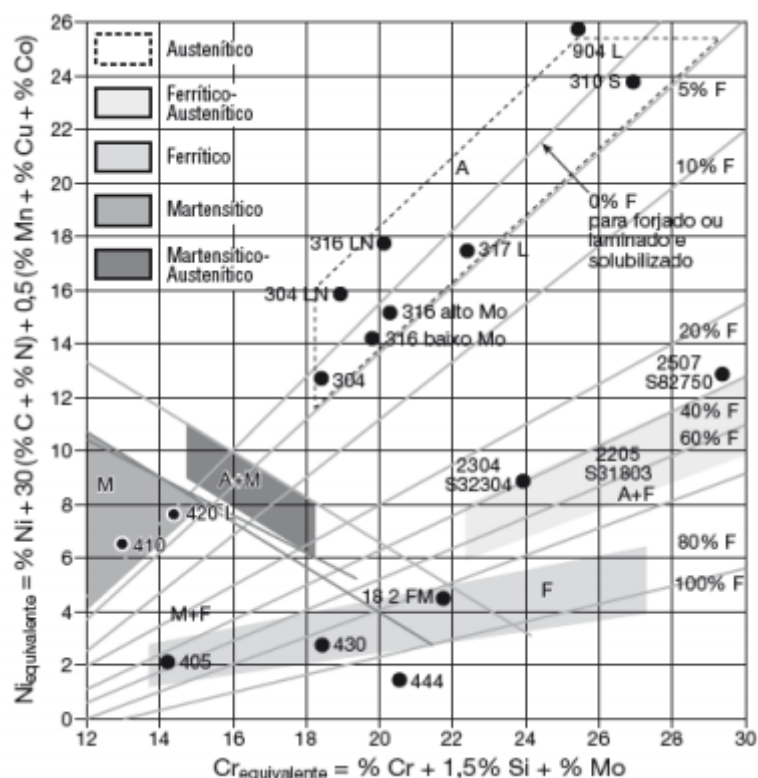


Figura 3.1: Diagrama de Schaeffler, indicando a composição química associada aos diferentes grupos de aços inoxidáveis (COLPAERT, 2008).

Os aços inoxidáveis são divididos, de acordo com a sua microestrutura, sendo as principais: as dos aços Austeníticos, Ferríticos, Martensíticos e Austenoferríticos.

Austeníticos: são ligas não-magnéticas de Fe-Cr-Ni contendo tipicamente 8% de níquel, com baixo teor de carbono. Apresentam boas propriedades mecânicas, boa soldabilidade, trabalhabilidade a frio e resistência à corrosão. Podem ser endurecidos por deformação e, neste estado, são ligeiramente magnéticos. A adição de elementos de liga como o molibdênio e a redução do teor do carbono melhoram sua resistência à corrosão (COLPAERT, 2008; KOCIJAN et al., 2011).

Ferríticos: são ligas Fe-Cr contendo de 12 a 17% de cromo com baixo teor de carbono. Não é possível endurecer através de tratamento térmico. São magnéticos e apresentam boa resistência à corrosão em meios menos

agressivos, boa ductilidade, razoável soldabilidade. Podem ser endurecidos de forma moderada através quando trabalhados a frio (COLPAERT, 2008).

Martensíticos: são ligas de Fe-Cr contendo de 12 a 14% de cromo e com alto teor de carbono. Podem ser endurecidos por tratamentos térmicos e magnéticos. Quando temperados são muito duros e pouco dúcteis, e é nesta condição que são resistentes à corrosão. Quando recozidos não apresentam bom comportamento frente à corrosão atmosférica (COLPAERT, 2008).

Aços Inoxidáveis Duplex (AID): apresentam uma estrutura misturada de austenita e ferrita, daí o termo duplex. Atualmente as ligas apresentam uma combinação de níquel e nitrogênio para produzir uma configuração da estrutura parcialmente austenítica e melhorar a resistência à corrosão. São aços que apresentam uma boa combinação de tenacidade e resistência à corrosão (SENATORE *et al.*, 2007).

Apesar das vantagens em relação a outros grupos de aços inoxidáveis, esses aços apresentam limitações, principalmente quando considerado ciclos térmicos ou processos termomecânicos durante a fabricação dos mesmos. O principal problema está relacionado à formação de fases secundárias, que levariam a uma queda na resistência à corrosão e na tenacidade, por exemplo. (FARGAS *et al.*, 2009). Dentre essas fases secundárias, podem ser mencionados carbonetos, nitretos e compostos intermetálicos, como as fases sigma, chi, R, G, pi e tau.

Na Figura 3.2 pode ser observada uma representação esquemática de curvas tempo temperatura transformação dos possíveis precipitados em aços inoxidáveis duplex, assim como os efeitos dos elementos de liga sobre os mesmos (COLPAERT, 2008).

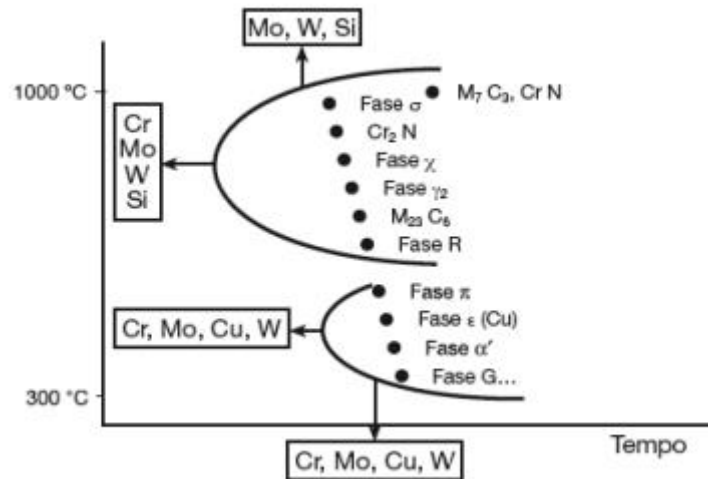


Figura 3.2: Representação esquemática de curvas tempo - temperatura - transformação dos possíveis precipitados, como carbonetos e fases intermetálicas, em aços inoxidáveis duplex, assim como os efeitos dos elementos de liga sobre os mesmos (COLPAERT, 2008).

3.2 EFEITOS DOS ELEMENTOS DE LIGA

Além do balanço de fases, uma segunda característica importante a se considerar nos aços duplex é a sua composição química. O Nitrogênio, por exemplo, é adicionado aos aços de alto teor de Cromo e Molibdênio, para que se atrase a formação das fases intermetálicas sigma e chi, quando estes são submetidos a elevadas temperaturas. As fases intermetálicas se precipitam preferencialmente nos contornos de grão e na ferrita, e são indesejáveis na microestrutura dessas ligas.

Segue abaixo um resumo básico dos quatro principais elementos de ligas contidos nos aços inoxidáveis duplex, são eles: Cromo (Cr); Molibdênio (Mo); Níquel (Ni) e Nitrogênio (N).

3.2.1 Cromo (Cr)

A quantidade mínima de cromo necessária para formar um filme passivado que seja suficiente para a proteção de um aço contra a corrosão atmosférica é de 10,5% p (porcentagem em peso). Geralmente, os aços inoxidáveis possuem pelo menos 18% p de cromo em sua composição química, e os duplex da segunda geração 22% p.

Quando é desejado um aço duplex de estrutura austenítica-ferrítica, deve-se também aumentar o teor de níquel na composição química da liga. Isto

acontece, pois o cromo é um elemento alfacênico, formador de ferrita e estabilizador da estrutura cúbica de corpo centrado do ferro, e o níquel um elemento gamagênico, formador de austenita e estabilizador da estrutura cúbica de face centrada.

O cromo, responsável pela resistência à corrosão a elevadas temperaturas, apresenta importante influência na formação e remoção de óxido em gradientes de calor resultantes de tratamento térmico ou soldagem.

Apesar de fornecer excelente ganho em relação à corrosão, o cromo também pode promover a precipitação indesejada de fases intermetálicas que fragilizam o material (NILSON, 1992; ANGELINI *et al.* 2004; MAGNABOSCO, 2009).

3.2.2 Molibdênio (Mo)

O molibdênio atua no suporte ao cromo promovendo resistência à corrosão nos aços inoxidáveis (KOCIJAN *et al.*, 2011). Quando a quantidade de cromo é de pelo menos 18% p, em ambientes que contenham cloretos, a adição deste elemento de liga torna-se quase três vezes mais eficaz do que a adição de cromo no combate a corrosão por pite e em fresta.

Este elemento químico, assim como o cromo, também é alfacênico, formador de ferrita e de fases intermetálicas (MARTINS e BONAVIDA, 2003)..

O molibdênio apresenta utilização restrita na composição dos aços inoxidáveis, nunca ultrapassando 7,5% p nos austeníticos e 4% p nos duplex, pois nestes percentuais, atingem o limite da solubilidade (GUNN, 1997; SEDRIKS, 1996).

3.2.3 Nitrogênio (N)

O nitrogênio aumenta a resistência à corrosão por pite e em fresta nos aços duplex e austeníticos e é o elemento mais efetivo no aumento da resistência da solução sólida. Este, por ser gamagênico é formador de austenita, fazendo com que a precipitação de fases intermetálicas na mesma seja mais lenta, apresenta a possibilidade de substituir as quantidades de níquel presentes nos aços inoxidáveis.

Geralmente adicionado em aços de alta resistência à corrosão e duplex que contenham alto teor de cromo e molibdênio, o nitrogênio atrasa a formação de fases intermetálicas, em especial a fase sigma, e permite o processamento e fabricação de uma grande variedade de aços duplex, mas que sua adição, bem como a de níquel, não afeta a cinética de precipitação da fase sigma na ferrita.

Para balancear as fases de um aço de estrutura duplex, adicionam-se o cromo e o molibdênio, formadores de ferrita, com o níquel e nitrogênio, formadores de austenita. Vale mencionar que o nitrogênio é adicionado praticamente até o seu limite de solubilidade e que a quantidade de níquel é ajustada para que se alcance o balanço de fases desejado.

3.2.4 Níquel (Ni)

Conforme mostra a Figura 3.3, o níquel, por ser estabilizador da austenita, promove uma mudança na estrutura do cristal do aço inoxidável, passando o mesmo de cúbico de corpo centrado (ferrítico - CCC) para cúbico de face centrada (austenítico - CFC).

O níquel apresenta-se com teores variando de 1,5% - 7% nos aços inoxidáveis duplex.

Nos aços inoxidáveis duplex, a adição do nitrogênio se mostra eficiente e barata.

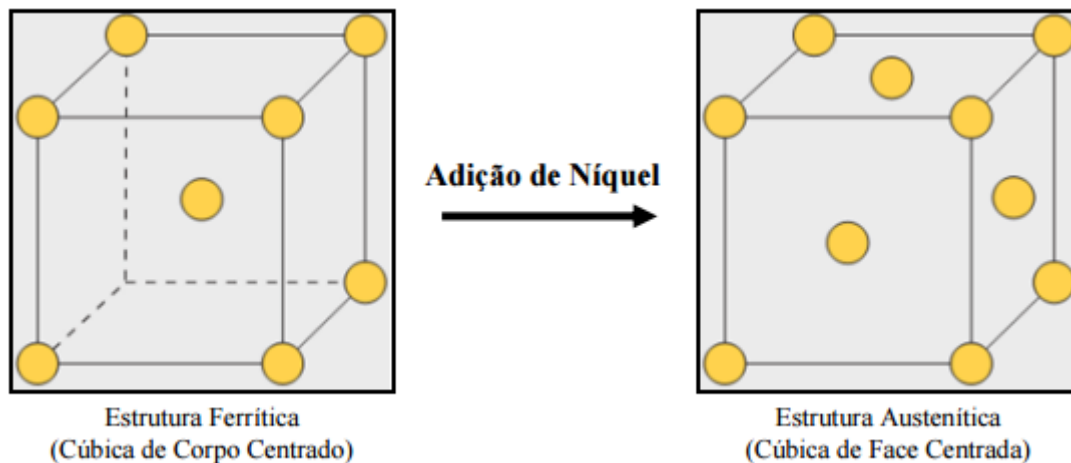


Figura 3.3: Pela adição de níquel, a estrutura cristalográfica muda de cúbica de corpo centrado (pouco ou nenhum níquel) para cúbica de face centrada (pelo menos 6% níquel – série 300). O aço inoxidável duplex, com seus teores intermediários de Níquel, apresenta uma microestrutura composta por grãos ferríticos e austeníticos (IMOA, 2009).

3.3 MICROESTRUTURA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX

A microestrutura para os aços inoxidáveis duplex deve ter ferrita e austenita nas mesmas proporções, para isso, é feito um balanceamento dos elementos de liga, além de um tratamento térmico de solubilização, e ausência de fases deletérias como Sigma (σ), Chi (χ), Pi (π), além de carbonetos e nitretos (CHAVES *et al.*, 2005).

Na prática, é feito um balanceamento dos elementos químicos estabilizadores da ferrita (cromo, molibdênio, titânio, nióbio, silício e alumínio) e dos elementos estabilizadores da austenita (níquel, manganês, carbono e nitrogênio), bem como um tratamento térmico de solubilização, em temperatura adequada, para se obter combinações próximas da proporção igualitária entre as fases. Os duplex têm, em sua composição, teores maiores de cromo (18% a 28%) e menores de níquel (3,5% a 8%) do que os usualmente encontrados nos aços inoxidáveis austeníticos (PADILHA, 2000).

O cromo, que tem a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), a mesma da ferrita (α), tende a estabilizar essa fase e junto ao Mo (CCC) auxilia na melhoria da resistência à corrosão uniforme e localizada (KOCIJAN *et al.*, 2011). Já o níquel, tem estrutura cúbica de face centrada (CFC), a mesma da

austenita (γ), e tende, por sua vez, a estabilizar esta fase (PADILHA, 2000). Já o nitrogênio favorece e acelera a formação da austenita e atua no endurecimento do material.

Desta forma, a efetividade relativa dos elementos estabilizadores de ferrita é comparada ao cromo e expressa em termos de cromo equivalente (Cr_{eq}), enquanto elementos que estabilizam a austenita são expressos em termos de níquel equivalente (Ni_{eq}), (*American Society for Testing and Materials*, 2001):

Os duplex tendem a precipitar mais as fases deletérias do que os aços austeníticos. Os aços Superduplex, por terem teores maiores de Cr e Mo, e em alguns casos terem W, são mais susceptíveis à precipitação de fases que os duplex. Os aços duplex que possuem baixos teores de carbono solidificam-se com estrutura ferrítica e a austenita forma-se já no estado sólido, isto é, a fase austenita é formada a partir da fase ferrita inicial. Os que possuem maior teor de carbono, também solidificam primeiramente a ferrita e o carbono enriquece o líquido remanescente, o que condiciona a solidificação posterior da austenita e carbonetos de cromo. A austenita pode ainda, formar-se durante o resfriamento nos grãos de ferrita (PADILHA *et al.*, 1988; POHL *et al.*, 1988). Os aços duplex podem apresentar resistência à corrosão por pite muito baixa quando apresentarem em sua microestrutura fases terciárias (deletéria), mesmo apresentando um PREn elevado.

De acordo com o diagrama apresentado na Figura 3.4, os aços duplex solidificam-se como ferrita, durante o resfriamento parte da ferrita se transforma em austenita, mas, devido à baixa velocidade desta reação, um elevado teor de ferrita é mantido.

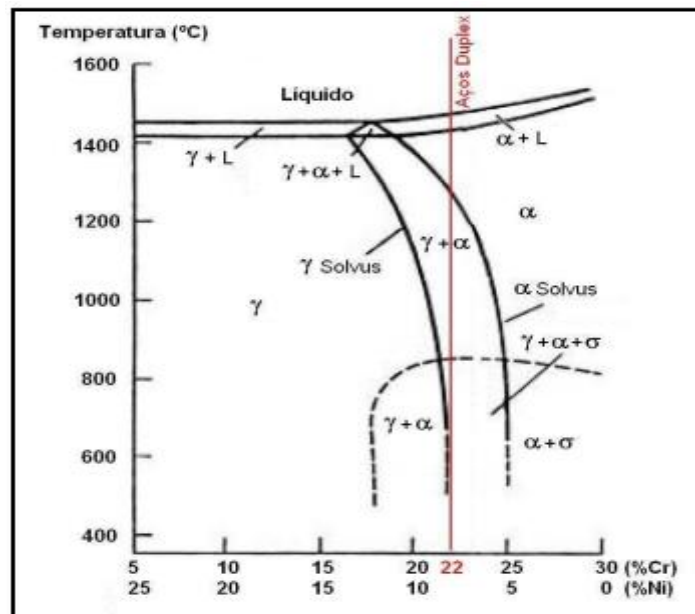


Figura 3.4: Diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni para um teor de ferro de 70% (PADILHA *et al.*, 1994).

3.2.1 Austenita secundária (γ_2)

Quando o aço é tratado ou trabalhado termicamente, a quantidade de ferrita presente nessas temperaturas mais elevadas, geralmente, é maior do que a quantidade de ferrita presente em temperaturas mais baixas. Esse excesso de ferrita acaba se convertendo em austenita secundária no resfriamento. Assim a austenita secundária nucleia e cresce na matriz ferrítica. Esta fase é chamada de austenita secundária, pois possui uma morfologia diferente da matriz de austenita original (SHEK *et al.*, 1996).

A austenita secundária é pobre em cromo e isenta de molibdênio, o que explica a sua severa corrosão seletiva.

A Figura 3.5 mostra um aço duplex contendo a fase intermetálica austenita secundária. Note que a fase austenita secundária aparece finamente dispersa na matriz ferrítica, enquanto que a fase austenita aparece em tamanho maior se comparada à fase intermetálica. O tratamento térmico realizado para se obter tal microestrutura foi envelhecimento a 700°C por 30 minutos (GHOSH *et al.*, 2008).

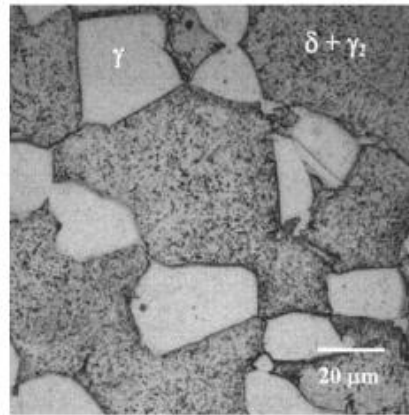


Figura 3.5: Microestrutura de um aço duplex contendo precipitação fina de fase intermetálica austenita secundária na matriz ferrítica e ilhas de austenita (claro). (GHOSH *et al.*, 2008).

3.2.2 Fase Sigma (σ)

A fase sigma é a fase intermetálica mais estudada nos aços inoxidáveis duplex, por ser uma fase com maior volume de precipitação e maior responsável pelas alterações observadas em termos de resistência à corrosão. Através de uma análise química é visto que a fase sigma é enriquecida de Cr, Mo (NILSON, 1992; KOBAYASHI *et al.*, 1999; ANGELINI *et al.* 2004), logo, é dependente do teor das mesmas (HUANG *et al.*, 2005; SATHIRACHINDA *et al.*, 2009; SHEK *et al.*, 1996).

A formação da fase sigma ocorre devido a exposição do aço na temperatura entre 600°C e 1000°C (KOBAYASHI *et al.*, 1999; ZUCATO *et al.*, 2002; VILLANUEVA *et al.* 2006; POHL *et al.*, 2007; ELMER *et al.*, 2007; GHOSH *et al.*, 2008; FARGAS *et al.*, 2009), sendo mais rápida entre 700°C e 900°C (KOBAYASHI *et al.*, 1999; NASCIMENTO *et al.*, 2003; TAVARES, *et al.*, 2006). A transformação ocorre quando a ferrita, ao ser exposta a altas temperaturas dissocia-se em duas fases, a fase sigma e a austenita secundária (POHL *et al.*, 2007; ESCRIBA *et al.*, 2009), e a nucleação inicia-se nos contornos de grão ferríticos-austeníticos e o seu crescimento ocorre no interior dos grãos de ferrita de forma muito rápida (REICK *et al.*, 1998; KOBAYASHI *et al.*, 1999; SHEK *et al.*, 1996; ZUCATO *et al.*, 2002; MÉSZÁROS *et al.*, 2005; SIEURIN *et al.*, 2006; TAVARES, *et al.*, 2006; ELMER *et al.*, 2007; ESCRIBA *et al.*, 2009;).

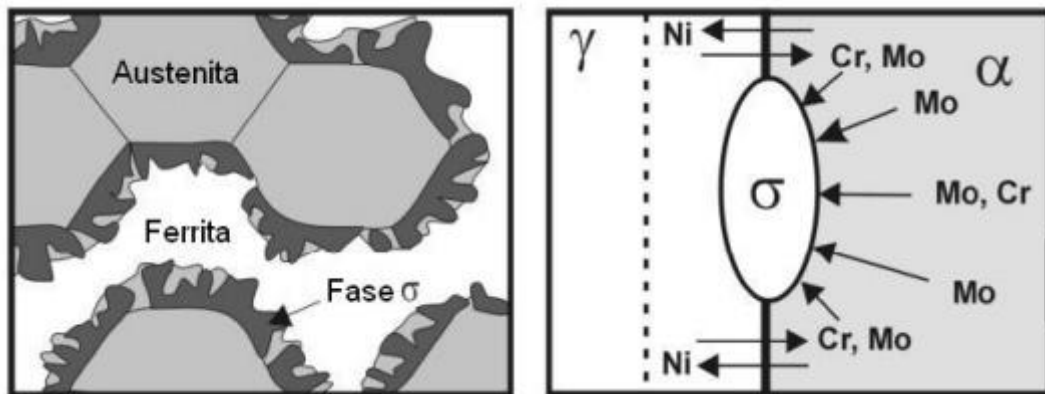


Figura 3.6: Desenho esquemático da nucleação da fase sigma na interface ferrita/austenita (SIEURIN *et al.*, 2006).

A medida que a fase sigma cresce, a ferrita diminui. E isso está diretamente relacionado com o teor de Cr e Mo, que aceleram a formação da fase sigma (HUANG *et al.*, 2005; TODOROV *et al.*, 2009; SOUZA JR *et al.*, 2007), provocando o empobrecimento desses elementos nas regiões vizinhas, diminuindo assim a resistência a corrosão nesses aços (MACHADO, 2000). De forma inversa, o Ni, que é um elemento estabilizador da austenita retarda a formação da fase sigma além de elevar as propriedades mecânicas dos aços duplex e também a resistência à corrosão por pites e a corrosão por fresta (HUANG *et al.*, 2005; SOUZA JR *et al.*, 2007).

A Figura 3.7 mostra a microestrutura típica da formação da fase sigma ocorrendo na fase ferrítica.

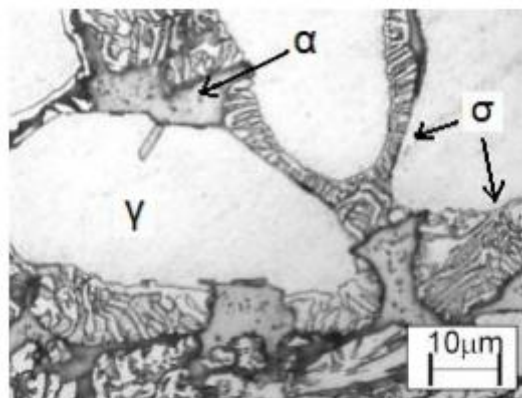


Figura 3.7: Microestrutura típica da formação da fase sigma na fase ferrita (SIEURIN *et al.*, 2006)

Há duas maneiras possíveis para minimizar a formação de fase σ : a primeira é a redução da taxa de precipitação da fase pela adição de Al, Zr, Sn e W. A segunda é o desenvolvimento de um procedimento de resfriamento que minimize o tempo de precipitação fase secundária no intervalo de 650-1.000°C (YOO *et al.*, 2010).

3.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Nos tratamentos térmicos de aços inoxidáveis duplex, estes apresentam um comportamento muito próximo do equilíbrio estável e metaestável, produzindo uma estrutura formada por lamelas, com grãos alongados na direção de laminação e composta por uma matriz ferrítica com ilhas de austenita, como mostra a Figura 3.8 (SENATORE *et al.*, 2007). A interface ferrita-austenita apresenta uma energia menor do que no contorno de grão ferrita-austenita ou austenita-austenita (TOTTEN, 2007).

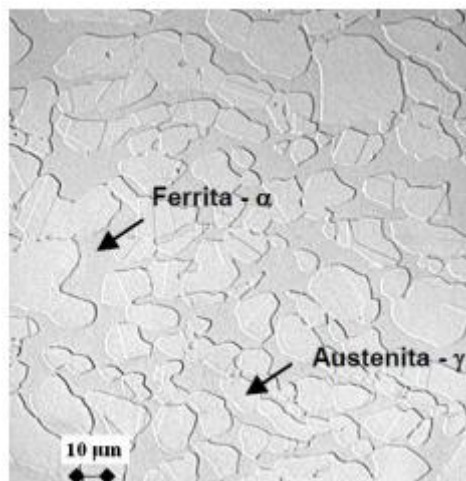


Figura 3.8: Microestrutura típica do aço inoxidável duplex após um trabalho a quente (SENATORE *et al.*, 2007).

Um tratamento térmico importante a ser feito no aço duplex é o tratamento de solubilização cujo objetivo é obter teores iguais de ferrita e austenita (TOTTEN, 2007; MÉSZÁROS *et al.*, 2005). Nesse tratamento, o aço

é levado a temperaturas de 1050°C e resfriado rapidamente para evitar a formação de outras fases (TOTTEN, 2007). A Figura 3.9 mostra uma micrografia do aço duplex UNS S31803 após um tratamento térmico a 1300°C seguido de um resfriamento rápido. Nela, observa-se a presença predominante de ferrita (em concentração de aproximadamente 97%) e a nucleação de austenita (com morfologia de pequenas ilhas, com concentração de aproximadamente 3%).

A austenita é nucleada nos contornos de grão, mas podem precipitar no interior do grão ferrítico quando resfriado em taxas de resfriamento baixas (SIEURIN *et al.*, 2006).

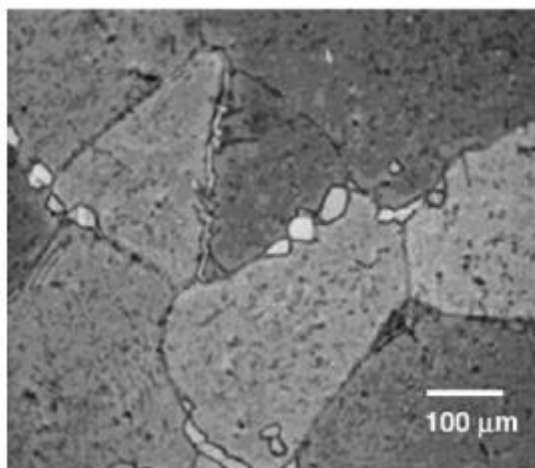


Figura 3.9: Microestrutura típica após um tratamento térmico a 1300°C. A fase escura representa a fase ferrita enquanto que as ilhas claras representam a fase austenita (GHOSH *et al.*, 2008).

3.5 REATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA POTENCIODINÂMICA (EPR)

O teste EPR tem sido aplicado a uma variedade de materiais, desde aços a outras ligas. Esse teste representa a dependência funcional da densidade da corrente em resposta a alterações de potenciais aplicados. São também, rápidos e respondem a efeitos combinados de certo número de fatores que influenciam nas propriedades do material, além de serem suficientemente sensíveis para detectar mudanças na estrutura após tratamento térmico (ČÍHAL *et al.*, 2001).

O teste EPR tem sido aplicado a uma variedade de materiais - aços inoxidáveis (austeníticos, ferríticos, martensíticos e duplex), à base de níquel, aços inoxidáveis de alta liga e aços ao carbono de baixa liga (ČÍHAL *et al.*, 2007).

Os métodos eletroquímicos são a representação da dependência funcional da densidade da corrente em resposta a alterações de potencial aplicado (ČÍHAL *et al.*, 2001).

As técnicas de reativação potenciodinâmica são rápidas, não destrutivas e respondem a efeitos combinados de certo número de fatores que influenciam nas propriedades do material, além de serem suficientemente sensíveis para detectar mudanças na estrutura após tratamento térmico (ČÍHAL *et al.*, 2001). Esta técnica utilizada para estabelecer a resistência dos aços inoxidáveis e ligas a susceptibilidade à corrosão intergranular e a corrosão sob tensão, e os estudos de precipitação nos contornos de grãos e outras alterações locais da estrutura e composição da liga. Pelo teste EPR, a amostra e/ou o objeto de campo a ser estudado (eletrodo de trabalho) é testado em soluções ácidas, na maioria das vezes constituídos por uma mistura de ácido sulfúrico (0,01-5 M H_2SO_4) e tiocianato de potássio (0,001-0,1 M KSCN) (ČÍHAL *et al.*, 2007).

O método eletroquímico mais utilizado é o DL-EPR, pois apresenta uma ótima reprodutividade e é mais sensível na determinação de baixos graus de sensibilização, apresentando boa correlação com as estruturas “mistas” e “degraus”, obtidas após ataque com ácido oxálico (prática A) para o caso dos aços austeníticos.

Os testes eletroquímicos potenciodinâmicos são suficientemente sensíveis para detectar mudanças estruturais nos materiais tratados termicamente que vão muito além dos aços inoxidáveis somente, e podem ser usados como ensaios não destrutivos que visam elucidar as propriedades e o comportamento dos materiais (ČÍHAL *et al.*, 2001).

O ensaio DL-EPR tem a vantagem de ser independente do acabamento superficial. Este teste foi usado pela primeira vez para aços inoxidáveis austeníticos. Além disso, a melhor vantagem desta técnica é que ela obtém um

valor quantitativo do grau de sensitização ao invés de apenas uma apreciação qualitativa com ataques metalográficos (LOPEZ *et al.*, 1997).

3.6 POLARIZAÇÃO DE REATIVAÇÃO POTENCIOCINÉTICA DE CICLO DUPLO

A polarização anódica é um ensaio muito simples de ser feito, pois apenas um lixamento é suficiente para que a amostra possa ser ensaiada, sem necessidade de polimento. Isso acontece porque a polarização anódica faz esse serviço ao mesmo tempo em que dissolve possíveis inclusões que podem levar a corrosão por pite.

O ensaio consiste em polarizar anodicamente, a partir do potencial de corrosão (E_{corr}), a amostra até um potencial onde o material encontra-se passivo com uma taxa de varredura constante V_{s-1} . Uma vez atingindo este potencial a amostra é polarizada novamente até o potencial de corrosão no sentido reverso. Neste teste, a reativação a partir de um potencial de passivação é precedida por uma polarização anódica. Como resultado, se o material estiver sensitizado, dois picos de densidade de corrente anódica podem ser obtidos: um de ativação i_a , e outro de reativação, i_r como mostrado na Figura 3.10.

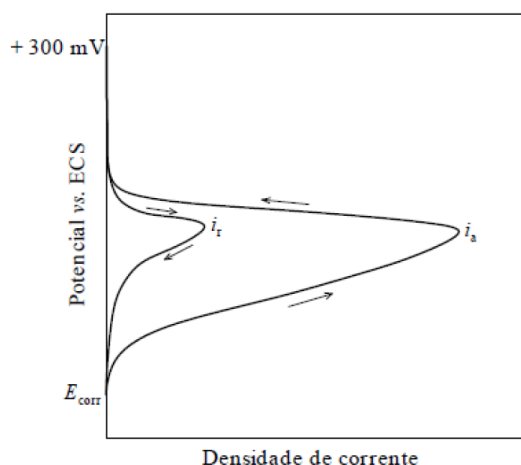


Figura 3.10: Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) para o aço inoxidável do tipo AISI 304 sensitizado. (WOLYNEC, 2003).

3.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

A lei de Ohm define resistência em termos de uma relação entre voltagem (E) e corrente (I), Equação 4.

$$R = \frac{E}{I} \quad (4)$$

Esta relação é muito bem conhecida e representa o resistor ideal. Um resistor ideal tem várias propriedades: segue a Lei de Ohm a toda a corrente e níveis de voltagem; o valor da resistência é independente da frequência e, num sistema de corrente alternada (CA), a tensão e a corrente estão em fase.

Os sistemas eletroquímicos se comportam como um circuito elétrico, porém exibem comportamentos muito mais complexos e forçam o abandono do conceito simples de resistência. Em seu lugar utiliza-se o conceito de impedância, que é um parâmetro de circuito mais geral. Como a resistência, a impedância é uma medida da habilidade de um circuito para resistir ao fluxo de corrente elétrica e não se restringe somente às propriedades acima.

A Impedância Electroquímica é normalmente medida aplicando-se um potencial alternado a uma célula eletroquímica e medindo a corrente que também será alternada. Se for aplicado um potencial de excitação senoidal, a resposta para este sinal será uma corrente também senoidal, na mesma frequência de excitação (BOB, 2005). O sinal de excitação pode ser expresso como uma função do tempo Equação (5).

$$E(t) = E_0 \cos(\omega \cdot t) \quad (5)$$

$E(t)$ é o potencial no tempo t e E_0 é a amplitude do sinal, e ω é a frequência radial. A relação entre a frequência radial ω (expressa em radianos/segundo) e a frequência f (expressa em hertz) é apresentada na Equação (6).

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (6)$$

Num sistema linear, o sinal de resposta $I(t)$, está em fase e tem uma amplitude diferente Equação (7)

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \theta) \quad (7)$$

A expressão análoga à Lei de Ohm permite calcular a impedância do sistema eletroquímico segundo a Equação (8).

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \theta)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \theta)} \quad (8)$$

A impedância é expressa então em termos de uma amplitude, Z_0 , e ângulo de fase θ . Utilizando a relação matemática de Euler, na Equação (9), é possível expressar a impedância como uma função complexa em termos de potencial Equação (10) e em termos de corrente Equação (11).

$$\exp(j\theta) = \cos\theta + j\sin\theta \quad (9)$$

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (10)$$

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\theta) \quad (11)$$

A impedância então é expressa como um número complexo Equação (12).

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 \exp(j\theta) = Z_0 (\cos\theta + j\sin\theta) \quad (12)$$

A impedância $Z(\omega)$ é composta de uma parte real e de uma parte imaginária. Se a parte real for colocada no eixo x e a imaginária no eixo y teremos o chamado Diagrama de Impedância de Nyquist, conforme mostra a Figura 3.11.

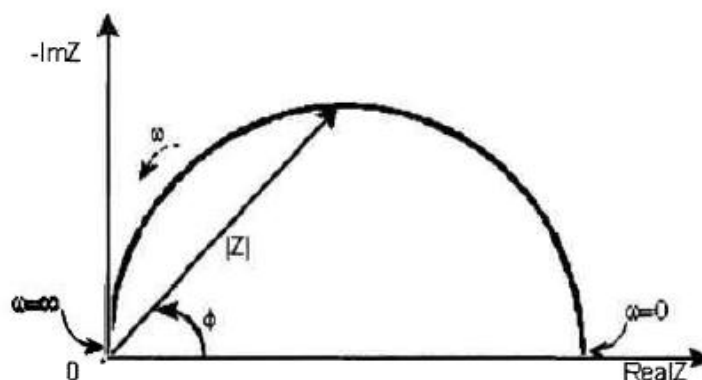


Figura 3.11: Diagrama de Nyquist com o vetor de impedância (BOB, 2005).

A Figura 3.11 mostra que os dados de impedância relativos a baixas frequências estão do lado direito, e os de alta, do lado esquerdo.

No diagrama de Nyquist a impedância pode ser representada como um vetor de módulo $|Z|$. O ângulo entre este vetor e o eixo x é o ângulo de fase (θ).

O Diagrama de Nyquist da Figura 3.11 resulta de um circuito representado na Figura 3.12. O semicírculo é característico de um circuito com uma única constante de tempo (RC). Diagramas de impedância eletroquímicos contêm muitas vezes várias constantes de tempo.

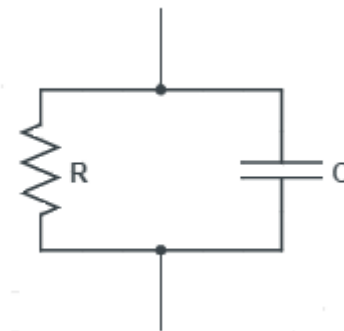


Figura 3.12: Circuito elétrico equivalente com uma única constante de tempo. (MANSFELD 1995).

Uma outra apresentação bastante conhecida dos dados de impedância é o diagrama de Bode, onde a impedância ou o ângulo de fase são colocados em função da frequência, conforme mostra a Figura 3.13.

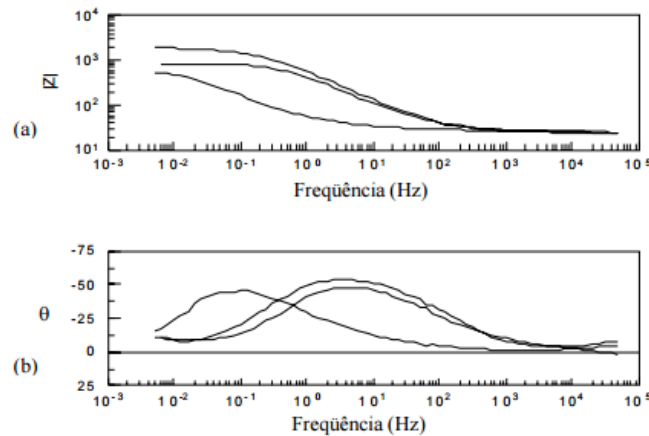


Figura 3.13: Representações de Bode (a) módulo da impedância x logaritmo de frequência (b) ângulo de fase x logaritmo de frequência MANSFELD (1995).

Um dos maiores sucessos na aplicação da técnica de Impedância Eletroquímica (EIE) está na avaliação de filmes passivos formados sobre metais.

Segundo MANSFELD (1995), o sistema constituído de um substrato metálico revestido com um filme passivo com defeitos imerso num eletrólito, pode ser representado pelo circuito elétrico equivalente representado na Figura 3.14.

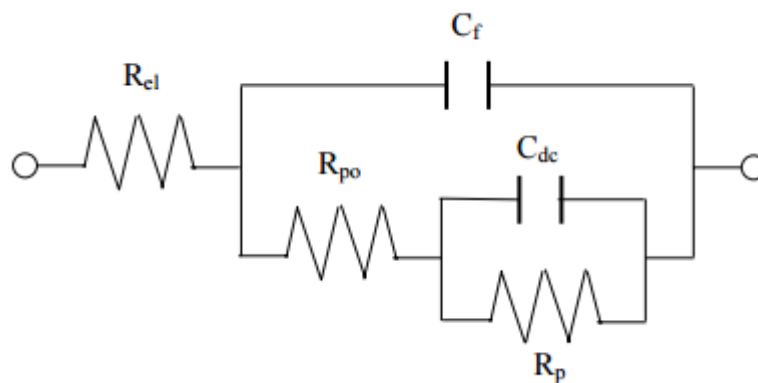


Figura 3.14: Circuito elétrico equivalente referente ao modelo geral para o estudo de filmes passivos aplicados sobre metais (MANSFELD, 1995).

O diagrama de Bode que representa o espectro de impedância referente ao circuito elétrico equivalente proposto por Mansfield pode ser representado pela Figura 3.15.

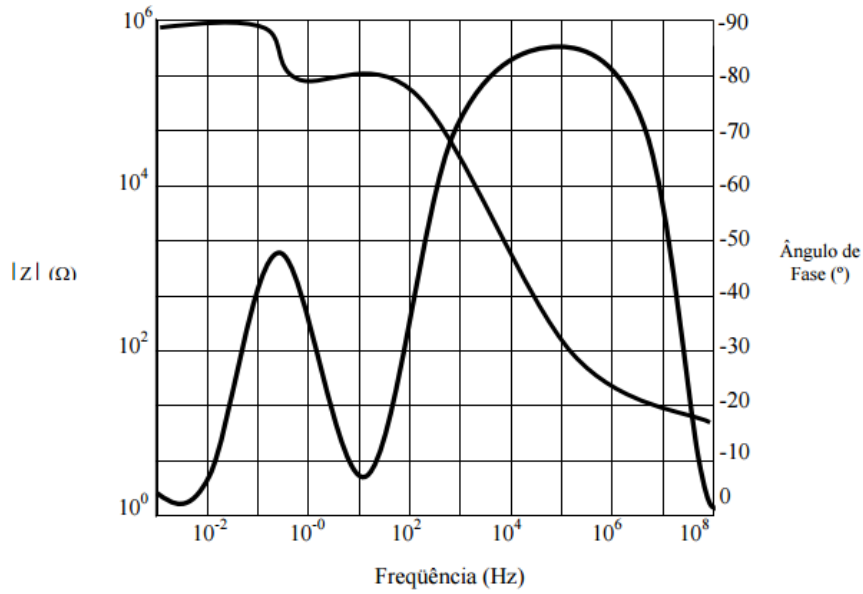


Figura 3.15: Diagrama de Bode que representa o espectro de impedância do circuito elétrico equivalente de um sistema constituído de um substrato metálico revestido com um filme passivo imerso num eletrólito (MANSFELD, 1995).

No circuito equivalente proposto representado na Figura 3.14, R_{Ω} representa a resistência não compensada entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, C_f representa a capacitância do filme passivo que pode ser dada pela equação (13).

$$C_f = \epsilon \epsilon_0 = \frac{A}{4\pi d} \quad (13)$$

Onde ϵ é a constante dielétrica do filme, $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$ a constante dielétrica do ar, A a área exposta no teste e d a espessura do filme.

Tomando como base o modelo proposto, R_{po} representa a resistência dos poros existentes no filme passivo, que permitem a condução iônica através do filme, R_p é a resistência a polarização da área entre o metal e o filme passivo na qual a corrosão ocorre e C_{dc} é a capacitância correspondente à dupla camada elétrica que se forma quando um eletrodo é imerso num eletrólito. Os parâmetros R_{po} , R_p e C_{dc} estão relacionados à área A_d , onde efetivamente ocorre a corrosão, segundo as relações matemáticas representadas pelas equações (14 – 16).

$$R_{po} = \frac{R_{po}}{A_d} = \frac{\rho d}{A_d} \quad (14)$$

$$R_p = \frac{R_p}{Ad} \quad (15)$$

$$C_{dc} = C^{\circ}dcAd \quad (16)$$

A área que efetivamente sofre corrosão Ad pode ser estimada a partir das estimativas dos parâmetros R_{po} , R_p e C_{dc} que podem ser obtidos através de modelos matemáticos de circuitos elétricos equivalentes que melhor representam os sistemas eletroquímicos envolvidos.

Pode-se verificar que o parâmetro R_{po} equação (14) pode diminuir com o decréscimo da resistência do filme ou com o decréscimo da densidade do filme (ρ) e/ou com o aumento da área Ad .

TITZ *et al.*, (1989) realizaram estudos com aço carbono onde conseguiram estimar o parâmetro C°_{dc} para filmes orgânicos, como sendo da ordem de $25 \mu F cm^{-2}$.

ARMSTRONG (1992) realizou estudos de impedância com aço protegido com filmes orgânicos e também determinou C°_{dc} , R°_{po} e R°_p e verificou que o filme passivo tem poucos poros, mas quando o eletrólito penetra e atinge a interface com o metal, uma rápida remoção do filme ocorre. KENDIG *et al.* (1993) propuseram a existência de uma relação entre R_{po} e o grau de deslocamento do filme passivo.

A impedância de um sistema constituído de um metal e um filme passivo imerso num eletrólito, considerando o modelo proposto, assume valores de magnitude diferentes, variando desde R_{el} para altas frequências até $R_{el} + R_{po} + R_p$ para baixas frequências.

O ângulo de fase também é um parâmetro muito útil para indicar o grau de proteção dos filmes passivos, conforme mostra o diagrama da Figura 3.16.

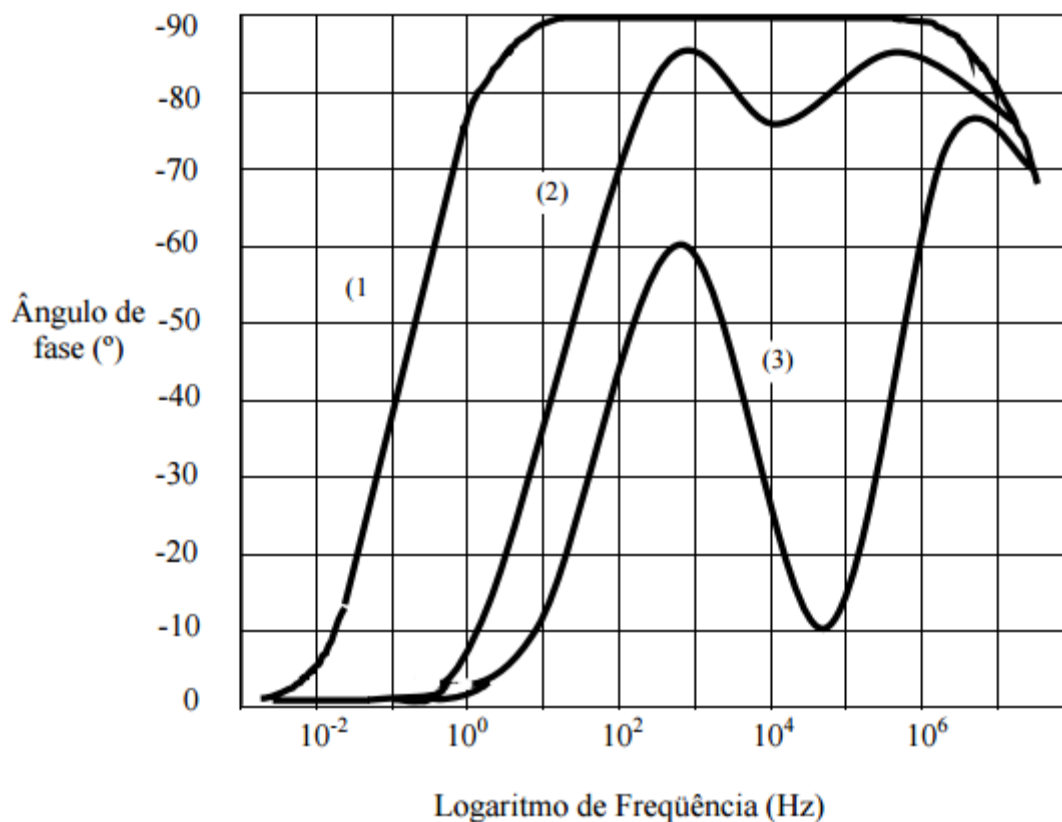


Figura 3.16: Diagramas de Bode (ângulo de fase vs. Logaritmo de frequência) dos espectros de impedância para três sistemas diferentes, constituídos de um mesmo substrato metálico, revestidos com filmes passivos que oferecem diferentes graus de proteção e imersos (MANSFELD, 1995).

A representação de Bode da Figura 3.16 mostra que quanto maior o ângulo de fase para um mesma frequência [Ex. $\log(10^4)$], maior será o grau de proteção que o filme oferece ao substrato metálico.

Referindo-se à representação de Nyquist, que coloca no mesmo plano a impedância real (Z') e a imaginária (Z'') para as situações apresentadas acima, tem-se respectivamente os diagramas das Figuras 3.17 - 19.

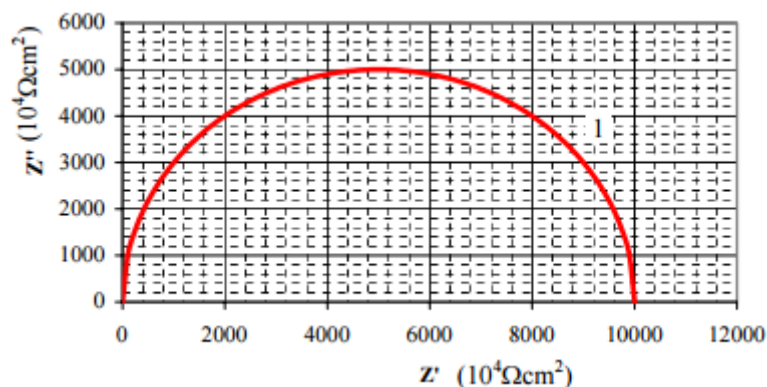


Figura 3.17: Diagrama de Nyquist para a impedância de um filme passivo com: $R_{po} = 104 \, \Omega$, $R_p = 108 \, \Omega$ e $C_{dc} = 4 \times 10^{-11} \, F$ (MANSFELD,1995).

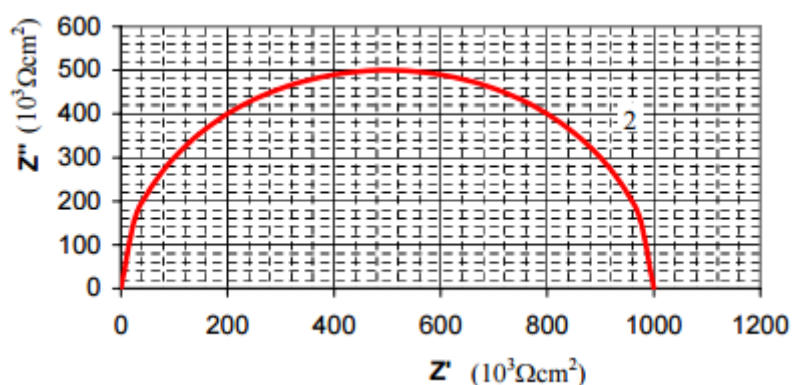


Figura 3.18: Diagrama de Nyquist para a impedância de um filme passivo com: $R_{po} = 103 \, \Omega$, $R_p = 106 \, \Omega$ e $C_{dc} = 4 \times 10^{-9} \, F$ (MANSFELD,1995).

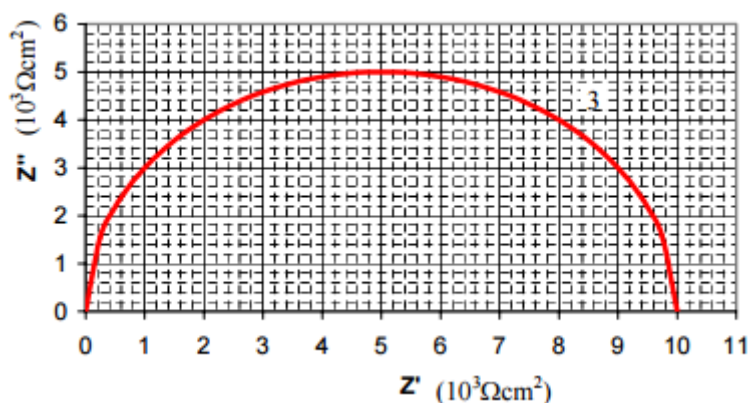


Figura 3.19: Diagrama de Nyquist para a impedância de um filme passivo com: $R_{po} = 102 \, \Omega$, $R_p = 104 \, \Omega$ e $C_{dc} = 4 \times 10^{-7} \, F$ (MANSFELD,1995).

As representações de Nyquist nas Figuras 3.17 – 19 mostram os diferentes níveis de proteção do filme que vai da maior proteção (maior

impedância real) Figura 3.17 para o que menos possui proteção (menor impedância real) Figura 3.19.

Utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIS SCHAFTINGHEN (2004) e seus colaboradores avaliaram a natureza dos filmes de BTSE desenvolvidos sobre aço carbono antes e após o processo de cura, conforme mostram as Figuras 3.20 e 3.21 respectivamente.

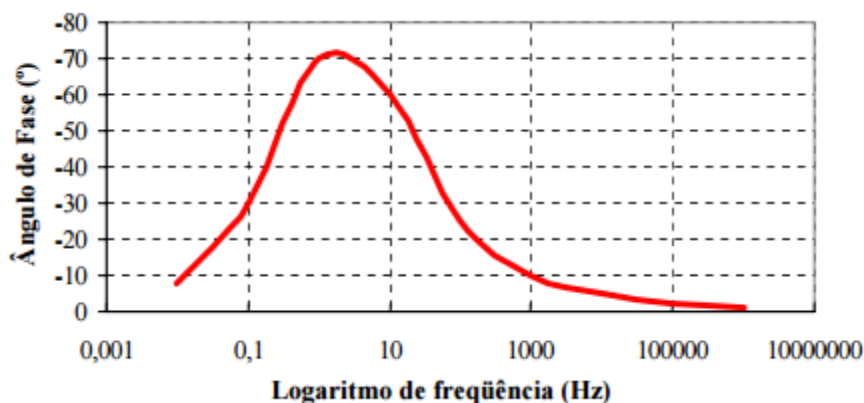


Figura 3.20: Diagrama de Bode com uma constante de tempo para um filme de BTSE desenvolvido sobre aço carbono antes do processo de cura (SCHAFTINGHEN *et al.*, 2004).

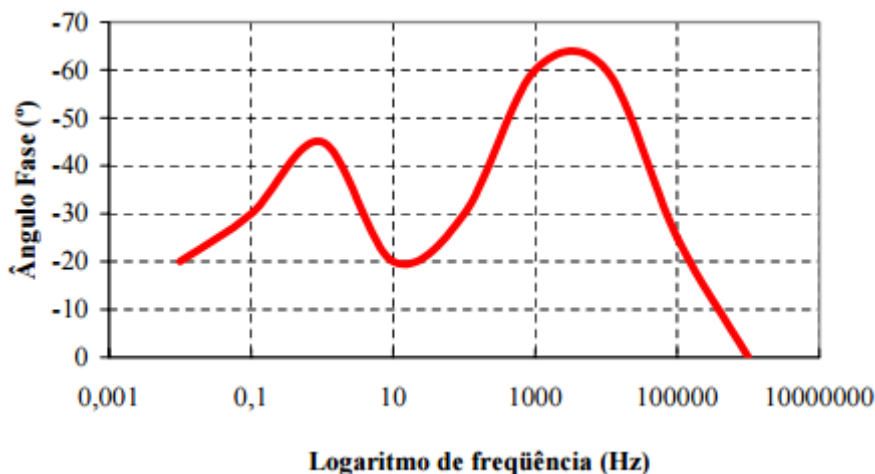


Figura 3.21: Diagrama de Bode com duas constantes de tempo para um filme de BTSE desenvolvido sobre aço carbono após o processo de cura (SCHAFTINGHEN *et al.*, 2004).

Esses estudos permitiram a adoção de modelos de circuito equivalentes para interpretação dos dados, conforme ilustra a Figura 3.22.

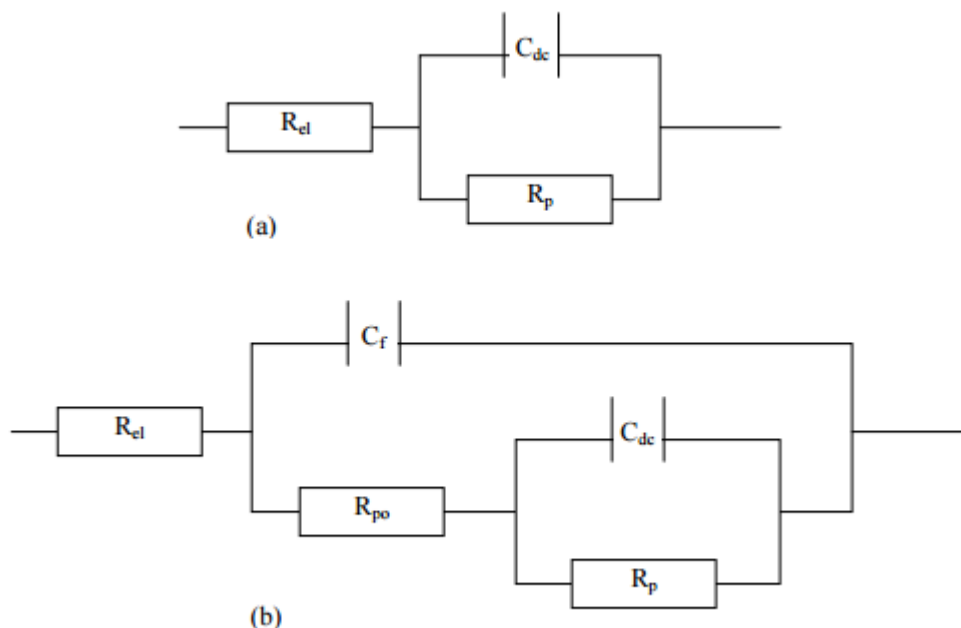


Figura 3.22: Circuitos equivalentes para um filme de BTSE aplicado sobre aço carbono: (a) filme não curado com uma constante de tempo (b) filme curado, com duas constantes de tempo (SCHAFTINGHEN *et al.*, 2004).

Na Figura 3.22(a) R_{el} representa a resistência do eletrólito, C_{dc} a capacitância entre as camadas e R_p a resistência da reação na interface. C_{dc} e R_p representam o comportamento eletroquímico da superfície do aço BTSE não curado.

A Figura 3.22(b) representa um modelo mais complexo, isto é, com duas constantes de tempo. Os dois novos componentes C_f e R_{po} representam as propriedades do filme do aço BTSE curado.

Para cada situação esses parâmetros podem ser calculados e comparados entre si na avaliação da qualidade da barreira passiva.

3.7.1 Elementos de Circuito e Circuito Equivalente

Existe uma razoável correlação entre um dado processo físico e um elemento de circuito. Um processo corrosivo envolve simultaneamente diversos processos físicos e, portanto, o seu circuito equivalente será composto por diferentes elementos de circuito (WOLYNEC, 2003).

Essa correlação pode ser organizada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Correlação entre os processos físicos e os elementos de circuito elétrico

Processo físico	Elemento de circuito
• transferência de carga	• resistores R_e, R_p
• dupla camada elétrica	• capacitor C_{dc}
• camadas superficiais dielétricas (revestimentos orgânicos e óxidos)	• capacitor C
• adsorção	• pseudocapacitor C_θ e resistor R_θ
• transporte de massa	• pseudocapacitor C_w e pseudo-resistor R_w

Fonte: (WOLYNEC, 2003)

3.7.2 Resistor, Capacitor e Indutor

A impedância de uma resistência é dada por:

$$Z_R(i\omega) = R \quad (17)$$

O componente real $Z' = R$ e a componente imaginária $Z'' = 0$. A impedância de um capacitor é descrita como:

$$Z_C(i\omega) = 1/i\omega C \quad (18)$$

A componente real $Z' = 0$ e a componente imaginária terão valores negativos para capacitâncias positivas, o qual corresponde a um ângulo de fase de 90° atrasada.

A impedância para um indutor é:

$$Z_L(i\omega) = i\omega L \quad (19)$$

Este somente possui componente imaginária, a qual será positiva para valores positivos de indutância.

O plano complexo para os três elementos são representados na Figura 3.23, para valores de circuito de $R = 100 \text{ Ohm}$, $C = 10^{-6} \text{ F}$ e $L = 10^{-6} \text{ H}$. a combinação entre R e L em séries (Figura 3.23a) e a combinação de R e C em série (Figura 2.23b).

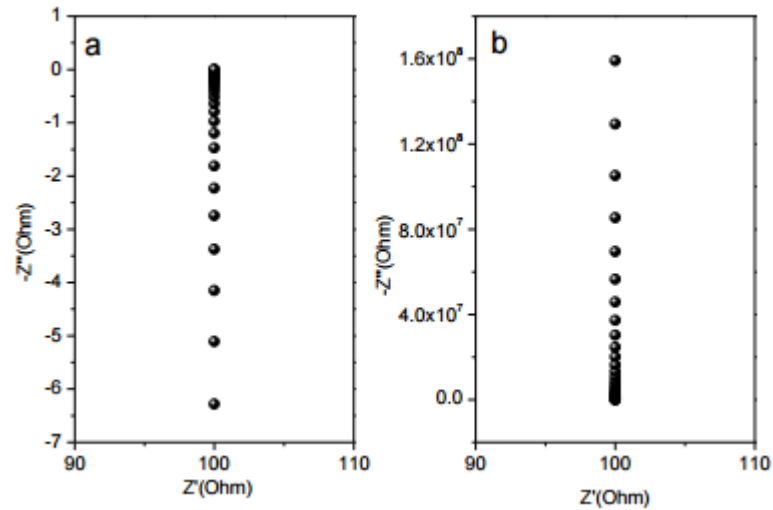


Figura 3.23: Diagrama de Nyquist para (a) um indutor $L = 10^{-6}$ H em série com uma resistência $R = 100$ Ohm, e (b) um capacitor $C = 10^{-6}$ F em série com uma resistência $R = 100$ Ohm.

3.7.3 Elemento de Fase Constante – CPE

Um elemento de fase constante possui dois parâmetros, Q que tem unidade de $F \cdot cm \cdot s^{-n-1}$ ou $Ohm^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ e n que está relacionado com o ângulo de rotação de um capacitor puro no plano complexo. O CPE é descrito como:

$$Z_{CPE}(i\omega) = 1/[Q (i\omega)^n] \quad (20)$$

O plano complexo para um CPE que possui valor de $Q = 10^{-6}$ e $n = 0,8$ em série com uma resistência está representado na Figura 3.23. Para um circuito com CPE em paralelo com uma resistência o plano complexo está representado na Figura 3.24.

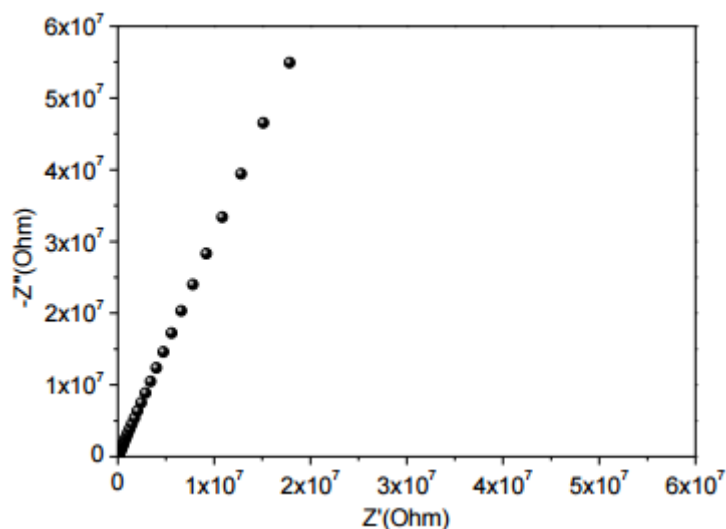


Figura 3.24: Diagrama de Nyquist para um CPE com $Q = 10^{-6}$ e $n = 0,8$ em série com uma resistência $R = 100$ Ohm.

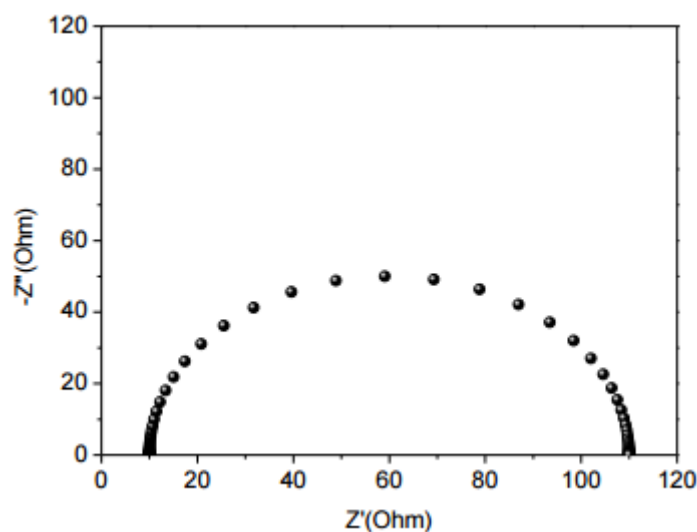


Figura 3.25: Plano complexo para um circuito com $R_s = 10$ Ohm em série com um CPE com $Q = 10^{-6}$ e $n = 1$ em paralelo com uma resistência $R = 100$ Ohm.

A resposta de impedância de um sistema eletroquímico geralmente reflete a distribuição da reatividade que é comumente representada por um circuito elétrico equivalente como o elemento de fase constante (CPE – *constant phase element*). A impedância associada com uma reação faradaica simples, sem difusa, pode ser expressa em termos de um CPE (Equação 21).

$$Z(\omega) = R_e + R_t / [(j\omega)^n Q R_t] \quad (21)$$

Onde R_e é a resistência ôhmica e R_t é a resistência de transferência de carga. Os parâmetros Q e n são independentes da frequência. Quando $n = 1$, tem unidade de um capacitor ($F \cdot cm^{-2}$) e representa a capacitância da interface. Quando $n < 1$, o sistema mostra um comportamento que tem sido atribuído à heterogeneidade da superfície ou pela contínua distribuição de constantes de tempo para reações de transferência de carga (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008; HIRSCHORNA *et al.*, 2010). Independente do comportamento do CPE, o ângulo de fase associada com o CPE é independente da frequência. Para eletrodos bloqueados, ausência de reação faradaica, a equação 10 pode ser expressa como:

$$Z(\omega) = R_e + 1/[(j\omega)^n Q] \quad (22)$$

A dispersão das constantes de tempo levando a um comportamento de CPE pode ser atribuída à distribuição das constantes de tempo ao longo da área do eletrodo, envolvendo somente uma distribuição bidimensional ou tridimensional. A distribuição em 2-D pode ser atribuída à heterogeneidade da superfície como contornos de grãos, faces de cristais em eletrodos policristalinos, ou outras variações das propriedades da superfície. Uma representação esquemática da distribuição em 2-D da superfície do eletrodo é apresentada na Figura 3.25. A distribuição superficial resulta em um efetivo comportamento RC no qual o somatório das diferentes constantes de tempo é representado por um CPE.

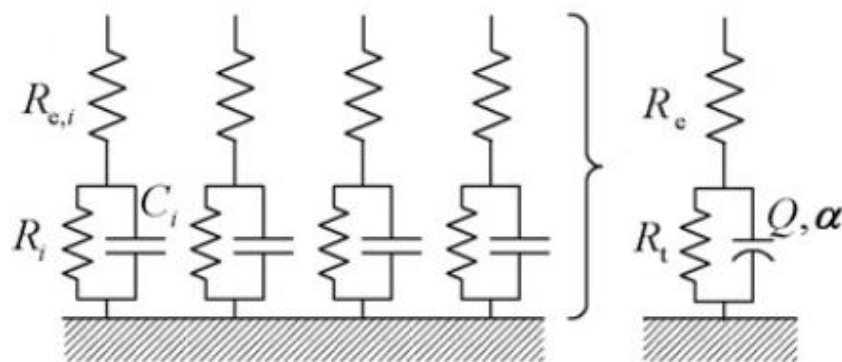


Figura 3.26: Representação esquemática de uma distribuição superficial das constantes de tempo (R_iC_i) na presença de uma resistência ôhmica ($R_{e,i}$), para uma apropriada distribuição das constantes de tempo, esta pode ser expressa por um CPE.

Onde R_e é a resistência ôhmica e R_i e C_i representam as propriedades locais da camada. Desde que a resistência ôhmica não tem contribuição da distribuição das constantes de tempo do filme, a impedância total pode ser corrigida pelo R_e . Em termos de CPE tem-se:

$$Z = R_e + \sum_i Z_i = R_e + \sum_i [R_i / (j \omega R_i C_i)] \quad (23)$$

As relações de Cole-Cole descrevem as distribuições $G(\tau)$ observadas nos tempos de relaxação (τ) .

$$G(\tau) = 1/(i\omega\tau_0)^n \quad (24)$$

Assumindo que a impedância do eletrodo, representada por um CPE, seja somada com a resistência da solução R_s , então:

$$Z(i\omega) = R_s + 1/[Q(i\omega)^n] = R_s[1 + 1/QR_s(i\omega)^n] = RS[1 + 1/(i\omega\tau_0)^n] \quad (25)$$

Da equação 25 tem-se:

$$QR_s = \tau_0^n \quad (26)$$

$$Q = C^n R_s^{n-1} \quad (27)$$

Assim a capacitância média pode ser estimada pelos valores dos parâmetros do CPE.

3.7.4 Difusão

Na presença de difusão, a impedância relativa a este fenômeno, em um espaço finito, com um filme de óxido da Figura 3.22, mostra dois comportamentos diferentes separados uma frequência característica.

$$\omega_D = D/L^2 \quad (28)$$

Onde D é o coeficiente de difusão e L é a espessura do filme. A frequência ω_D é o inverso do tempo de transição para a difusão dos íons no filme até o substrato.

Em alta frequência, superior a ω_D , as espécies em $x = 0$ percebem o meio como semi-infinito, e a impedância, tem a forma de um elemento de Warburg, o qual possui um coeficiente angular 1 no plano complexo (ângulo de 45° em relação ao eixo real). Em frequências menores ω_D a duração de um ciclo de potencial aplicado é grande o suficiente para que a concentração ac das espécies entrem em equilíbrio ao longo do filme por difusão. Neste caso, o meio passa a ser considerado finito (BISQUERT *et al.*, 1999).

O caso de difusão clássica é representado pela equação de Warburg.

$$Z_w = \sigma(i\omega)^{-1/2} \quad (29)$$

Onde σ é o parâmetro de Warburg. Os valores reais e imaginários da impedância de Warburg são iguais. Assim o ângulo de fase é 45° e torna-se independente da frequência. No plano complexo surge uma linha reta que faz ângulo de 45° com o eixo real (VLADIKOVA, 2004).

Na presença de filmes na superfície do eletrodo de trabalho, tem-se um comportamento tipo Warburg em alta frequência (mais altas do que ω_D) e um comportamento capacitivo ou resistivo em baixas frequências (mais baixo do que ω_D).

Para o caso em que em baixa frequência ocorre comportamento predominantemente capacitivo, a difusão é representada pela equação 31.

$$Z_D = [R_D/(i\omega_D Q)^n] \cotanh[(i\omega Q)^n] \quad (30)$$

Onde R_D é a resistência ao transporte de massa através do filme, na distância $x = L$. Q está relacionado através de n a uma capacitância pura.

A Figura 3.26 representa o plano complexo para um sistema que apresenta comportamento capacitivo descrito pela equação 30, com $n = 1/2$.

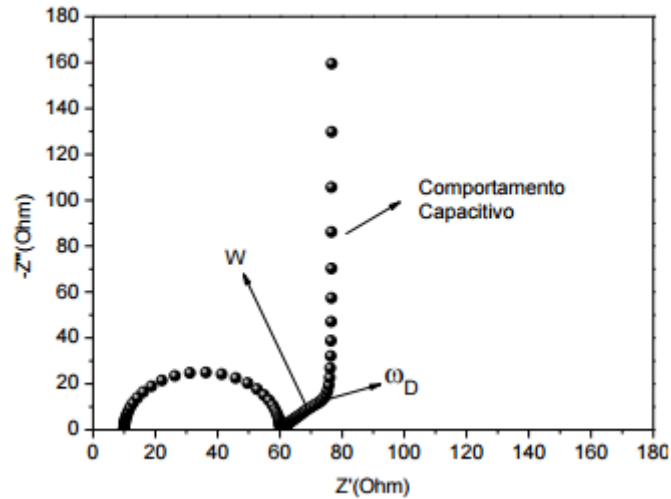


Figura 3.27: Plano complexo para um sistema que apresenta comportamento de Warburg ($n = \frac{1}{2}$) em baixa frequência e comportamento capacitivo em alta frequência, separados pela frequência característica ωD .

Quando em baixa frequência o comportamento é predominantemente resistivo, sistema é descrito pela equação 31.

$$Z_D = [R_D/(i\omega Q)^n] \tanh[(i\omega Q)^n] \quad (31)$$

A Figura 3.27 representa o plano complexo para um sistema que apresenta comportamento resistivo descrito pela equação 31, com $n = \frac{1}{2}$

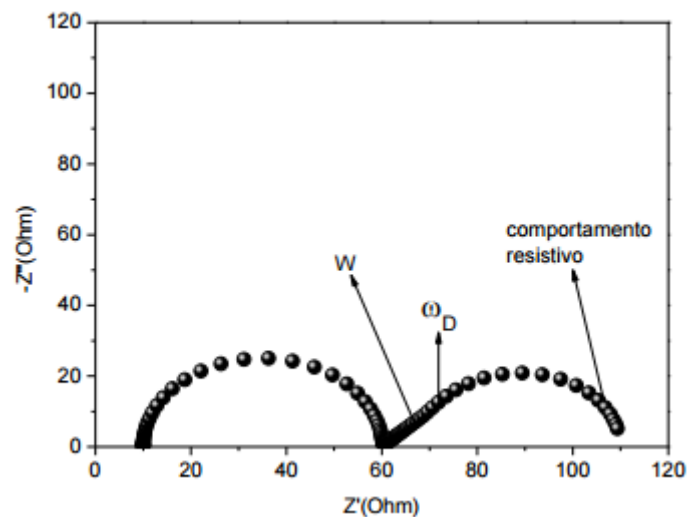


Figura 3.28: Plano complexo para um sistema que apresenta comportamento de Warburg ($n = \frac{1}{2}$) em baixa frequência e comportamento resistivo em alta frequência, separados pela frequência característica ωD .

3.7.5 Parâmetros Cinéticos obtidos por Impedância Eletroquímica

Os experimentos de impedância eletroquímica são, geralmente, realizados após o sistema entrar em equilíbrio, o potencial de circuito aberto é monitorado até o momento em que permanece constante. Uma variação de 5 mV a cada cinco minutos as vezes é aceitável para, definir na prática, o estado de equilíbrio. Desde que a amplitude utilizada para as medidas de impedância seja baixa o suficiente para não alterar o estado de equilíbrio, as relações de linearidade entre a densidade de corrente e o sobrepotencial podem ser usadas para descrever a resposta elétrica no estado de equilíbrio. A equação de Butler-Volmer, para uma solução em equilíbrio, onde a concentração da superfície não difere da concentração da fase volume é dada a seguir:

$$i = i_0 [e^{-\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta}] \quad (32)$$

Onde f é a constante RT/F e α é o fator de simetria. Para valores pequenos de sobrepotencial (η), como nas medidas de impedância, a exponencial pode ser aproximada para $e^x \approx (1+x)$, a equação 32 pode ser expressa como:

$$i = -i_0 f \eta \quad (33)$$

A equação 33 indica que a densidade de corrente de troca relaciona-se com sobrepotencial de forma linear para potenciais próximos do equilíbrio. A razão $-\eta/i$ tem unidade de resistência e é chamada de resistência de transferência de carga, R_{ct} .

$$R_{ct} = RT/n i_0 F \quad (34)$$

Desta forma a densidade de corrente de troca pode ser avaliada através da resistência a transferência de carga, R_{tc} , que pode ser avaliada diretamente da análise de circuito equivalente ou pela extrapolação da curva de Z' versus $\omega^{-1/2}$. Quando a curva intercepta o eixo Z' , tem-se o valor de R_{tc} . A inclinação da reta é o parâmetro de Warburg σ visto na equação 29 (BARD e FAULKNER, 2001).

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Foi estudado o aço inoxidável duplex UNS S31803, adquirido em forma de “fitas” de 1,2 mm de espessura. As amostras foram tratadas termicamente por SILVA (2014).

Na tabela 1.1 está a composição química do material estudado

Tabela 4. 1: Composição do aço inoxidável duplex 2205.

Composição química do DUPLEX 2205 (% em massa)									
C	Mn	S	Ni	Cr	Mo	P	Si	N	PREN
<0,03	<2	<0,01	5	22	3.2	<0,030	<0,75	0,18	>33,2

Fonte: (SILVA, 2014)

4.1 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

4.1.1 Preparação das amostras

As amostras foram cortadas para que fosse possível encaixar no porta amostra mostrado na Figura 4.1. Feito isso, as amostras foram lixadas até #800 com auxílio da politriz DP-10 da Panambra (Figura 4.2).

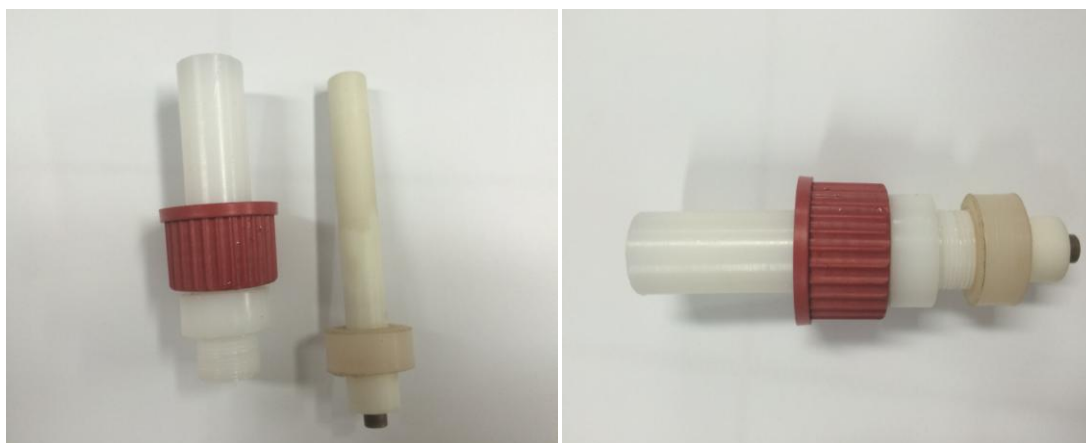


Figura 4.1: Porta amostra.



Figura 4.2: Politriz DP-10 da Panambra.

As amostras foram expostas à solução por uma área de aproximadamente $0,81\text{cm}^2$.

4.1.2 Ensaio de DL-EPR

As análises de polarização eletroquímica de reativação cíclica (DL-EPR) foram efetuadas com o auxílio do potenciostato AUTOLAB PGSTAT, no laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo.

A Figura 4.3 mostra a célula eletroquímica assim como o eletrodo de trabalho (WE), o contra eletrodo de platina (CE) e um eletrodo de calomelano saturado (RE).

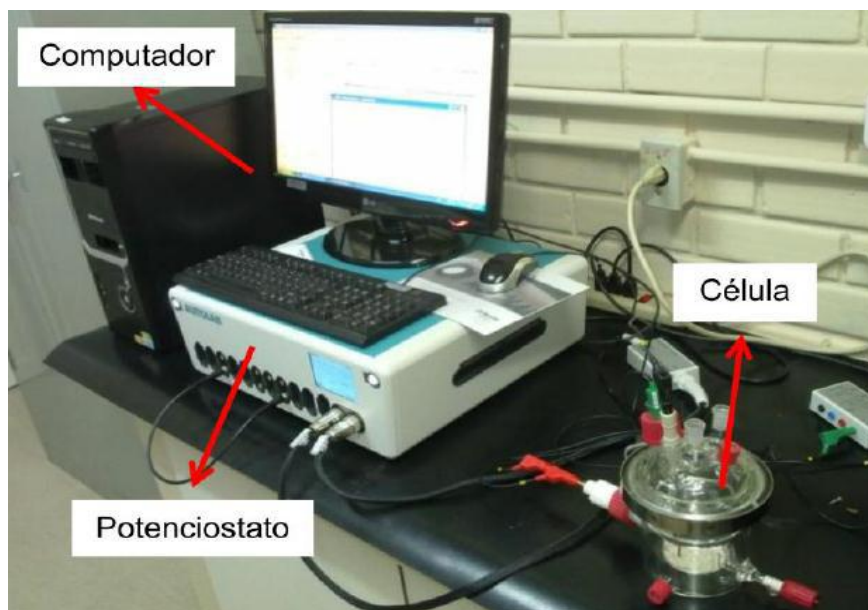


Figura 4.3: Potenciostato PGSTAT 302N Autolab, célula e computador.

Uma corrente é imposta pelo potenciostato e circula entre o eletrodo de trabalho (WE) e o eletrodo de platina (CE) através do eletrólito.

Após a determinação do OCP da amostra, o potenciostato começa a induzir uma polarização anódica no eletrodo de trabalho com uma taxa de varredura de 1,67 mV/s, até atingir um potencial de 750 mV maior que o OCP medido. Este valor foi utilizado a fim de garantir a passivação estável da amostra. Feito isto, a polarização foi invertida na direção catódica e a varredura é feita até o OCP novamente.

4.1.3 Ensaios de impedância

As amostras foram divididas de acordo com o tratamento térmico recebido e pelos tempos de tratamento das mesmas.

São elas:

- Amostra sem receber tratamento térmico (como recebido);
- 645°C 4horas, 8 horas e 12horas;
- 820°C 4horas, 8 horas e 12horas.

Totalizando 7 amostras

Para todos os ensaios, foi usada a solução 2 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN + 0,5 M NaCl também utilizada por CHAVES *et al.*, (2005), cujos resultados motivaram esta pesquisa.

Inicialmente as amostras ficaram imersas na solução por 30 minutos até obter valores estáveis do Potencial de Circuito Aberto (OCP) para cada ensaio.

Em cada amostra foi realizado dois ensaios de impedância, além do DL-EPR.

Primeiramente foi realizada a medida do OCP, para que o mesmo se estabilizasse, para que em seguida pudesse ser feito o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

O segundo ensaio foi medido o OCP, em seguida foi feito o DL-EPR, apenas na parte da ativação e após atingir a região passiva, com potencial aproximado de +0,350 V_{SCE} a amostra foi mantida nesse potencial por 30 minutos para que o filme estabilizasse e em seguida foi feito o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ENSAIOS DE CICLO DUPLO (DL-EPR)

Nos ensaios de ciclo duplo (DL-EPR), foi feito uma varredura que se inicia no potencial de corrosão (OCP) em aproximadamente -0,4 V_{SCE} . Durante a etapa de ativação, é atingido um pico de corrente em cerca de -0,2 V_{SCE} , e após esse máximo, entra na região de passivação no qual ao chegar próximo do potencial de 0,35 V_{SCE} a película passiva encontra-se estável. Em seguida, a varredura é invertida até atingir novamente o OCP. Durante a varredura reversa o surgimento de um novo pico de corrente indica a processo de reativação

Nas Figuras 5.1 e 5.2 abaixo, é possível ver os gráficos do DL-EPR das amostras tratadas a 645°C e 820°C respectivamente.

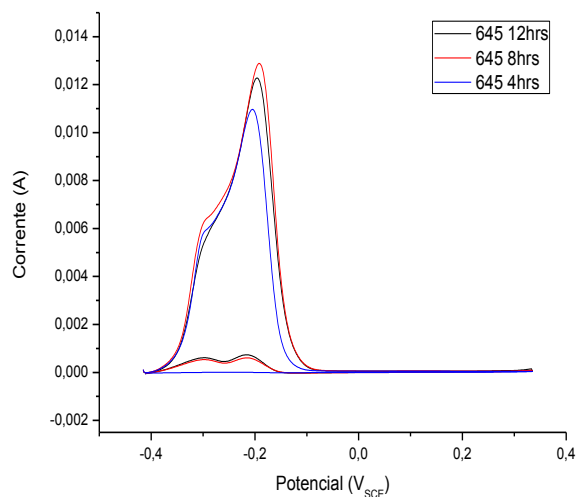


Figura 5.1: Curvas do ensaio DL-EPR do aço UNS S31803 submetido a 12 (preto), 8 (vermelho) e 4 (azul) horas de tratamento térmico nas temperaturas de 645°C.

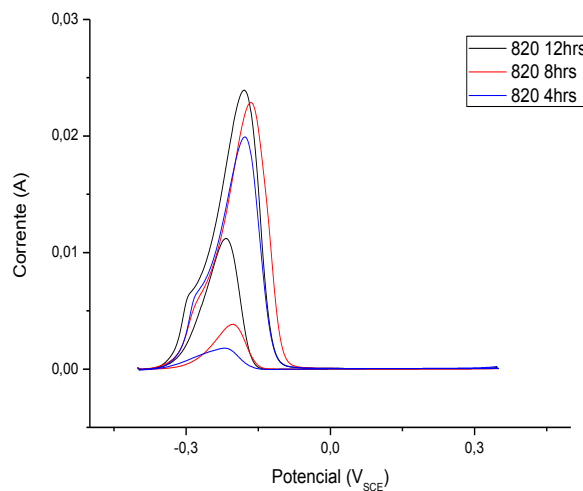


Figura 5.2: Curvas do ensaio DL-EPR do aço UNS S31803 submetido a 12 (preto), 8 (vermelho) e 4 (azul) horas de tratamento térmico nas temperaturas de 820°C.

Nos ensaios de DL-EPR, é possível determinar a susceptibilidade à corrosão do AID UNS S31803 através da relação I_r/I_a , sendo I_r a densidade de corrente de pico da varredura reversa de polarização catódica e I_a é a densidade de corrente de pico da varredura de polarização anódica.

Segundo LOPEZ *et al.* (1999), materiais cuja relação I_r/I_a estão abaixo de 0,05 estão protegidos da sensitização. Para as amostras analisadas de 820°C de 4 horas, 8 horas e 12 horas, a relação I_r/I_a são respectivamente 0,085, 0,167 e 0,46. Já para as amostras tratadas a 645°C por 4 horas, 8 horas e 12 horas, a relação I_r/I_a são 0,024; 0,049; 0,059 e podem ser vistas na Tabela 5.1. Com esses resultados, conclui-se que todas as amostras de 820°C apresentaram sensitização e que, para as amostras tratadas a 645°C, as que foram expostas nos tempos de 4 e 8 horas não apresentaram sensitização, o que é compatível com a CHAVES (2002) e SILVA (2014).

Tabela 5.1: Dados dos ensaios de DL-EPR.

Amostras	OCP Médio [V]	Desvio Padrão OCP [V]	I_r / I_a médio	Desvio Padrão I_r/I_a
645°C 4hrs	-0,41	0,004	0,024	0,0027
645°C 8hrs	-0,414	0,003	0,049	0,0025
645°C 12hrs	-0,413	0,003	0,059	0,0075
820°C 4hrs	-0,405	0,015	0,085	0,0042
820°C 8hrs	-0,412	0,004	0,167	0,0035
820°C 12hrs	-0,399	0,006	0,46	0,020

Nas amostras tratadas a 820°C é possível ver o quanto as amostras possuem um elevado pico na reativação na Figura 5.2, o que caracteriza o empobrecimento em cromo e/ou molibdênio devido à presença de fases intermetálicas e esses resultados estão de acordo com o observado em CHAVES (2002).

Com isso apenas as amostras tratada termicamente por 4 horas na temperatura de 645°C não apresentaram grau de sensitização (I_r/I_a) acima do valor sugerido pela literatura que indicaria a possibilidade de sensitização (considerando o desvio padrão, caso contrário, a amostra tratada a 645°C por 8 horas também não apresentaria sensitização). A baixa relação I_r/I_a na amostra tratada a 645°C por 4 horas sugere que o tempo de tratamento não foi o suficiente para que ocorresse elevada formação de fases deletérias.

Os resultados concordam com MÉLO e colaboradores (2013), no qual afirmam que a 650°C com 4 horas de tratamento forma-se pouco Cr_2N e não há formação de fases sigma, e também concorda com ARIKAN e DORUK

(2008), que realizaram ensaios com o mesmo aço e mesma solução que o presente trabalho, porém os ensaios foram conduzidos com taxas de varredura de 15 V/h. Eles também fizeram tratamento de 16 horas numa temperatura de 650°C obtendo uma relação $I_r/I_a = 0,04$. Estes mesmos autores atribuem o aumento de I_r/I_a à precipitação da fase sigma. .

Os resultados encontrados por SILVA (2014) também são compatíveis com os resultados anteriores, assim como no presente trabalho, no qual mostra que o tempo de tratamento térmico influencia na formação de fases deletérias, sendo que quanto maior o tempo de tratamento, maiores as frações de fases precipitadas.

Para as duas situações o tempo atua diretamente no grau de sensitização. Isso porque quanto menor o tempo, menores serão as chances de ocorrer sensitização. Isso explica o porquê dos resultados com tempos maiores serem piores.

GAO e colaboradores (2009) mostram isso ao usar uma solução de 0,5 M de H_2SO_4 + 0,01 M de KCN em um aço inoxidável duplex UNS S32101, tratado termicamente a 700°C com variações de tempo de 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 4 horas, 10 horas, 16 horas, 24 horas, 48 horas e 100 horas. Neste trabalho os valores de I_r/I_a crescem até um máximo de 0,114 no tempo de 24 horas para depois começar a cair. O fato de I_r/I_a crescer até 24 horas se justifica, pois com o tempo há formação de zonas depletadas em Cr e em Mo. Após as 24 horas a queda na relação I_r/I_a está relacionada com o processo de cura do material.

5.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados com a solução 2 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN + 0,5 M NaCl. A mesma usada nos ensaios de DL-EPR.

Os ensaios foram separados em: no OCP e na região de passivação do DL-EPR.

Foram utilizados três modelos de circuito eletroquímico para a análise dos resultados experimentais. A Figura 5.3 mostra o circuito proposto por GAO e colaboradores (2009), usado nos ensaios de impedância no OCP. A Figura 5.4 mostra os outros dois circuitos usados nos ensaios de impedância após a inversão do DL-EPR, na região passiva, propostos por GOJIC e colaboradores (2000).

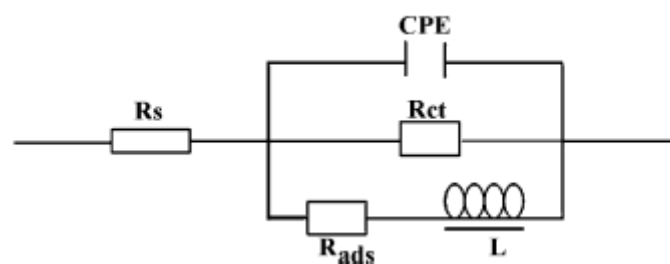


Figura 5.3: Circuito equivalente utilizado para o aço 2205, proposto por GAO e colaboradores (2009).

A Figura 5.3 acima, mostra o circuito equivalente eletroquímico $R(QR(RL))$, proposto por GAO e colaboradores (2009). Esse circuito foi utilizado para simular os gráficos Nyquist e Bode de ângulo fase para a situação de impedância no OCP, para as amostras tratadas a 645°C, 820°C e na amostra CR, pois este circuito foi o que melhor se adequou para as situações propostas, sendo R_s a resistência da solução, CPE o elemento de fase constante, R_{ct} a resistência de transferência de carga, R_{ads} é a resistência de adsorção e L é a indutância.

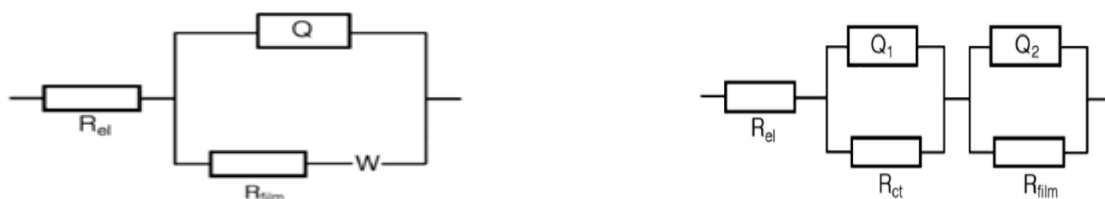


Figura 5.4: Modelo do circuito $R(Q(RW))$ modelo do circuito $R(QR)(QR)$, respectivamente, proposto por GOJIC e colaboradores (2000).

Na Figura 5.4 estão os dois modelos de circuito proposto por GOJIC´ e colaboradores (2000), que usaram o aço inoxidável duplex UNS S31260 entre potenciais de -1 a 1 V_{SCE} em solução tampão de borato, para avaliar o comportamento do filme passivo ao longo dos potenciais, e que foram usados para simular os diagramas de Nyquist e Bode fase das amostras tratadas a 645°C, 820°C e na amostra CR, para a segunda proposta de investigação, que é a impedância após a inversão do DL-EPR, na região passivada.

Os circuitos da Figura 5.4 apresentados, foram os que melhores se adaptaram para os ensaios de impedância após a formação do filme passivo. Sendo que R_{el} a resistência do eletrólito, R_{ct} é a resistência de transferência de carga, R_{film} é a resistência do filme, os Q são os elementos de fase constante, e W é o coeficiente de Warbug.

5.2.1 Resultado das amostras tratadas a 645°C no OCP

Nas Figuras de 5.5 a 5.8 abaixo, mostram os diagramas de Nyquist e Bode fase para os resultados obtidos no OCP na solução 2 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN + 0,5 M NaCl, junto com a suas simulações feitas pelo circuito R(QR(RL)), na condição como recebido (CR), e com tratamento térmico de 645°C e 820°C nos tempos de 12, 8 e 4 horas respectivamente. As amostras ficaram 30 minutos no potencial de circuito aberto (OCP) para que o mesmo se estabilizasse. Feito isso os ensaios de impedância foram iniciados.

Nota-se, para os ensaios realizados, que, em todos os três tempos diferentes, os gráficos Nyquist, apresentam um mesmo formato, embora exista diferença em relação ao diâmetro dos semicírculos, tanto o capacitivo, quanto o indutivo.

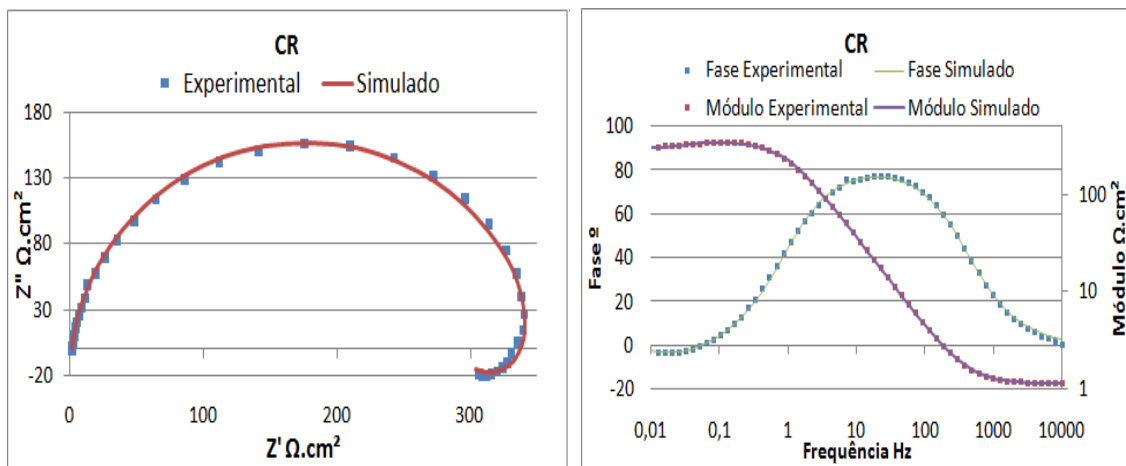


Figura 5.5: Gráficos Nyquist, Bode fase e Bode modulo (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito R(QR(RL)) para a amostra CR.

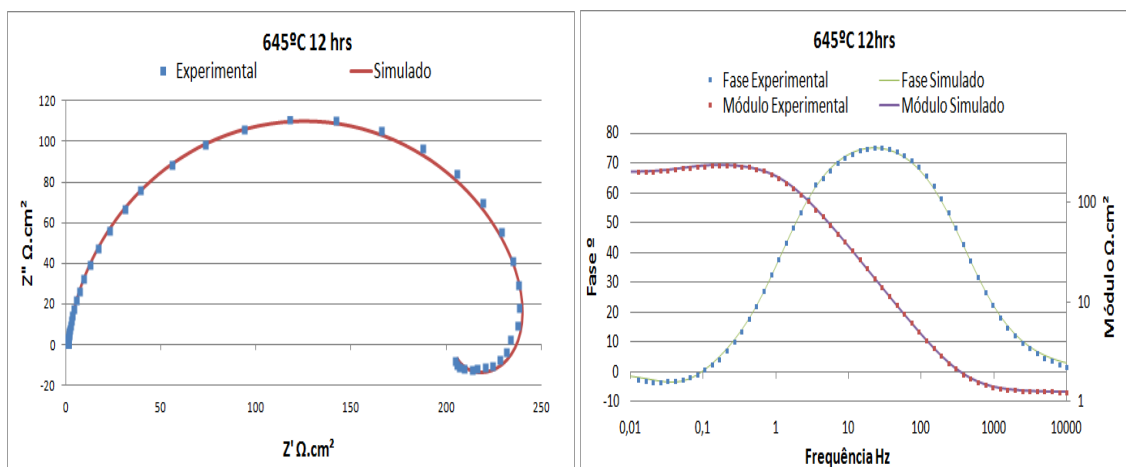


Figura 5.6: Gráficos Nyquist, Bode fase e Bode modulo (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito R(QR(RL)) para a amostra 645°C 12hrs.

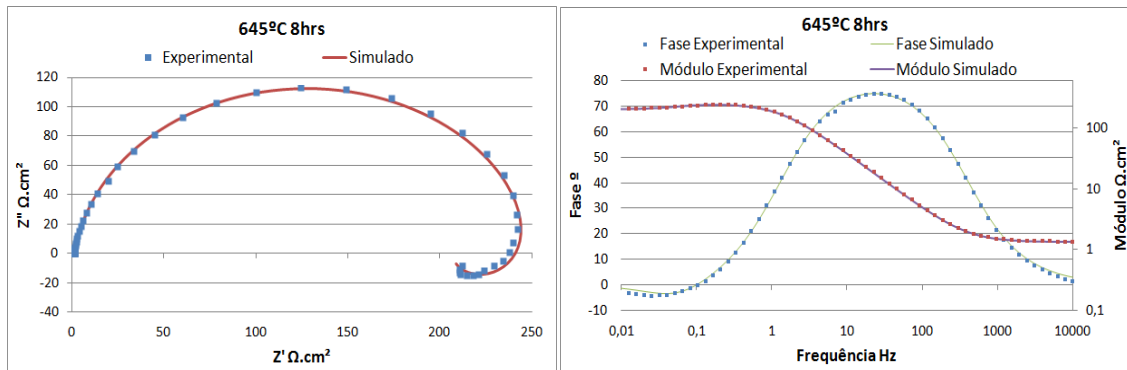


Figura 5.7: Gráficos Nyquist, Bode fase e Bode modulo (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito R(QR(RL)) para a amostra 645°C 8hrs.

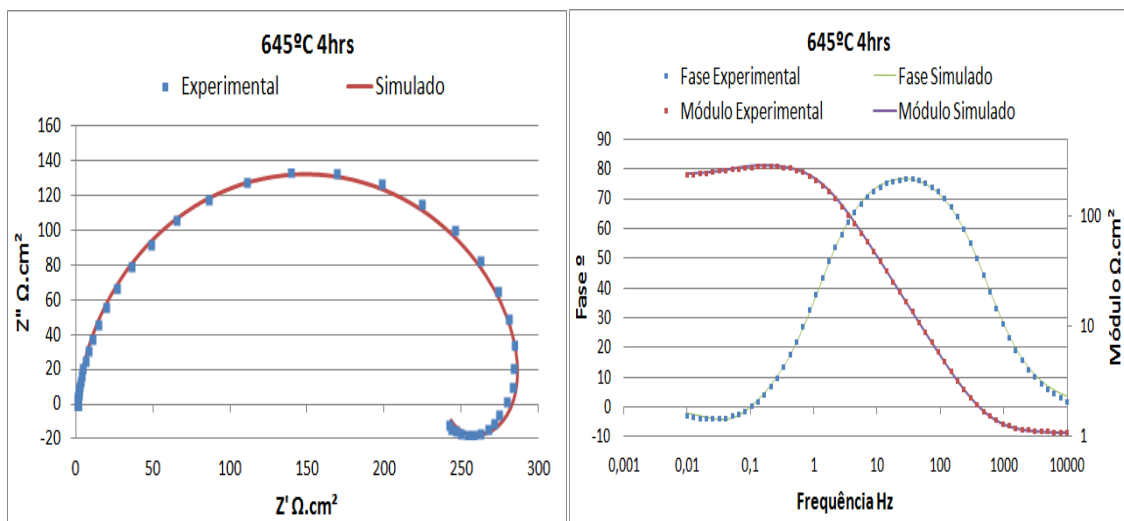


Figura 5.8: Gráficos Nyquist, Bode fase e Bode modulo (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito R(QR(RL)) para a amostra 645°C 4hrs.

Analisando os gráficos Nyquist, pode-se constatar que existe diferença em relação ao diâmetro dos semicírculos. Segundo GAO e colaboradores (2009) essa diferença está relacionada com a quantidade de fases deletérias dos materiais. Ao sobrepor os três gráficos, como mostra a Figura 5.9, junto com a amostra CR, percebe-se que o maior diâmetro é da amostra CR e que, em ordem decrescente, aparecem as amostras de 4, 8 e 12 horas.

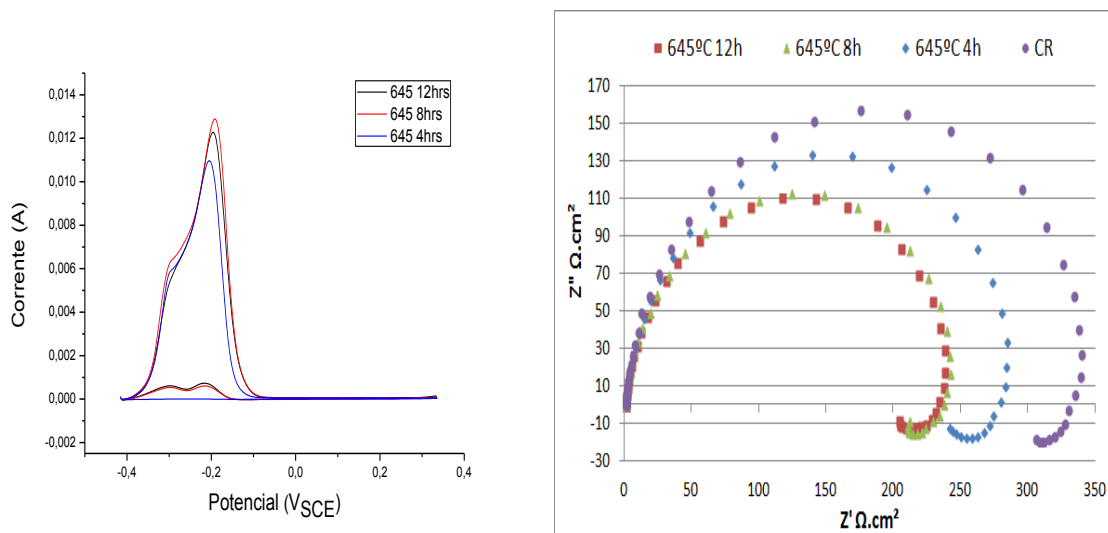


Figura 5.9: Diagramas de Nyquist e DL-EPR para a amostra CR e para as amostras tratadas termicamente na temperatura de 645°C por 4, 8 e 12 horas.

Esses resultados estão de acordo com o que GAO e colaboradores (2009) realizaram com um aço inoxidável duplex UNS S 32101. Na pesquisa de GAO, o aço foi tratado termicamente a 700°C em tempo que variaram de 30 minutos a 100 horas. Nesse estudo observou-se que para tempos pequenos de tratamento os diâmetros dos semicírculos eram grandes e que os diâmetros caíam até o tempo de 24 horas, tempos acima de 24 horas apresentaram aumento no diâmetro do gráfico Nyquist, porém sem alcançar a amostra solubilizada.

GAO e colaboradores (2009) estabeleceram uma relação entre os resultados de DL-EPR e de Nyquist. Em seus trabalhos, no diagrama de Nyquist, a amostra solubilizada possui o maior diâmetro e a amostra de 24 horas possui o menor diâmetro.

Isso acontece porque com tempos pequenos de tratamento, ocorre pouca sensitização, ficando então, o gráfico, com um diâmetro maior, se aproximando do diâmetro da amostra solubilizada. Com tempos maiores de tratamentos ocorre a sensitização do material, contribuindo para a queda da resistência à corrosão do material e com isso leva a uma queda no raio do semicírculo. (MANSFELD,1995).

Com isso os resultados encontrados para as amostras 645°C para os tempos de 4 horas, 8 horas e 12 horas vão ao encontro com o que está em YAO e colaboradores (2009), GAO e colaboradores (2009) e MANSFELD (1995).

5.2.2 Resultado das amostras tratadas a 820°C no OCP

Para as amostras tratadas a 820°C a situação se inverte em relação às amostras expostas à 645°C.

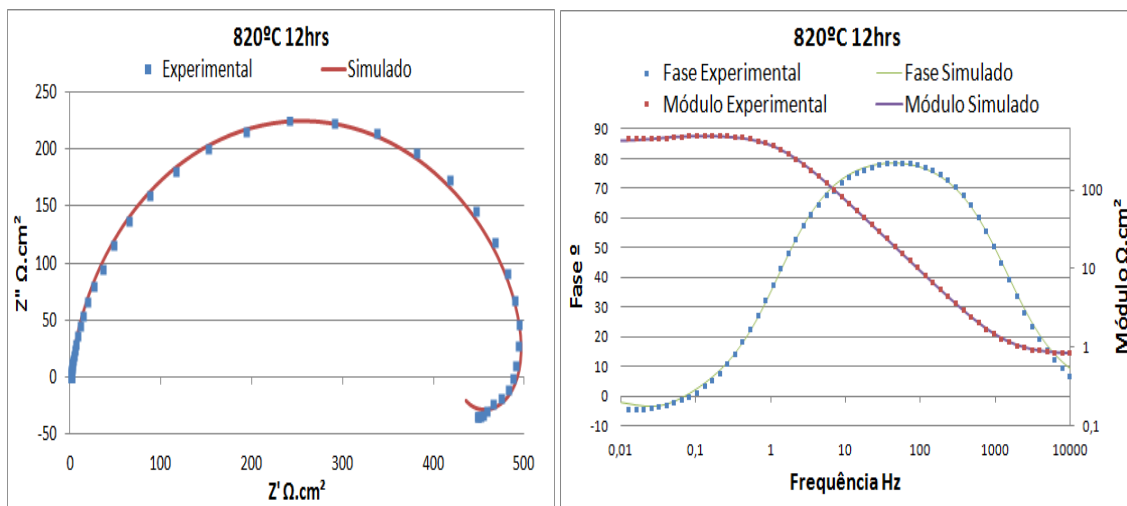


Figura 5.10: Gráficos Nyquist, Bode fase e Bode modulo (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito R(QR(RL)) para a amostra 820°C 12hrs.

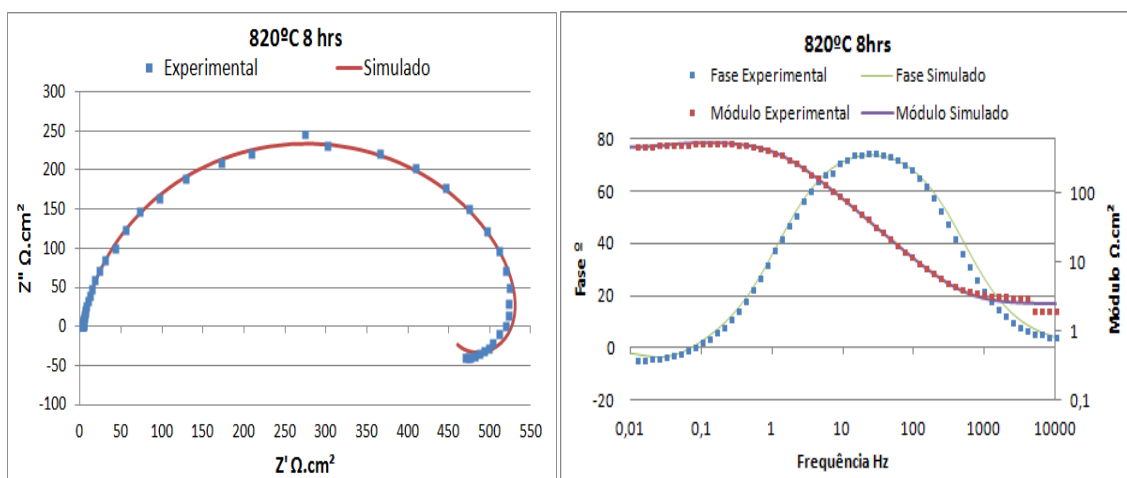


Figura 5.11: Gráficos Nyquist, Bode fase e Bode modulo (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito R(QR(RL)) para a amostra 820°C 8hrs.

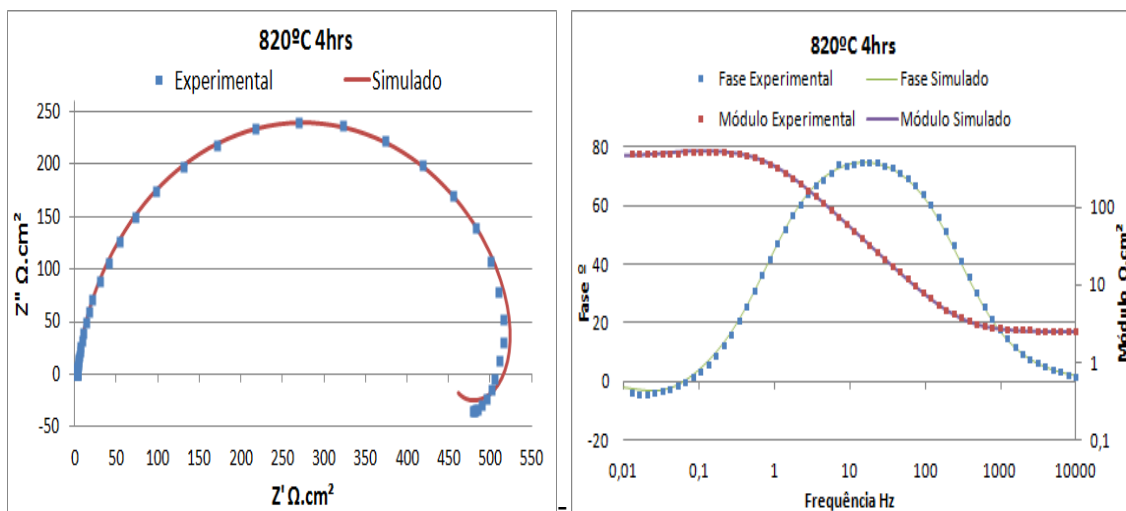


Figura 5.12: Gráficos Nyquist, Bode fase e Bode modulo (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito R(QR(RL)) para a amostra 820°C 4hrs.

A amostra tratada a 820°C pelo maior tempo (12 horas) apresentara o menor diâmetro, já as amostras tratadas por 8 e 4 horas, apresentam diâmetros muito próximos.

Diferente do que aconteceu nas amostras tratadas a 645°C, as amostras tratadas termicamente a 820°C apresentaram diâmetros maiores do que a amostra CR. Estes resultados vão de encontro ao que GAO e colaboradores (2009) e MANSFELD (1995) propuseram. No entanto, os resultados encontrados são semelhantes ao de CHAVES (2002), no qual foi usado a mesma solução de 2 M H_2SO_4 + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN e mesmo aço UNS S31803 do presente trabalho, mas com tratamentos térmicos de 750°C e 850°C e com tempos de tratamento que variaram de 1, 5, 10, 20 e 30 horas. No trabalho mencionado, a taxa de corrosão diminuiu significativamente com o tempo de tratamento térmico.

Na Figura 5.13 abaixo, estão representados os diagramas de Nyquist e o DL-EPR das amostras tratadas a 820°C. Pelos diagramas abaixo, percebe-se uma incoerência quando são colocados lado a lado. Pois no DL-EPR, devido aos elevados picos de reativação, estes caracterizam a presença de sensibilização do material, logo as amostra tratadas a 820°C deveriam ter um diâmetro menor até mesmo que a amostra de 645°C. No entanto, o que ocorre

é exatamente o contrário, pois todas as amostras tratadas a 820°C possuem diâmetros maiores que a amostra CR.

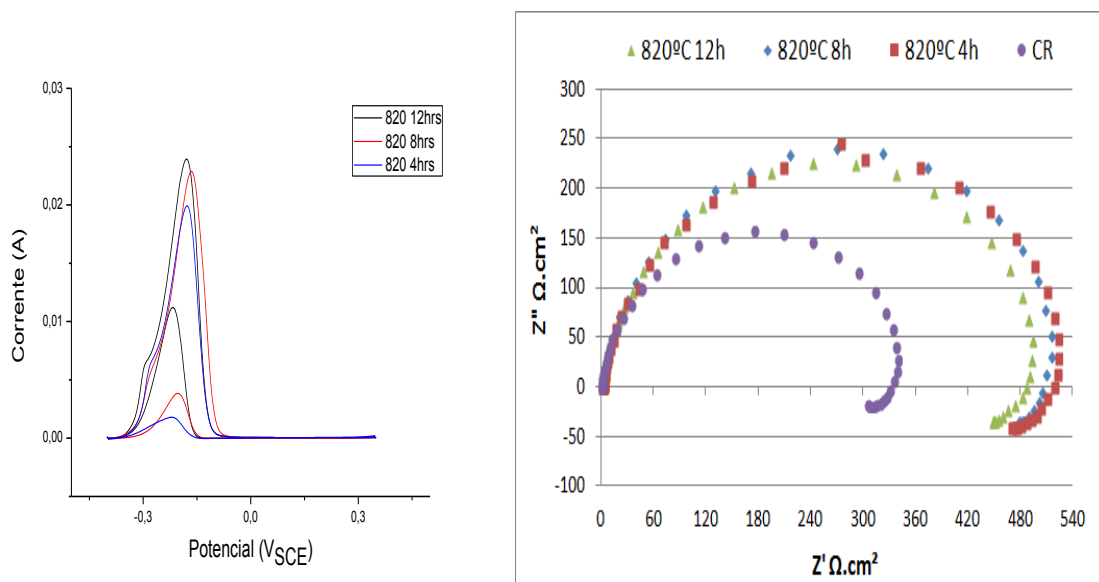


Figura 5.13: Diagramas de Nyquist e DL-EPR para a amostra CR e para as amostras tratada termicamente na temperatura de 820°C por 4, 8 e 12 horas.

5.2.2.1 Análise dos parâmetros do circuito equivalente R(QR(RL)) da medida de impedância no OCP

Abaixo, a tabela 5.2 apresenta os valores médios e os respectivos desvios padrão dos parâmetros de ajuste baseado no circuito equivalente R(QR(RL)) proposto por GAO e colaboradores (2009), para a medida de impedância no OCP.

Tabela 5.2: Tabela dos valores médios dos parâmetros obtidos através do circuito R(QR(RL)).

	$Q(\mu\Omega.s^{-n}.cm^2)$	$R_{ct}(\Omega.cm^2)$	$L(kH.cm^2)$	$R_{ads}(k\Omega.cm^2)$	$Area(cm^2)$
645/12	586 ± 32	260 ± 5.3	$3,812 \pm 0,121$	$1,136 \pm 0,07$	$0,80 \pm 0,01$
645/8	605 ± 93	257 ± 1.1	$3,565 \pm 0,158$	$1,109 \pm 0,02$	$0,81 \pm 0,02$
645/4	577 ± 66	331 ± 2.4	$5,409 \pm 0,246$	$1,417 \pm 0,02$	$0,81 \pm 0,02$
820/12	264 ± 15	545 ± 38.7	$13,991 \pm 1,088$	$2,651 \pm 0,26$	$0,82 \pm 0,03$
820/8	435 ± 15	504 ± 15.1	$10,617 \pm 0,398$	$2,242 \pm 0,02$	$0,82 \pm 0,02$
820/4	298 ± 29	583 ± 6.7	$10,567 \pm 1,414$	$2,364 \pm 0,08$	$0,81 \pm 0,02$
CR	533 ± 87	359 ± 12.2	$10,438 \pm 0,804$	$1,772 \pm 0,11$	$0.81 \pm 0,01$

Abaixo, na Figura 5.14, encontra-se a análise dos parâmetros do circuito equivalente $R(QR(RL))$ da medida de impedância no OCP para as amostras tratadas a 645°C e 820°C dispostos em gráficos junto com os resultados encontrados de I_r/I_a do ensaio de DL-EPR.

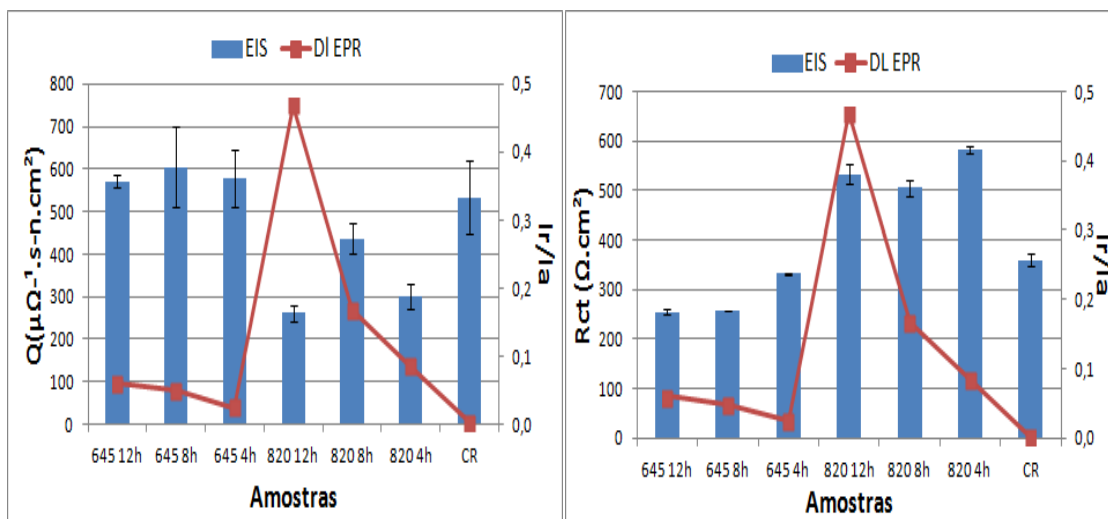


Figura 5.14: Resultado do Q e do R_{ct} do circuito equivalente da medida de impedância no OCP e da relação I_r/I_a do ensaio de DL-EPR para as amostras de 645°C e 820°C.

Segundo GAO e colaboradores (2009) a diminuição do raio do semicírculo capacitivo no gráfico de Nyquist está diretamente relacionado com a resistência de transferência de carga (R_{ct}). Após o tratamento térmico, o R_{ct} cai, indicando que a resistência do material à corrosão também está caindo. Além disso, tratamentos mais longos levam a uma maior deterioração do aço, por isso, quanto maior o tempo de tratamento térmico, menor é o R_{ct} e consequentemente menor será o raio do gráfico Nyquist (LEIVA-GARCÍA *et al.*, (2015).

GAO e colaboradores (2009) também dizem que o arco capacitivo corresponde ao efeito combinado do elemento de fase constante (CPE) e da dissolução do metal. Pela Equação 20, dita anteriormente, a impedância de CPE é dado por:

$$Z_{CPE} = 1/[Q (i\omega)^n]$$

No qual Z_{CPE} é a impedância do elemento de fase, ω é a frequência angular de tensão, Q é a magnitude de admissão de CPE e n é o termo exponencial. Q está relacionada com a capacitância da dupla camada que está diretamente relacionada com o processo de dissolução. Valores de Q alto significa que o transporte de íons na dupla camada está elevado. Sendo assim, quando o transporte de íons (Q) se eleva, significa que a resistência de transferência de carga (R_{ct}) do material para evitar que os íons sejam transportados está baixa, o que leva ao aumento da corrosão e a diminuição do diâmetro do arco no diagrama de Nyquist.

Analisando os gráficos acima, percebe-se um contrassenso dos resultados quando comparados com os resultados do ensaio de DL-EPR, visto que no gráfico Q , as amostras tratadas a 645°C possuem valores muito próximos ao da amostra CR, e as amostras tratadas a 820°C possuem valores menores que a amostras CR.

Quando Q é alto, significa que há muito transporte de íons na dupla camada e com isso o R_{ct} diminui. Logo, o gráfico informa que a amostra CR transporta mais íons do que as amostras tratadas a 820°C, mostrando que a corrosão é maior na amostra CR.

Na comparação com a resistência de transporte de carga R_{ct} , as amostras tratadas a 820°C possuem uma resistência maior que a amostra CR. Com isso, o gráfico de R_{ct} reforça que as amostras tratadas a 820°C são mais resistentes à corrosão do que a amostra CR.

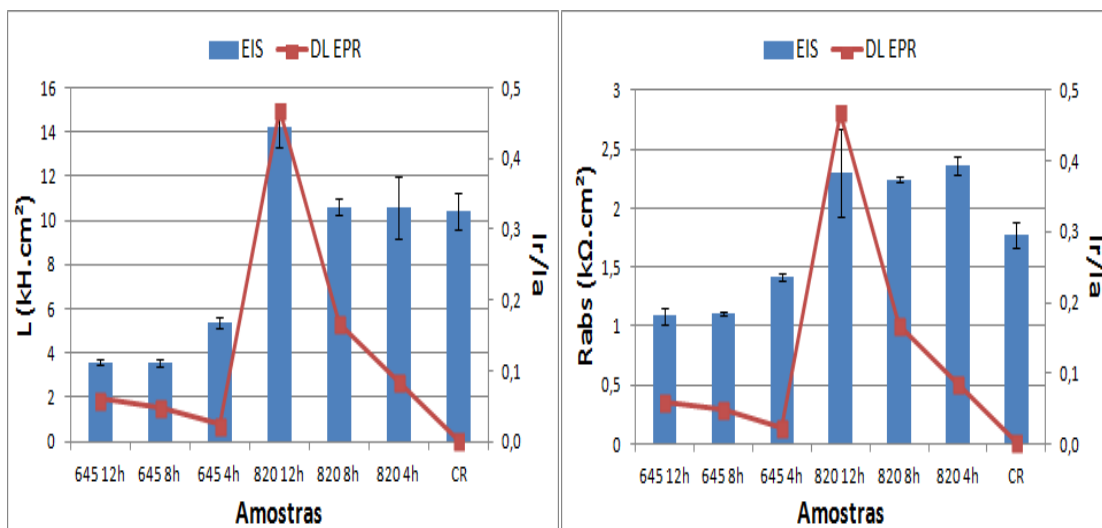


Figura 5.15: Resultado do L e do R_{ads} do circuito equivalente da medida de impedância no OCP e da relação I_r/I_a do ensaio de DL-EPR para as amostras de 645°C e 820°C.

Segundo GAO e colaboradores (2009), geralmente, o semicírculo capacitivo na alta frequência pode ser atribuído à reação de transferência de carga interfacial, enquanto que a presença de um semicírculo indutivo na baixa frequência pode ser atribuída principalmente à adsorção de produto intermediário de corrosão na superfície do eletrodo. Os produtos adsorvidos na superfície do eletrodo criam um campo magnético que aumentam a resistência à corrosão do material.

Acima, na Figura 5.15, se vê que a amostra 620°C possui valores de indutância (L), - que está relacionado com o campo magnético - e de resistência adsorvida (R_{ads}), menores que as amostras tratadas a 820°C, sendo que, segundo GAO e colaboradores (2009), esses dois parâmetros estão relacionados com a sensibilização do material e que, quanto menor seus valores, maior será a sensibilização do material.

Nos trabalhos de ARUTUNOW e DAROWICKI (2008) os mesmos afirmam que o uso isolado de cada um dos dados não traduz a realidade avaliada, e que o correto seria realizar o produto de $R_{ct} \times Q$ e $L \times R_{ads}$ no qual, o primeiro produto representa a primeira constante de tempo (relacionado com o transporte de íons na dupla camada) e o segundo produto está relacionado com a segunda constante de tempo (adsorção na superfície do eletrodo).

Dessa forma, obtêm-se os resultados da média obtida pelo produto dos mesmos, com seus respectivos desvios padrão na Tabela 5.3 e para uma melhor visualização, os resultados foram plotados nos gráficos da Figura 5.16.

Também se encontra na Tabela 5.3 os valores para χ^2 , que é um indicador da qualidade da simulação, sendo que quanto mais próximo de zero melhor é qualidade nos ajustes feitos pelo circuito eletroquímico R(QR(RL)).

Tabela 5.3: Tabela dos valores médios dos produtos $Q \times R_{ct}$ e $L \times R_{ads}$ e os valores encontrados para χ^2

	QxRct	LxRads	χ^2
645/12	152760 $\pm$ 1260	4,367 $\pm$ 0,353	0,011
645/8	155632 $\pm$ 23374	3,955 $\pm$ 0,115	0,009
645/4	191534 $\pm$ 23243	7,667 $\pm$ 0,216	0,009
820/12	143982 $\pm$ 5013	36,947 $\pm$ 2,012	0,014
820/8	220124 $\pm$ 24571	23,799 $\pm$ 0,637	0,009
820/4	174330 $\pm$ 19090	25,007 $\pm$ 4,184	0,014
CR	190982 $\pm$ 25366	18,536 $\pm$ 2,386	0,013

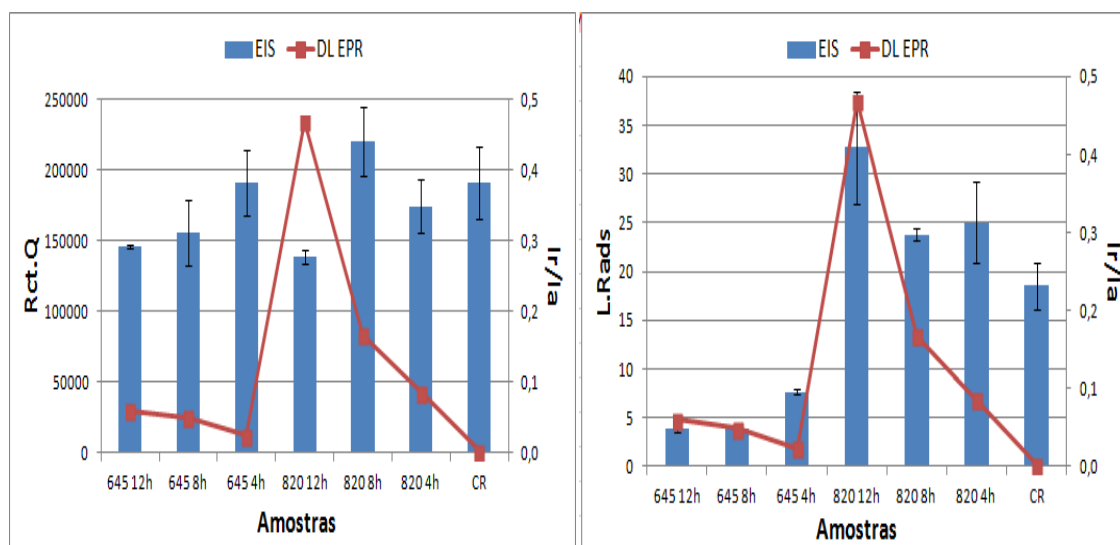


Figura 5.16: Resultado do $Q \times R_{ct}$ e $L \times R_{ads}$ do circuito equivalente da medida de impedância no OCP e da relação I_r/I_a do ensaio de DL-EPR para as amostras de 645°C e 820°C.

O produto dos valores analisados ainda assim são incoerentes, pois valores viáveis seriam para a relação de $Q \times R_{ct}$ da amostra tratada a 820°C por 4 horas ser maior que as outras duas e o mesmo deveria acontecer para amostra tratada a 645°C, para ambos os tratamentos térmicos, deveria ocorrer, segundo GAO e colaboradores (2009) tratamento de 4 horas > 8 horas > 12 horas. Sendo que as amostras tratadas a 645°C devem ser sempre maiores

que as amostras tratadas a 820°C, pois apresentam menor nível de sensitização.

Observando o gráfico $L \times R_{ads}$, e analisando os trabalhos de GAO e colaboradores (2009) e MANSFELD (1995), as amostras tratadas a 645°C deveriam ser maiores que as amostras tratadas a 820°C e a amostra CR deveria ter o maior valor, pois ela não apresenta sensitização.

Na Figura 5.17 é possível visualizar a relação do I_r/I_a do ensaio de DL-EPR junto com os resultados do inverso de R_{ct} ($1/R_{ct}$). No gráfico abaixo, mostra um resultado inverso entre I_r/I_a para as amostras tratadas a 645°C e CR, ou seja, quando $1/R_{ct}$ está alto, I_r/I_a está baixo e estes resultados são coerentes, no entanto para as amostras tratadas a 820°C os resultados mostram valores baixos de $1/R_{ct}$ e altos para I_r/I_a , isso significa que as amostras tratadas a 820°C são mais resistentes à corrosão pelos dados de $1/R_{ct}$ e que possuem as menores resistências à corrosão quando se analisa a relação I_r/I_a .

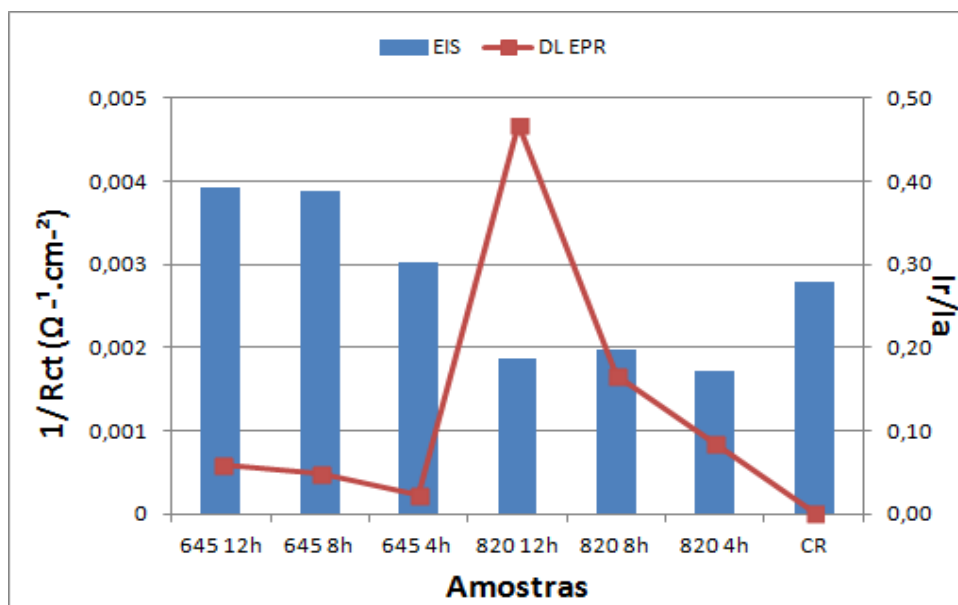


Figura 5.17: Relação entre I_r/I_a e $1/R_{ct}$ para os ensaios conduzidos no OCP

Com os resultados apresentados, percebe-se que há uma contradição dos mesmos, pois não há sentido que a amostra CR apresente valores piores que as amostras tratadas termicamente a 820°C, sendo que o ensaio de DL-EPR mostra que as amostras tratadas a 820°C estão sensitizadas e que a

bibliografia pesquisada afirma que tratamentos térmicos levam a queda na resistência à corrosão.

5.2.3 Resultados de EIE das amostras medidas no potencial de passivação (+0,350 V_{SCE})

Neste ensaio, as amostras, inicialmente, foram deixadas no potencial de corrosão (OCP) por 30 minutos, até a estabilização do mesmo, e em seguida, o DL-EPR iniciou-se apenas na parte da ativação e após atingir a região passiva, com potencial aproximado de +0,350 V_{SCE} a amostra descansou por 30 minutos sem que houvesse variação do potencial, para que o filme estabilizasse e em seguida foi feito o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Para essa situação, os resultados obtidos em todas as amostras apresentam uma similaridade quando se trata do comportamento em relação aos tempos de tratamento e o CR.

Segue abaixo, nas Figuras 5.18 a 5.31, os gráficos Nyquist e Bode fase com suas respectivas simulações obtidas por meio do software EIS Spectrum Analyzer, com dois modelos de circuito eletroquímico, sendo R(Q(RW)) o modelo de circuito 1 e R(QR)(QR) como modelo de circuito 2, sugeridos por GOJIC´ e colaboradores (2000).

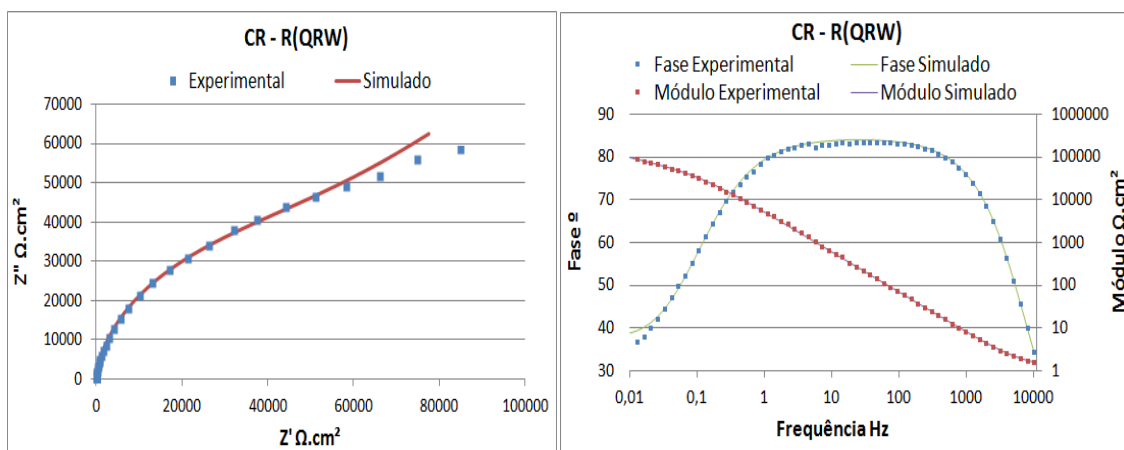


Figura 5.18: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 1 da amostra CR.

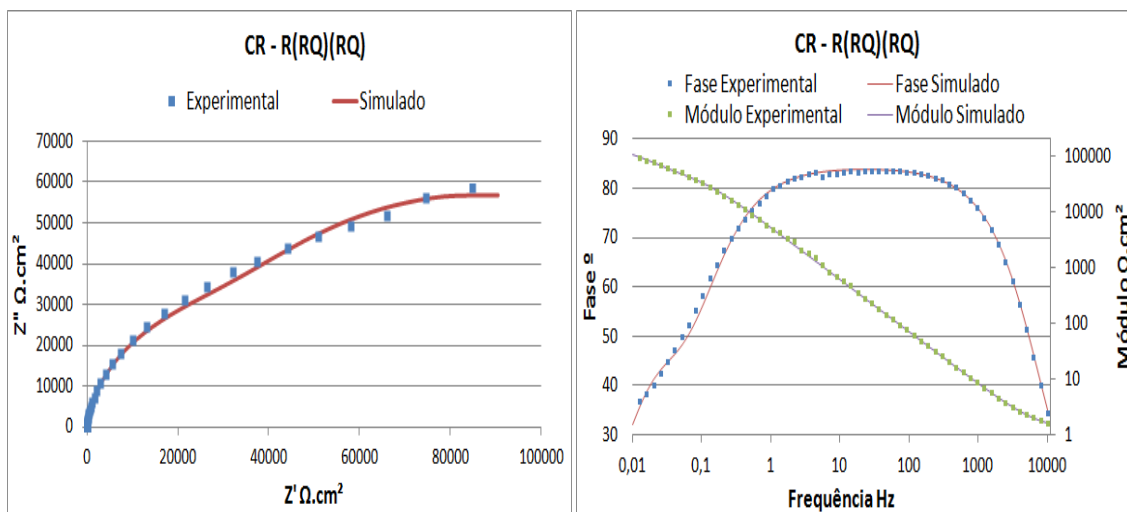


Figura 5.19: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 2 da amostra CR.

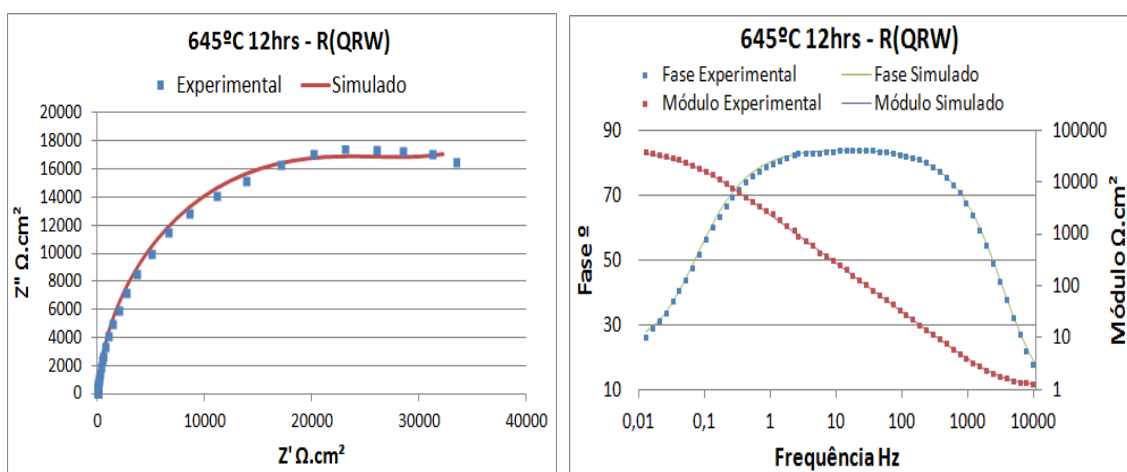


Figura 5.20: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 1 das amostras tratadas a 645°C por 12hrs.

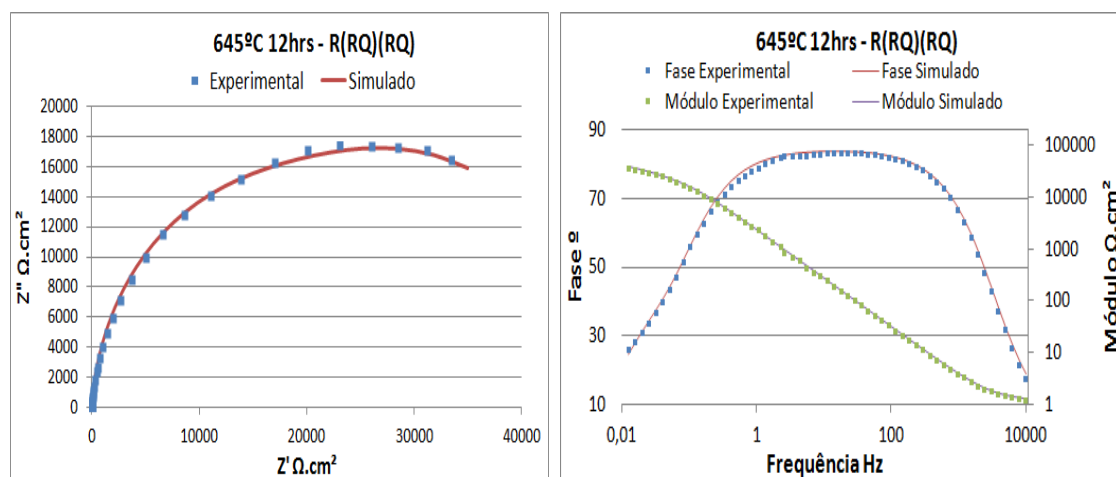


Figura 5.21: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 2 das amostras tratadas a 645°C por 12hrs.

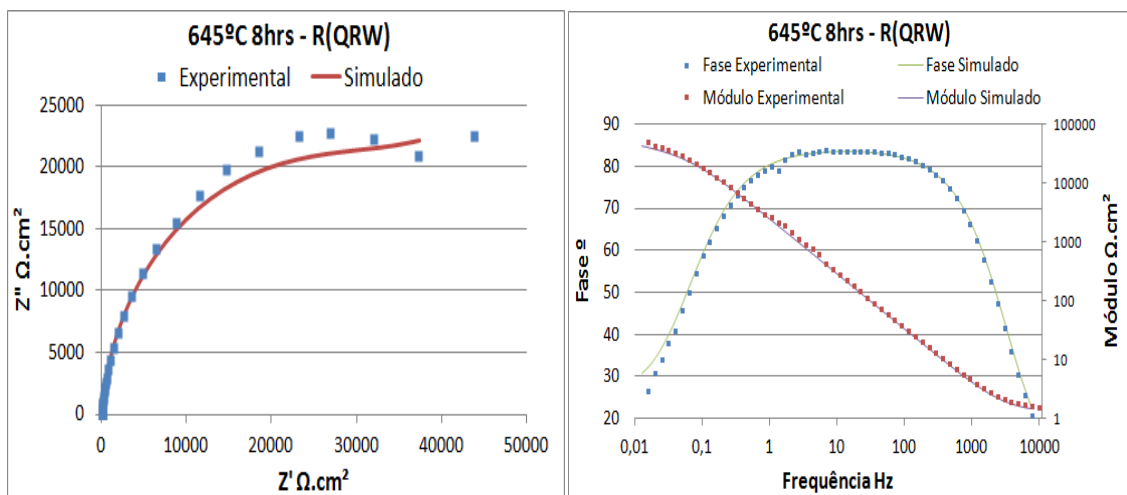


Figura 5.22: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 1 das amostras tratadas a 645°C por 8hrs.

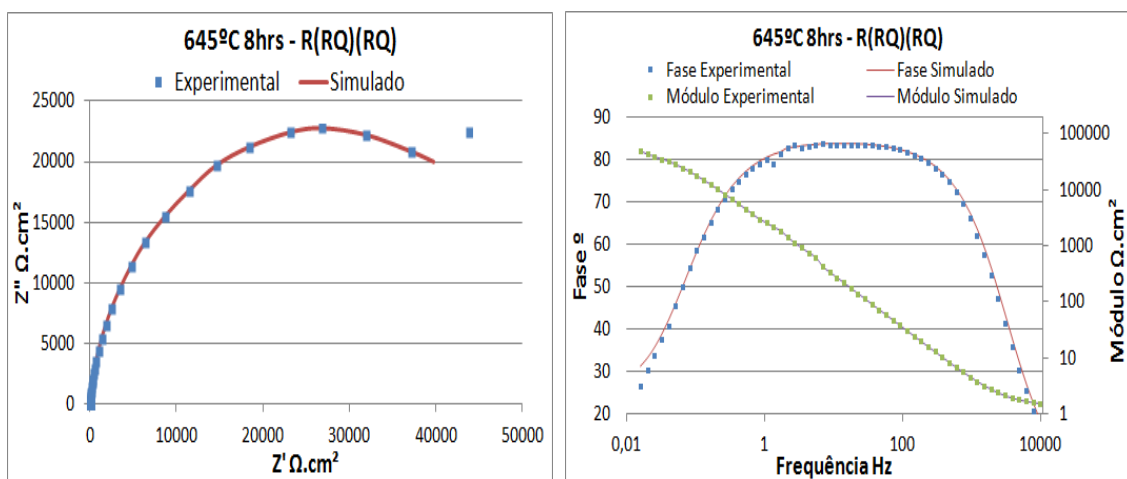


Figura 5.23: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 2 das amostras tratadas a 645°C por 8hrs.

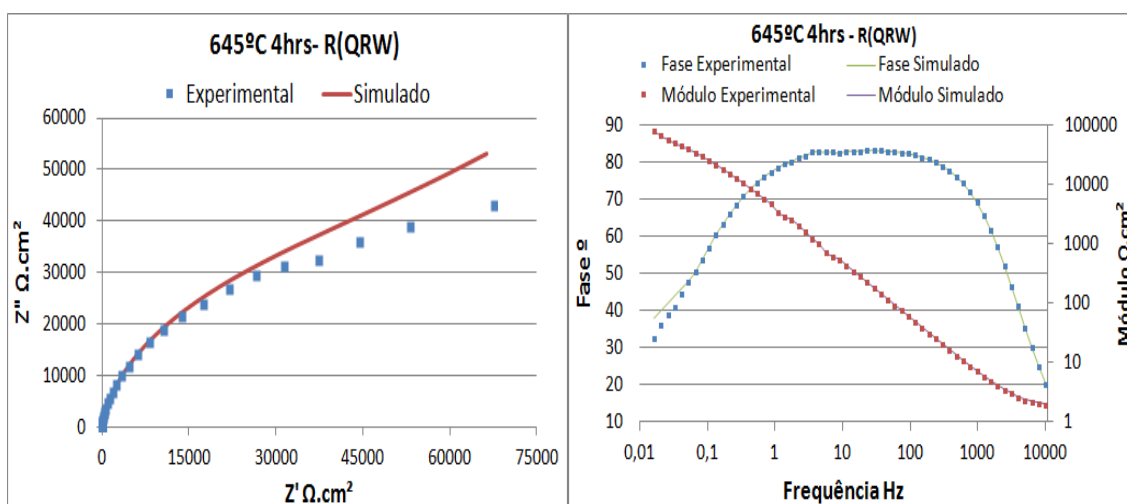


Figura 5.24: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 1 das amostras tratadas a 645°C por 4hrs.

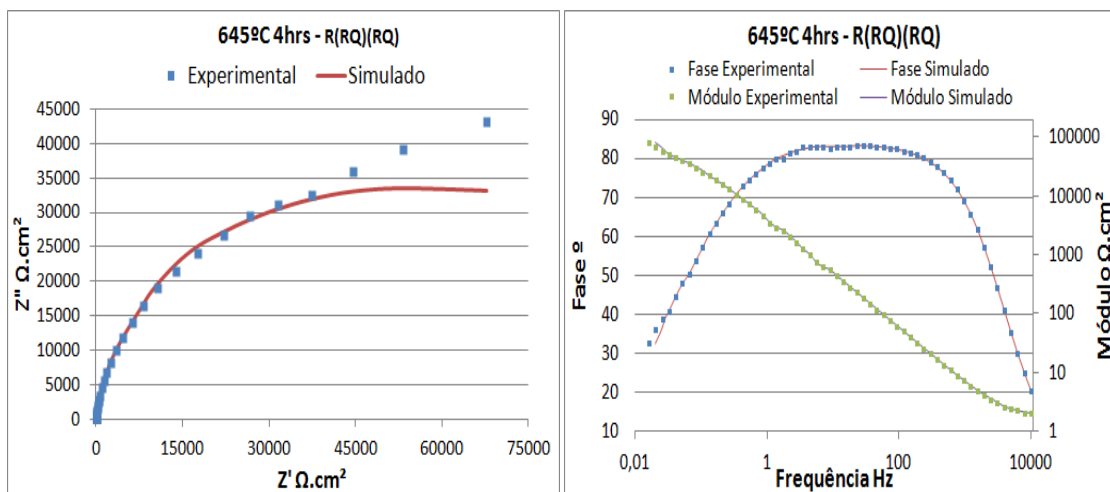


Figura 5.25: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 2 das amostras tratadas a 645°C por 4hrs.

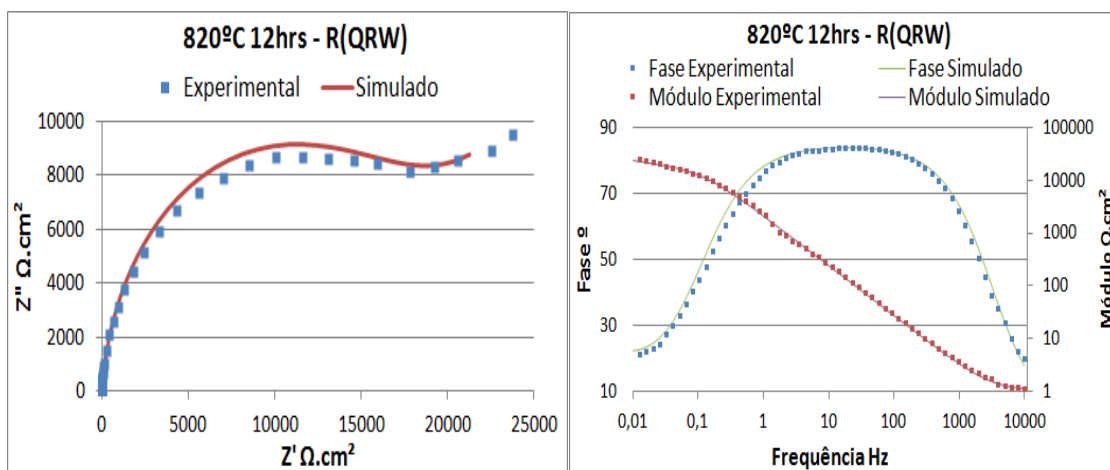


Figura 5.26: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 1 das amostras tratadas a 820°C por 12hrs.

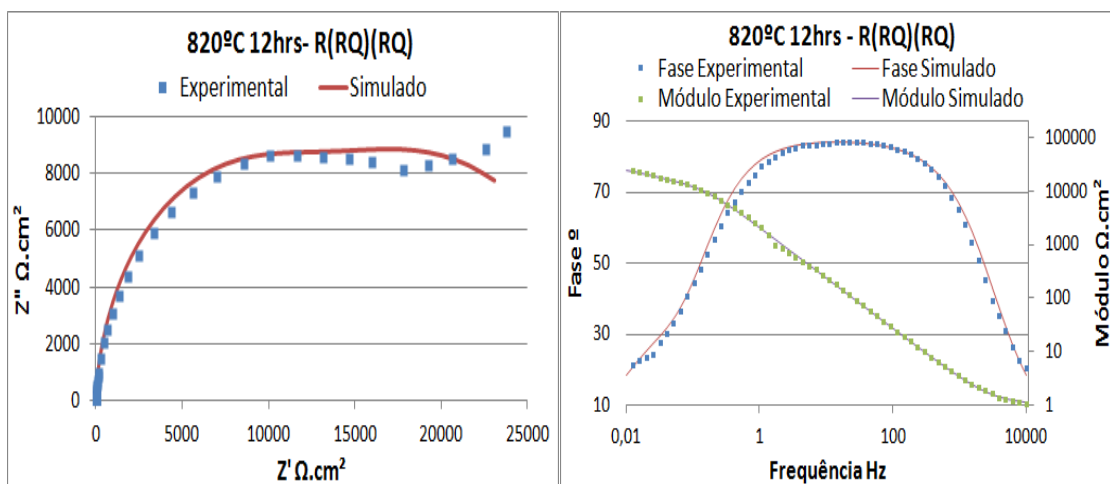


Figura 5.27: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 2 das amostras tratadas a 820°C por 12hrs.

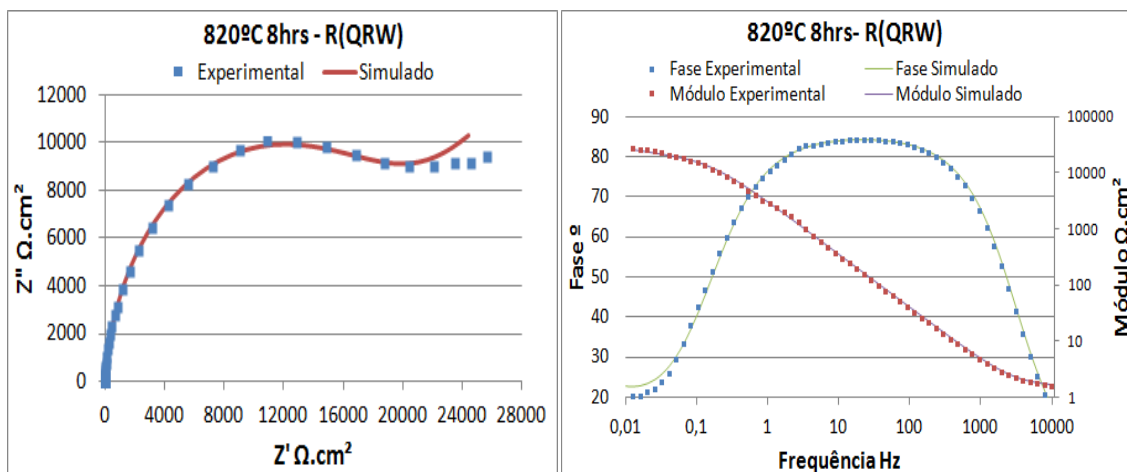


Figura 5.28: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 1 das amostras tratadas a 820°C por 8hrs

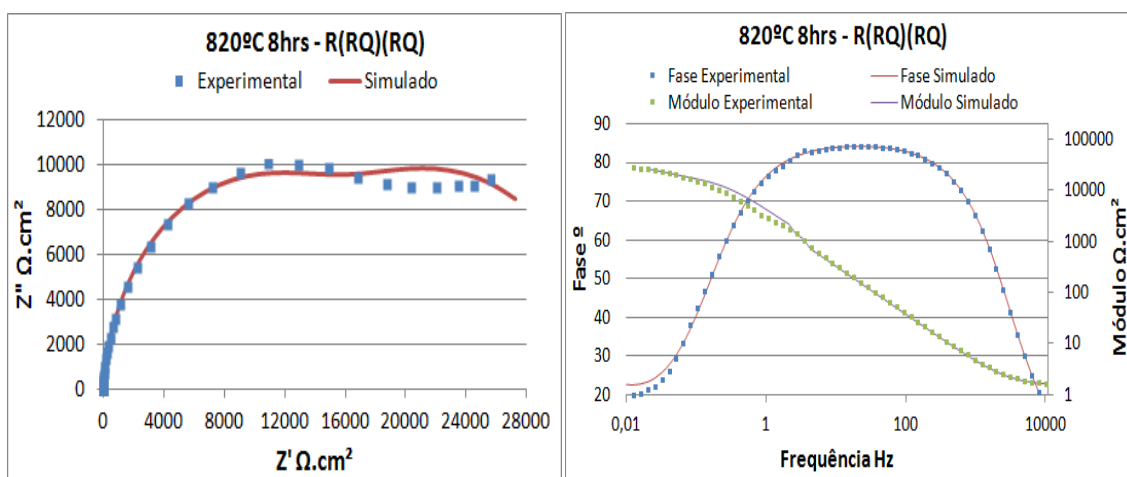


Figura 5.29: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 2 das amostras tratadas a 820°C por 8hrs.

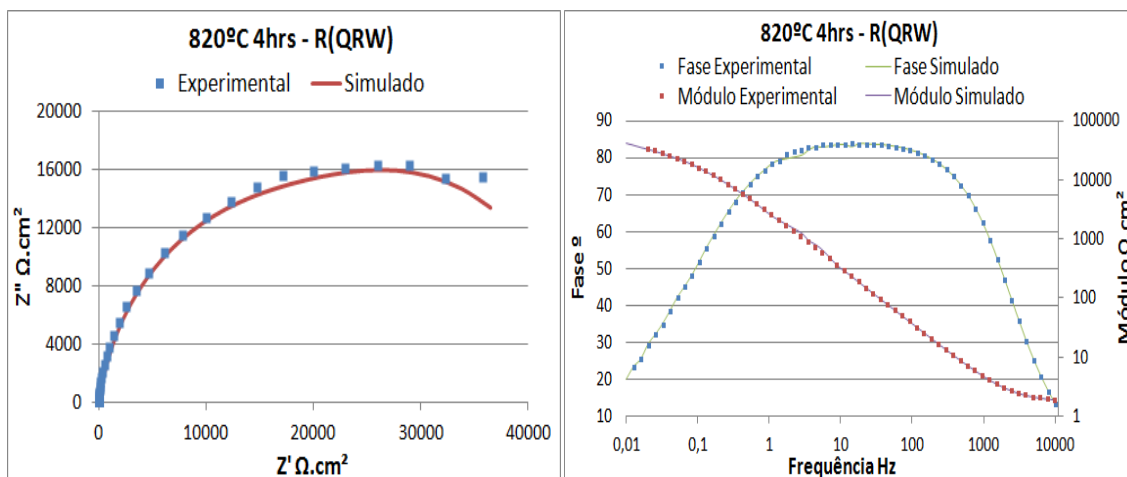


Figura 5.30: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 1 das amostras tratadas a 820°C por 4hrs.

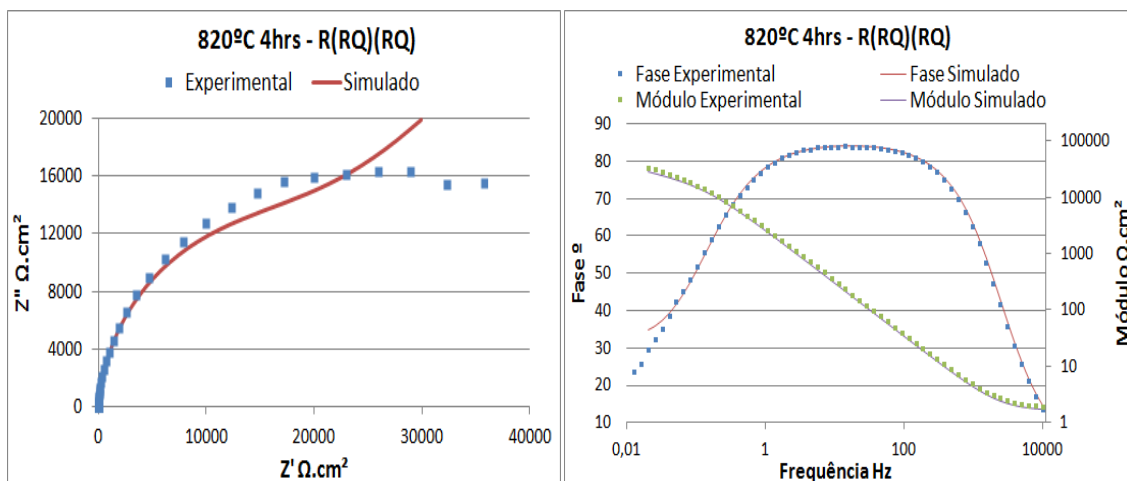


Figura 5.31: Gráfico Nyquist e Bode fase com a simulação feita pelo circuito 2 das amostras tratadas a 820°C por 4hrs.

Nessa situação, as amostras de 4 horas possuem comportamento mais próximo ao da amostra CR. E os gráficos de 8 horas e 12 horas diminuem de tamanho com explicação similar ao que acontece na impedância no OCP da amostra 645°C, que é o tempo de tratamento térmico que leva à sensitização do material.

Os gráficos apresentam um mesmo formato. As amostras de 820°C são bem menores que as amostras CR e também menores que as amostras de 645°C, como pode ser visto na Figura 5.32.

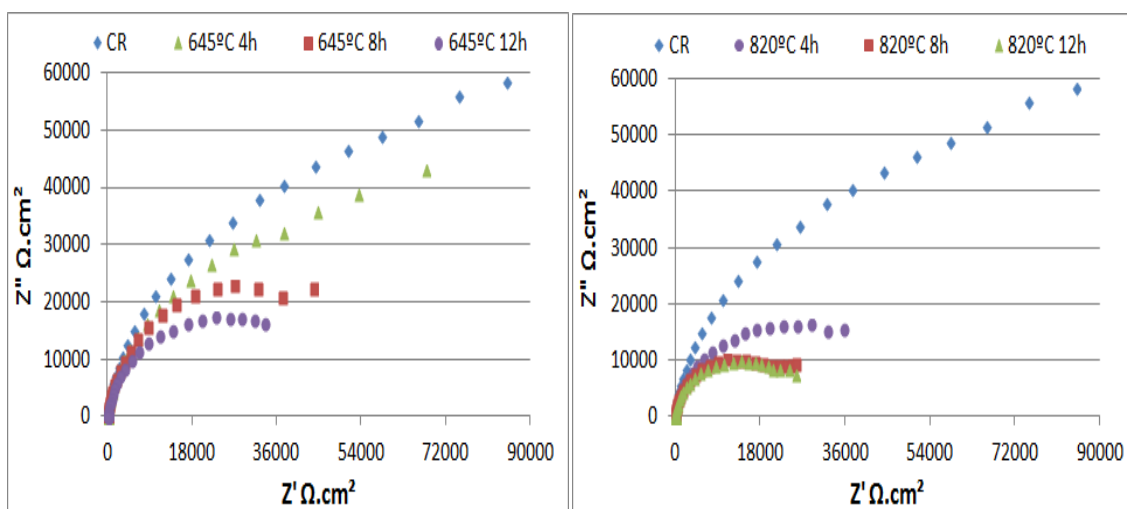


Figura 5.32: Diagrama de Nyquist para a impedância após a formação do filme passivo

O filme passivo, embora seja uma proteção contra a corrosão, acaba perdendo seu efeito quando sofrem algum tratamento térmico, pois o mesmo leva à difusão do cromo deixando algumas regiões suscetíveis à corrosão. (WOLLYNEC, 2003); (N.E. HAKIKI, 1995); (J. PAN, 1998); (GAO *et al.*, 2009); YAO *et al.*, 2009).

O gráfico diferencia-se da situação anterior (impedância no OCP), pelo fato da região de media e baixa frequência “abrir” com tendência em subir no gráfico Nyquist. Isso se explica melhor observando a representação de Bode de ângulo fase. Neste gráfico é possível observar, que a defasagem alcança um máximo na frequência de 10hz quando atinge o ângulo de aproximadamente 85° (a região entre 1 e 10Hz apresenta ruídos nos resultados, mas que não afetam a análise dos mesmos), em seguida, com a diminuição da frequência, segue a trajetória de queda. A etapa mencionada está relacionada com a primeira constante de tempo que nos ensaios de impedância no OCP é visualizada melhor com sendo o primeiro arco do gráfico Nyquist (o arco capacitivo).

Nota-se que após o ângulo cair, no gráfico Bode fase, nas regiões de baixa frequência, os gráficos, para a amostra de 820°C, apresentam uma pequena curvatura, com uma tendência em subir, nos gráficos das amostras tratadas a 645°C essa parte não fica muito clara. Essa tendência em aumentar, segundo GAO e colaboradores (2009) e SCHAFTINGHEN e colaboradores (2004), está relacionada com a segunda constante de tempo que para este caso é representado pelo arco indutivo no gráfico Nyquist

Segundo GOJIC´ e colaboradores (2000) e SCHAFTINGHEN e colaboradores (2004) essa tendência do gráfico de ângulo Bode subir na região de baixa frequência indica o início de um processo controlado por difusão, no entanto, esse processo não ficou muito claro nos gráficos apresentados.

Talvez com o aumento do potencial na região passiva, seja possível visualizar melhor essa segunda constante de tempo.

Diante do exposto nos gráficos de impedância medidos no potencial de passivação, fica bem claro que as amostras que foram submetidas à

impedância na região passiva, apresentam uma piora quando o tratamento térmico é aumentando de 645°C para 820°C e também ao longo do tempo, pois para ambos os casos, tempos maiores de tratamento térmico fez com que o tamanho dos gráficos Nyquist ficassem menores, concordando com GAO e colaboradores (2009) e MANSFELD (1995).

Isso implica que as amostras, com o aumento da temperatura e do tempo, vão ficando mais sensíveis à corrosão logo o R_{ct} diminui com o aumento do tempo de tratamento térmico (GAO *et al.*, 2009); (LEIVA-GARCÍA *et al.*, 2015),. Na Figura 5.33, é possível visualizar melhor as amostras quando comparadas juntas com o CR no diagrama de Nyquist.

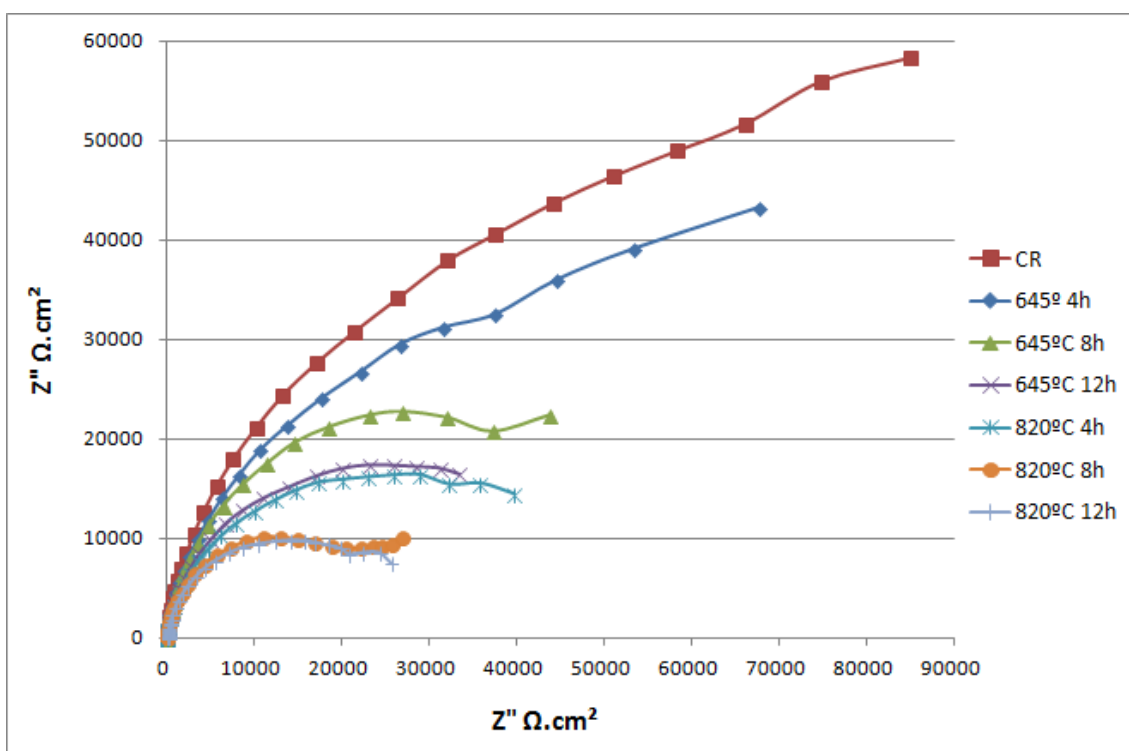


Figura 5.33: Gráfico Nyquist de impedância após a formação do filme passivo para as amostras CR e as amostras tratadas termicamente nas temperaturas de 645°C e 820°C nos tempos de 4, 8 e 12 horas.

5.2.3.1 Análise dos parâmetros dos circuitos equivalente $R(Q(RW))$ e $R(QR)(QR)$ da medida de impedância no potencial de + 0,350 V_{SCE}

Na Tabela 5.4 encontram-se os valores dos parâmetros encontrados pelos circuitos $R(Q(RW))$ e $R(QR)(QR)$.

Tabela 5.4: Tabela com os parâmetros obtidos com os modelos de circuito R(Q(RW)) e R(QR)(QR).

	R(Q(RW))		R(QR)(QR)	
	$R_{film}(\Omega.cm^2)$	$W(\Omega.s^{-0.5}.cm^2)$	$R_{ct}(\Omega.cm^2)$	$R_{film}(\Omega.cm^2)$
645/4	32059 ± 4482	10144 ± 781	13809 ± 2733	72544 ± 15059
645/8	41906 ± 6637	3988 ± 887	9476 ± 2999	54987 ± 9851
645/12	27710 ± 3567	3241 ± 1272	13028 ± 1554	31745 ± 8089
820/4	21158 ± 2665	4022 ± 677	12639 ± 2362	32927 ± 3765
820/8	18716 ± 3279	1934 ± 106	16182 ± 2035	16299 ± 1392
820/12	17321 ± 1921	2033 ± 427	13989 ± 2304	17304 ± 2653
CR	65349 ± 3603	19046 ± 1665	26962 ± 6427	140476 ± 22794

Na Tabela 5.5 encontra-se os valores de χ^2 , sendo que quanto menor o seu valor, melhor a qualidade dos ajustes realizados pelos modelos de circuito eletroquímicos R(Q(RW)) e R(QR)(QR).

Tabela 5.5: Tabela com os valores de χ^2 com os modelos de circuito R(Q(RW)) e R(QR)(QR).

	χ^2	
	R(Q(RW))	R(QR)(QR)
645/4	4,80E-02	1,60E-02
645/8	3,00E+00	4,80E-03
645/12	2,07E-02	9,20E-04
820/4	2,02E-02	6,90E-03
820/8	3,34E-03	5,80E-03
820/12	4,22E-03	3,51E-03
CR	2,50E-02	2,74E-03

Os gráficos abaixo, da Figura 5.34, representam o valor de R_{ct} e do coeficiente de Warburg (W) para as amostras tratadas a 645°C e 820°C para o modelo de circuito equivalente proposto por GOJIC' e colaboradores (2000), juntos com os valores de I_r/I_a encontrados nos ensaios de DL-EPR.

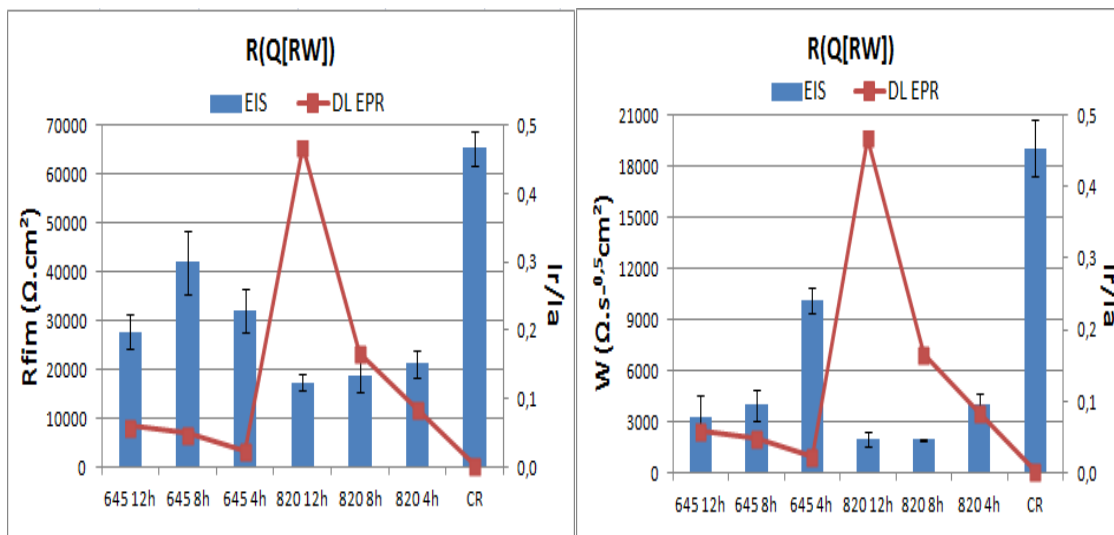


Figura 5.34: Gráfico com os valores da resistência de transferência de carga (R_{ct}) e de Warbug (W) para as amostras tratadas termicamente a 645°C e 820°C, do modelo 1, proposto por Gojić e colaboradores (2000), juntos com os valores de I_r/I_a .

Analisando os gráficos acima, percebe-se que existe uma melhor relação na amostra tratada a 820°C quando se trata do modelo de circuito equivalente $R(Q(RW))$, pois neste caso os resultados são mais condizentes com que se espera, baixo R_{ct} para a amostra de 12 horas e um maior R_{ct} para a amostra de 4 horas.

Já para as amostras tratadas a 645°C o elevado valor de R_{ct} para a amostra tratada por 8 horas não condizem com os resultados obtidos no DLEPR. O coeficiente de Warburg, segundo GOJIĆ e colaboradores (2000), possui influência do tratamento térmico sofrido devido a maior difusão do cromo, sendo que quanto maior o coeficiente de Warburg, menor será a difusão de íons no filme passivo, que levará a depreciação do material.

Diante dos fatos, embora o circuito $R(Q(RW))$ apresente bons resultados para ambas as amostras, devido a um valor mais elevado de R_{ct} na amostra tratada a 645°C por 8 horas, e pelo fato das amostras tratadas a 820°C terem resultados mais plausíveis (maior R_{ct} para a amostra tratada termicamente por 4 horas e menor R_{ct} para a amostra tratada por 12 horas e o menor valor de W para a amostra de 12 horas) pode-se dizer que para a amostra tratada a 820°C este circuito se adequa melhor.

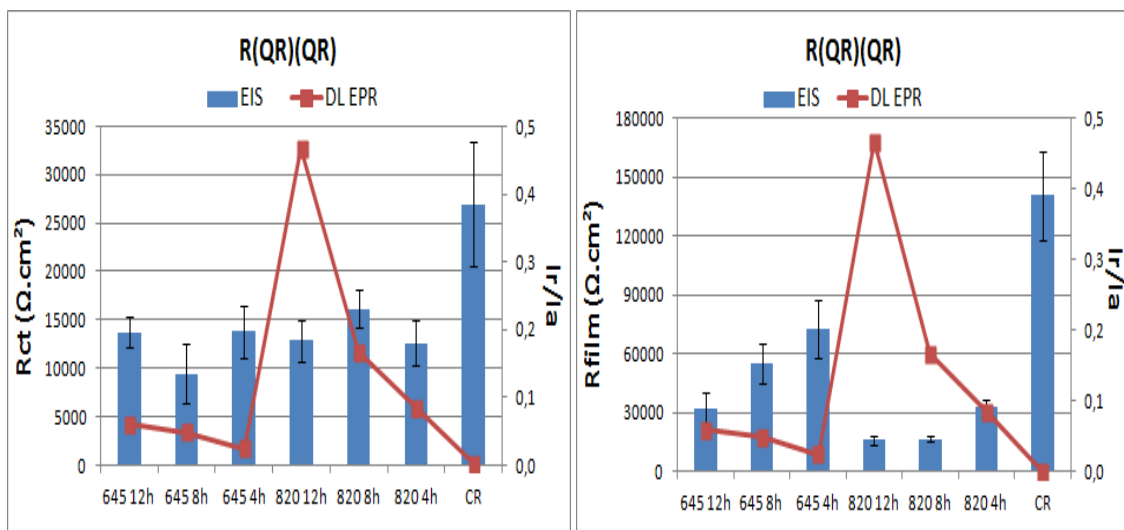


Figura 5.35: Gráfico com os valores da resistência de transferência de carga (R_{ct}) e da resistência do filme passivo (R_{film}) para as amostras tratadas termicamente a 645°C e 820°C, do modelo 2, proposto por Gojić e colaboradores (2000), juntos com os valores de I_r/I_a .

Já nos gráficos da Figura 5.35, a que parece se encaixar melhor na amostra tratada a 645°C seria o circuito 2, $R(QR)(QR)$, pois é visível, no tempo de 4 horas, que a maior resistência do filme passivo encontra-se nessa situação. Embora a resistência de transferência de carga para a amostra esteja alta para a amostra tratada a 645°C por 12 horas (acima da amostra tratada por 8 horas) este resultado pode ter ocorrido devido a uma alta dispersão dos resultados encontrado, e também porque neste caso a sensibilização é pouco alterada.

Já para a amostra tratada a 820°C os valores encontrados para o R_{ct} são muito próximos, por isso, esse circuito não seria muito adequado para a situação estudada.

Um melhor resultado do circuito $R(Q(RW))$ para as amostras tratadas a 820°C e o melhor resultado do circuito $R(QR)(QR)$ para as amostras tratadas a 645°C também podem ser feitas analisando a Tabela 5.5 no qual se encontra os valores de χ^2 que mostra o quanto os circuitos se adequaram para cada circuito eletroquímico.

Na Figura 5.36 é possível relacionar melhor os resultados de $1/R_{film}$ versus I_r/I_a . O gráfico mostra que quando I_r/I_a é alto (como nas amostras tratadas a 820°C), os valores de $1/R_{film}$ também são altos, e que quanto menor

for I_r/I_a , menor será $1/R_{\text{film}}$. Esses resultados não foram encontrados quando se analisa os ensaios de impedância no OCP.

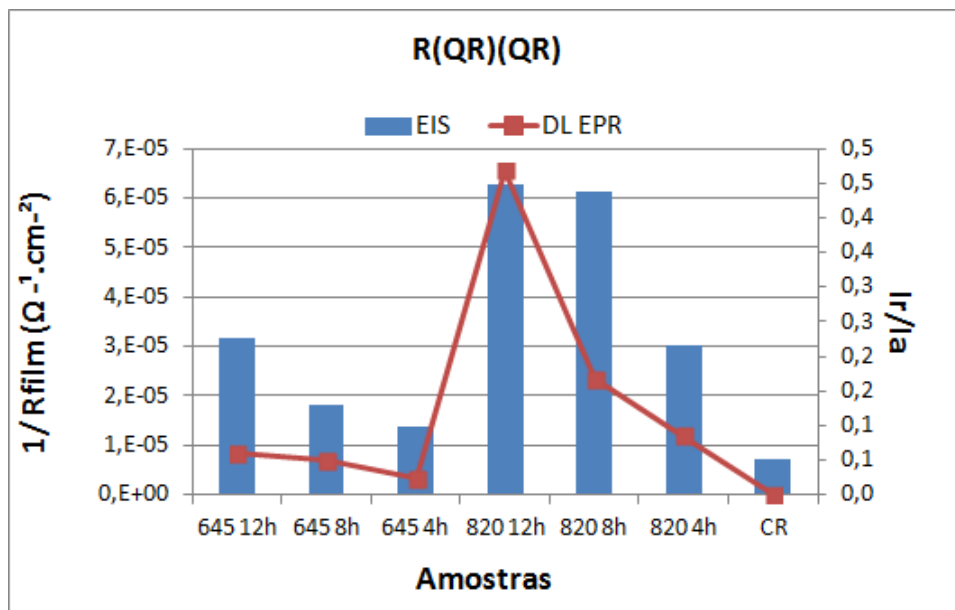


Figura 5.36: Relação entre I_r/I_a e $1/R_{\text{film}}$ para os ensaios conduzidos no potencial de passivação

5.2.4 Proposta de correção

Avaliando os resultados para as três situações (DL-EPR, impedância no OCP e impedância no potencial de passivação), conclui-se que há uma incompatibilidade com os resultados encontrados, pois na análise do DL-EPR, o mesmo afirma que as amostras tratadas a 820°C apresentam elevada sensibilidade e por isso a resistência à corrosão neste caso deveria ser menor quando comparado com as amostras tratadas a 645°C e a amostra CR.

Quando se levanta os dados da impedância no potencial de passivação (+0,350 V_{SCE}) os resultados batem com o que foi encontrado no DL-EPR, ou seja, CR com maior resistência à corrosão, seguido das amostras tratadas a 645°C por 4 horas, 8 horas e 12 horas (respectivamente) e, por fim, as amostras tratadas a 820°C apresentam as menores resistência à corrosão sendo que a mais resistente é a amostra tratada por 4 horas, depois a de 8 horas e a mais susceptível a corrosão é a amostra tratada por 12 horas.

No entanto, os resultados não se encaixam quando se compara com os resultados de impedância no OCP no qual apresentam resultados coerentes quando se trata das amostras tratadas a 645°C, mas apresentam resultados contraditórios aos ditos anteriormente quando se lida com as amostras tratadas a 820°C, pois esta possui resultados de resistência à corrosão maiores que a amostra CR.

Diante disso, uma proposta de correção foi idealizada para que os três resultados sejam compatíveis uns com os outros.

5.2.4.1 Proposta de correção de área pela fração volumétrica de sigma

No trabalho de CHAVES (2002) o R_{ct} apresentado pelos experimentos foi alto, da mesma forma em que os valores de sigma também foram altos. Já os experimentos de GAO e colaboradores (2009) apresentaram baixos valores de R_{ct} e sigma. A fase sigma, por apresentar um elevado teor de Cromo e Molibdênio, acaba apresentando uma resistência à corrosão muito alta

Diante disso uma proposta foi feita tentando retirar as frações volumétricas de sigma para verificar se estas realmente influenciam nos valores encontrados pelo circuito $R(QR(RL))$. Com isso, seguem, na Tabela 5.6, as frações volumétricas das fases intermetálicas presente para cada tempo de tratamento.

Tabela 5.6: Medidas para proporção volumétrica das fases intermetálicas obtidas através do software Image J.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Fases Intermetálicas (%)	Desvio Padrão (%)
645	4	15,4	1,5
	8	16,2	3,2
	12	16,4	3
820	4	34,8	2,7
	8	36,2	3,8
	12	36,9	1,8

FONTE: SILVA (2014)

Com essas frações volumétricas, foi possível recalcular a área exposta das amostras e com isso os valores para cada parâmetro mudaram. As médias dos seus resultados estão na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Tabela dos valores médios dos parâmetros obtidos através do circuito R(QR(RL)) com proposta de correção pela área de fração volumétrica de sigma.

	$Q(\mu\Omega.s^{-n}.cm^2)$	$R_{ct}(\Omega.cm^2)$	$R_{ads}(k\Omega.cm^2)$	$L(kH.cm^2)$	Area(cm^2)
645/12	683 ± 19	213 ± 4	$0,908 \pm 0,054$	$3,001 \pm 0,102$	$0,67 \pm 0,01$
645/8	792 ± 72	212 ± 5	$0,877 \pm 0,091$	$2,891 \pm 0,191$	$0,67 \pm 0,01$
645/4	709 ± 61	547 ± 2	$1,051 \pm 0,023$	$3,903 \pm 0,287$	$0,65 \pm 0,01$
820/12	413 ± 30	336 ± 12	$1,451 \pm 0,235$	$8,985 \pm 0,572$	$0,51 \pm 0,01$
820/8	551 ± 45	398 ± 12	$1,769 \pm 0,021$	$8,378 \pm 0,314$	$0,55 \pm 0,01$
820/4	550 ± 65	342 ± 11	$1,477 \pm 0,201$	$6,658 \pm 1,129$	$0,50 \pm 0,07$
CR	534 ± 87	359 ± 12	$1,772 \pm 0,112$	$1,438 \pm 0,804$	$0,81 \pm 0,01$

Diante desses resultados, segue os gráficos abaixo, para uma melhor visualização dos resultados.

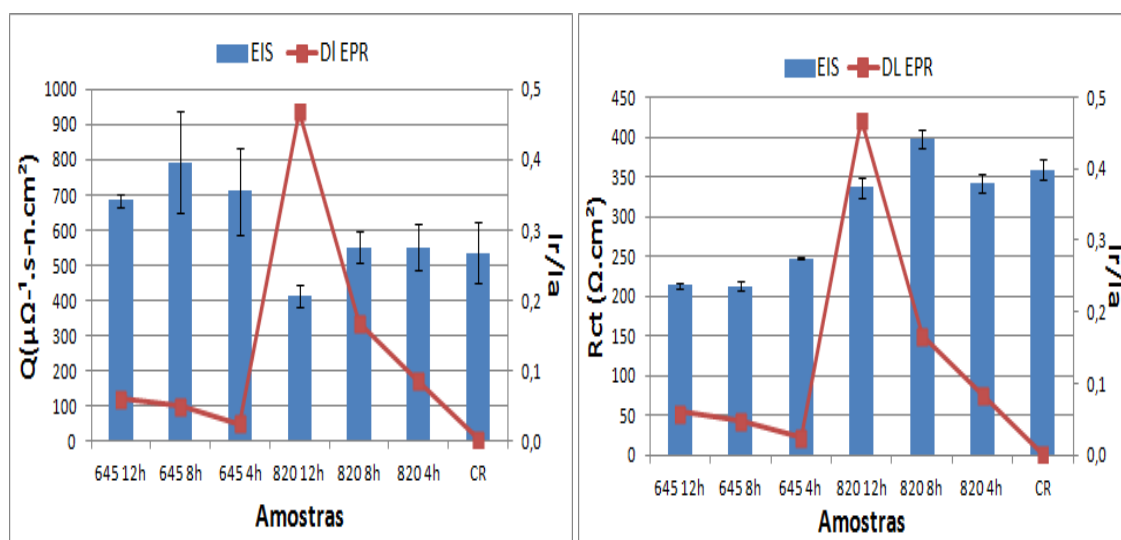


Figura 5.37: Resultado de Q e de R_{ct} do circuito equivalente da medida de impedância no OCP junto com relação I_r/I_a do ensaio de DL-EPR para a proposta de correção da área de fração volumétrica de sigma.

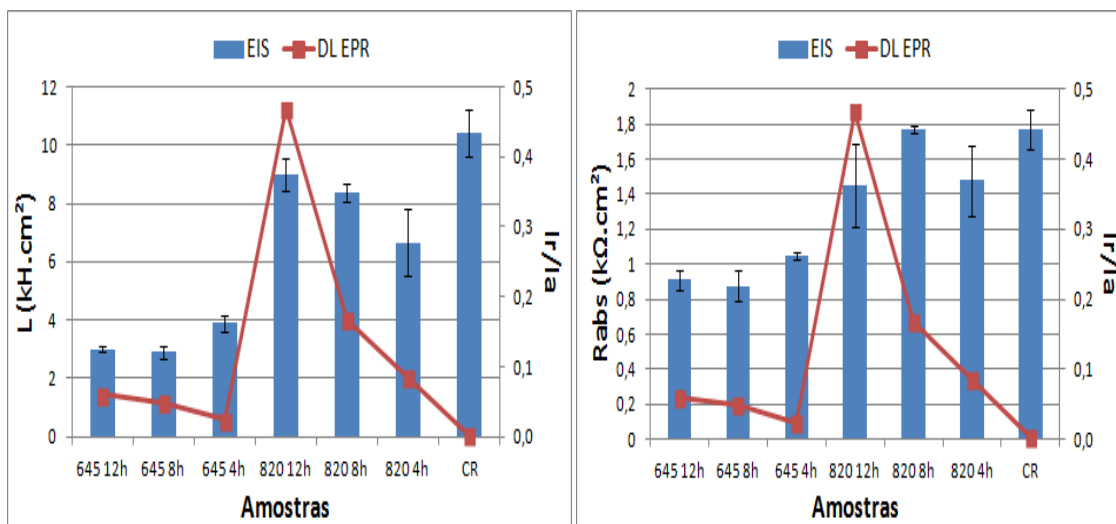


Figura 5.38: Resultado de L e R_{ads} do circuito equivalente da medida de impedância no OCP junto com relação I_r/I_a do ensaio de DL-EPR para a proposta de correção da área de fração volumétrica de sigma.

Tabela 5.8: Tabela dos valores médios dos produtos $Q \times R_{ct}$ e $L \times R_{ads}$ com a proposta de correção pela área de fração volumétrica de sigma.

	$Q \times R_{ct}$	$L \times R_{ads}$
645/12	145580 ± 1260	$2,729 \pm 0,246$
645/8	168024 ± 27089	$2,546 \pm 0,404$
645/4	175821 ± 31792	$4,103 \pm 0,349$
820/12	138838 ± 4960	$13,035 \pm 2,277$
820/8	220124 ± 24571	$14,823 \pm 0,397$
820/4	189313 ± 29100	$9,975 \pm 3,021$
CR	190982 ± 25366	$18,537 \pm 2,386$

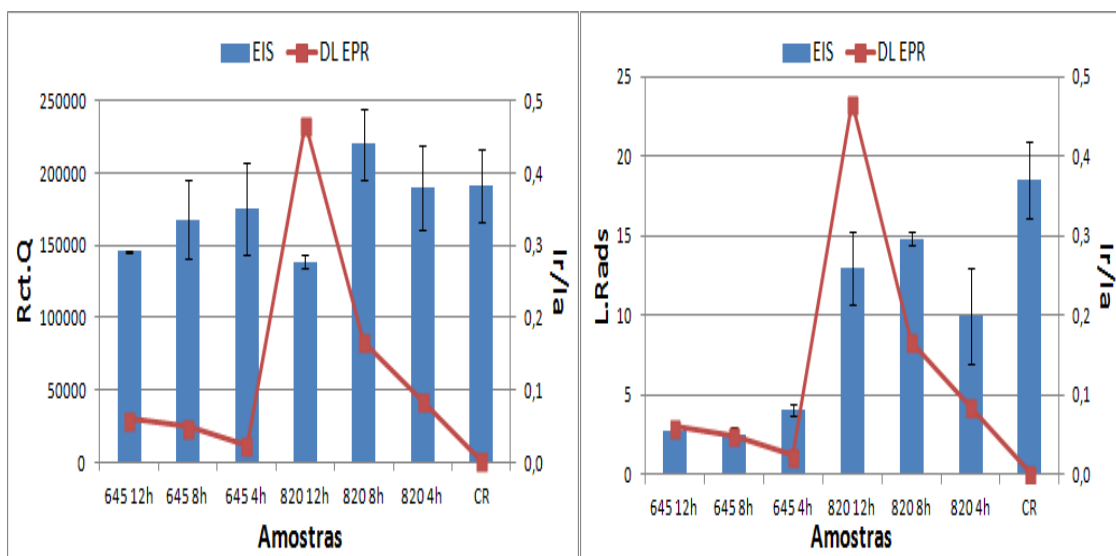


Figura 5.39: Resultado do $Q \times R_{ct}$ e $L \times R_{ads}$ do circuito equivalente da medida de impedância no OCP junto com relação I_r/I_a do ensaio de DL-EPR para a proposta de correção da área de fração volumétrica de sigma.

Os valores encontrados diminuindo pela fração de fase sigma ainda assim não apresentam valores condizentes com a realidade. Pois a amostra CR possui um valor de Q próximo ao das amostras tratadas a 820°C e as amostras tratadas a 645°C possuem o maior valor de Q . O R_{ct} das amostras tratadas a 820°C ainda é muito elevado, sendo maior que das amostras tratadas a 645°C.

Para L e R_{ads} , os valores apresentados pelas amostras tratadas a 645°C ainda são muito baixos levando a acreditar que as amostras tratadas a 820°C ainda são mais resistentes à corrosão tornando os resultados incompatíveis com os encontrados nos ensaios de DL-EPR e nos ensaios de impedância no potencia de passivação de + 0,350 V_{SCE} .

Mesmo considerando a proposta de ARUTUNOW e DAROWICKI (2008), os resultados não são interessantes, pois o produto $L \times R_{ads}$ das amostras tratadas a 645°C são muito baixos quando comparados aos resultados das amostras tratadas a 820°C.

Quando se relaciona $1/R_{ct}$ com o I_r/I_a , na Figura 5.40, é possível visualizar que a melhora não foi significativa, visto que os valores de $1/R_{ct}$ ainda são baixos para as amostras tratadas a 820°C e ainda são altos para as amostras tratadas a 645°C não batendo com os valores de I_r/I_a .

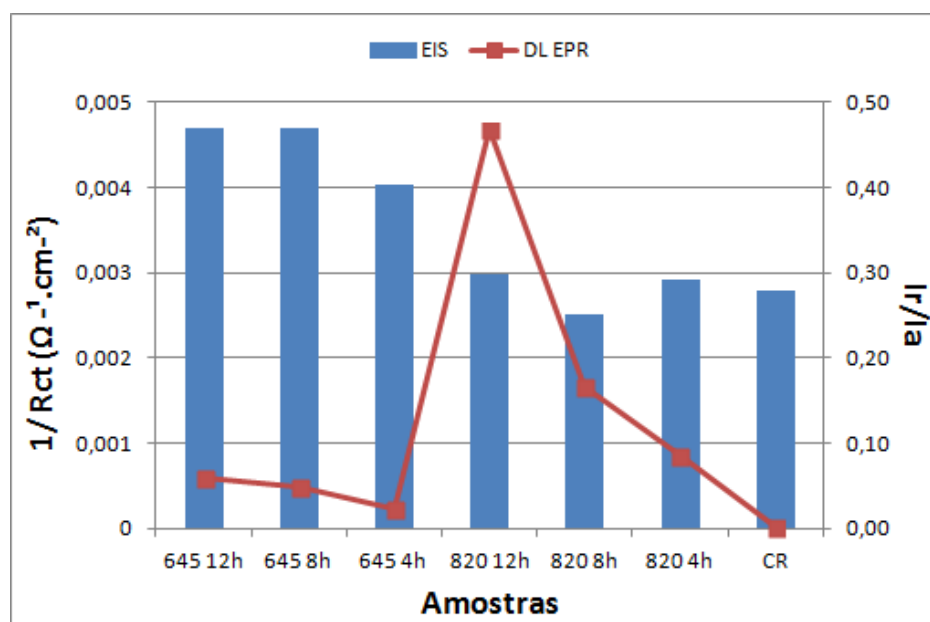


Figura 5.40: Relação entre I_r/I_a e $1/R_{ct}$ para a proposta de correção da área de fração volumétrica de sigma.

Esses valores, embora tenham resultados melhores para a amostra CR ainda assim são insatisfatórios, pois leva a entender que, a amostra CR apresenta resistência à corrosão similar as amostras tratadas a 820°C e as amostras tratadas a 645°C possuem resistência à corrosão muito baixas. Com isso uma nova proposta de correção foi feita.

5.2.4.2 Proposta de correção da área por fração volumétrica relativa de ferrita

Quando se analisa os resultados da impedância das amostras no OCP a literatura não apresenta resultados consistentes em relação à amostra tratada a 820°C.

Nos experimentos de GAO e colaboradores (2009) a proporção de ferrita para austenita no aço analisado por eles, que foi um “lean” duplex UNS S32101, é maior, ao contrário do aço UNS S31803 estudado neste trabalho. O aço analisado por eles possui mais austenita do que ferrita.

No presente trabalho, a ferrita diminuiu de forma bastante acentuada quando tratada termicamente. Na análise da difração de raios-x de GAO é

possível ver que a quantidade de sigma encontrado por ele é bem menor após o tratamento térmico.

O teor de sigma encontrado no aço UNS S32101 significa que a quantidade de ferrita consumida, para gerar sigma, foi muito pouca, logo não houve o mesmo problema encontrado no aço UNS S31803 deste trabalho. O aço UNS S32101 possui pouco sigma, pois a quantidade de ferrita quase não mudou no processo $\alpha \rightarrow \gamma_2 + \sigma$

O nível de sensitização do aço UNS S32101 mudou perceptivelmente ao longo do tempo, mas pode ter ocorrido sensitização devido à nitretos e/ou carbonetos de cromo e não, necessariamente, pela fase sigma.

Como a composição de fase do aço UNS S32101 mudou muito pouco a área visualizada foi praticamente a mesma quando compara a amostra solubilizada e a amostra tratada a 700°C. Por isso não houve o problema em comparar os resultados como no aço UNS S31803.

Nesta dissertação, o aço tratado a 820°C possui aproximadamente 8,84% de ferrita, enquanto que a amostra CR possui 45% de ferrita, como pode ser verificado na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Fração volumétrica das fases identificadas por difração de raios-X e quantificadas por análise Rietveld para os tratamentos de 12 horas.

Temperatura (°C)	Austenita (%)	Ferrita (%)	Sigma (%)
CR	55	45	0
645	47,65	42,49	9,86
820	59,09	8,84	32,07

FONTE: (SILVA, 2014)

Então, para poder comparar de uma forma mais justa, deve-se multiplicar os resultados por uma área que fosse proporcional ao tanto de área que ele perdeu. Desta forma seria possível reduzir os valores de tal forma que ficaria semelhante aos resultados de GAO e colaboradores (2009).

Já na segunda situação, quando foi realizada a impedância na passivação do DL-EPR (+0,350 V_{SCE}), a avaliação está no filme passivo, sendo que neste caso, o filme passivo é mais espesso quando comparado com os ensaios de impedância no OCP, quando o filme possuía uma menor espessura influenciando diretamente nos diagramas de Nyquist.

Por isso que para os ensaios de impedância realizados no potencial de passivação a ordem obedece ao que foi observado no aço UNS S32101 de GAO e colaboradores (2009), e serviu para confirmar que a amostra de 820°C foi a mais sensitizada.

Diante desse fato, ao realizar a correção proposta da área, os valores encontrados para os parâmetros obtidos pelo circuito R(QR(RL)) são os que se segue na Tabela 5.10 abaixo.

Tabela 5.10: Tabela dos valores médios dos parâmetros obtidos através do circuito R(QR(RL)) corrigido pela área de fração volumétrica relativa de ferrita.

	Q($\mu\text{Mho.cm}^2$)	R _{ct} ($\Omega.\text{cm}^2$)	R _{ads} ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	L(kH.cm^2)	Area(cm^2)
645/12	605 ± 17	240 ± 5	1,026 ± 0,061	3,391 ± 0,114	0,77 ± 0,0
645/8	627 ± 80	239 ± 6	0,988 ± 0,103	3,258 ± 0,215	0,75 ± 0,01
645/4	580 ± 78	275 ± 2	1,174 ± 0,025	4,202 ± 0,320	0,73 ± 0,01
820/12	1274 ± 93	91 ± 3	0,337 ± 0,071	2,446 ± 0,042	0,15 ± 0,01
820/8	2116 ± 311	104 ± 6	0,462 ± 0,054	2,154 ± 0,258	0,14 ± 0,02
820/4	1220 ± 196	109 ± 4	0,503 ± 0,068	2,656 ± 0,384	0,17 ± 0,02
CR	534 ± 87	359 ± 12	1,772 ± 0,112	10,438 ± 0,804	0,81 ± 0,02

Ao plotar os gráficos, têm-se:

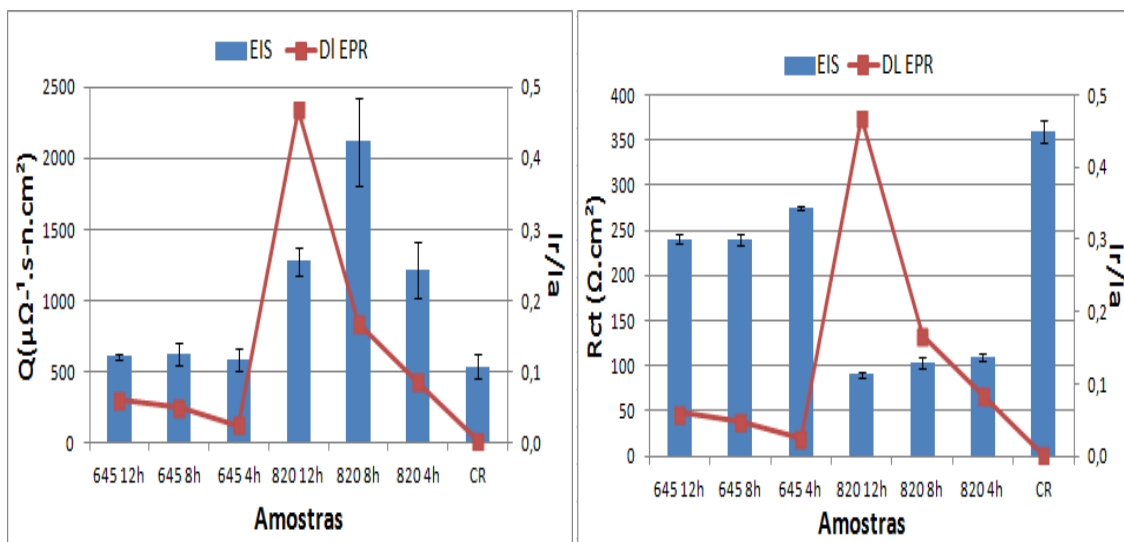


Figura 5.41: Resultado do Q e do R_{ct} do circuito equivalente da medida de impedância no OCP junto com relação I_r/I_a do ensaio de DL-EPR para a proposta de correção da área de fração volumétrica relativa de ferrita.

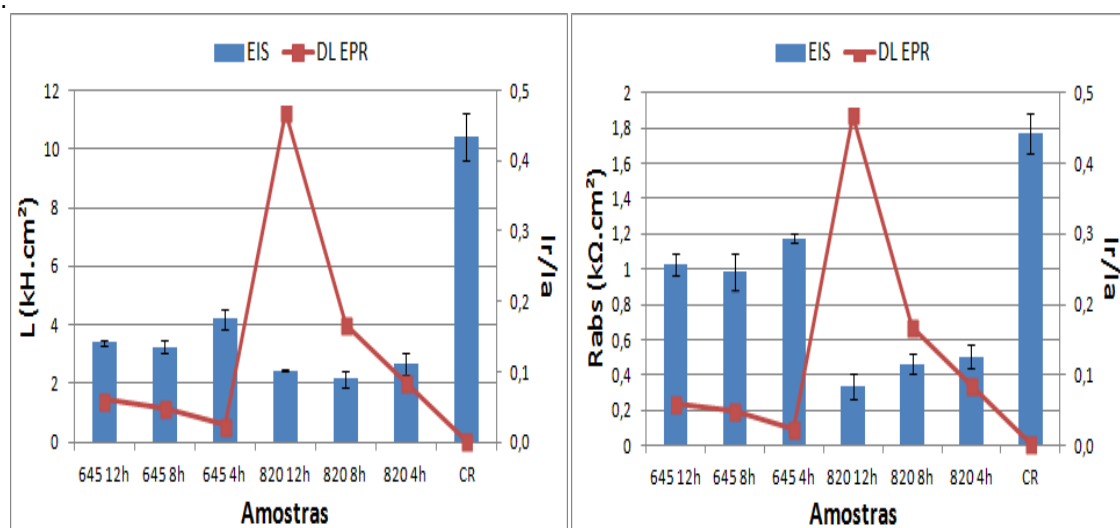


Figura 5.42: Resultado do L e do R_{ads} do circuito equivalente da medida de impedância no OCP junto com relação I_r/I_a do ensaio de DL-EPR para a proposta de correção da área de fração volumétrica relativa de ferrita.

Com a proposta de correção da área, é possível visualizar uma grande mudança nos parâmetros apresentados, no qual mostra, claramente, nos valores de Q, que o transporte de íons das amostras tratadas a 820°C são maiores que o transporte de íons das amostras tratadas a 645°C e da amostra CR, mostrando que esta possui a maior resistência de transferência de carga (R_{ct}). Os baixos valores de R_{ads} e de L nas amostras tratadas a 820°C mostram que essas amostras são as mais sensibilizadas como pôde ser analisado nos trabalhos de GAO e colaboradores (2009).

Tabela 5. 11: Tabela dos valores médios dos produtos $Q \times R_{ct}$ e $L \times R_{ads}$ com a proposta de correção pela área de fração volumétrica relativa de ferrita.

	$Q \times R_{ct}$	$L \times R_{ads}$
645/12	145635 ± 1260	$3,483 \pm 0,315$
645/8	150416 ± 26852	$3,233 \pm 0,513$
645/4	159727 ± 31792	$4,937 \pm 0,435$
820/12	115517 ± 4880	$0,825 \pm 0,178$
820/8	219792 ± 24571	$0,999 \pm 0,204$
820/4	133858 ± 29100	$1,155 \pm 0,349$
CR	190982 ± 25366	$18,536 \pm 2,386$

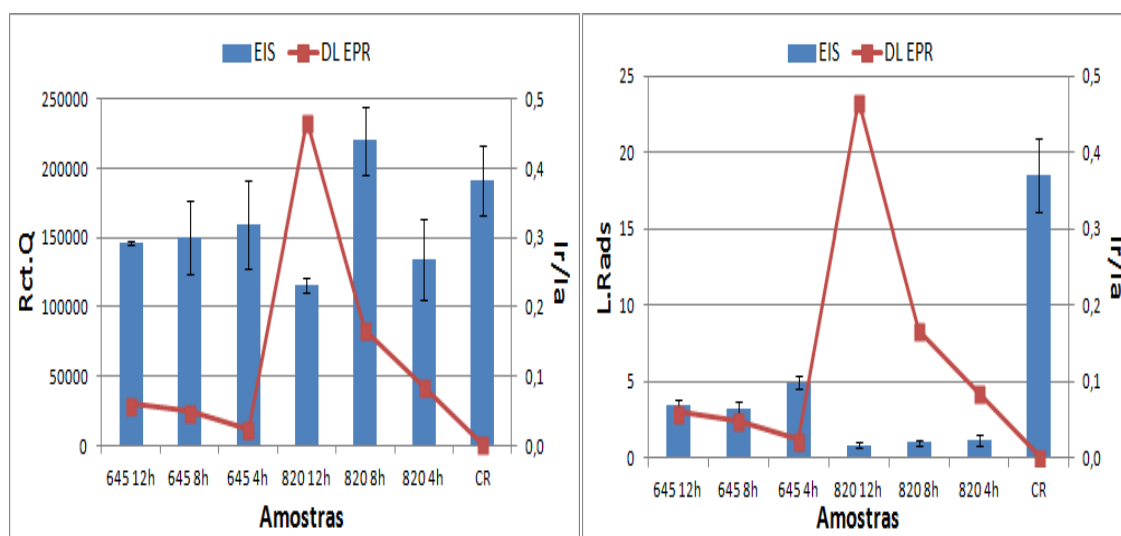


Figura 5.43: Resultado do $Q \times R_{ct}$ e $L \times R_{ads}$ do circuito equivalente da medida de impedância no OCP junto com relação I_r/I_a do ensaio de DL-EPR para a proposta de correção da área de fração volumétrica relativa de ferrita.

Realizando o produto dos resultados $L \times R_{ads}$ e $Q \times R_{ct}$, vê-se claramente que as amostra CR apresenta uma maior resistência à corrosão, seguido das amostras tratadas termicamente a 645°C por 4 horas, pois o pouco tempo de exposição a essa temperatura teve uma influencia menor na sensitização quando comparado às outras amostras com tempo de exposição de 8 e 12 horas e quando se compara com a condição 820°C para 12 horas, o qual apresentou o pior resultado.

O elevado valor de $Q \times R_{ct}$ encontrado para a amostra tratada a 820°C por 8 horas pode ser explicado devido à elevada dispersão encontrada nos ensaios realizados para o Q . Um maior número de ensaios poderia ajudar a diminuir esse valor, ou pode ter havido algum problema experimental.

Na Figura 5.44 os valores de $1/R_{ct}$ e de I_r/I_a estão em sintonia, pois para valores elevados de I_r/I_a , os valores de $1/R_{ct}$ também são altos e o contrário também é verdade, sendo encontrado os menores valores para a amostra CR.

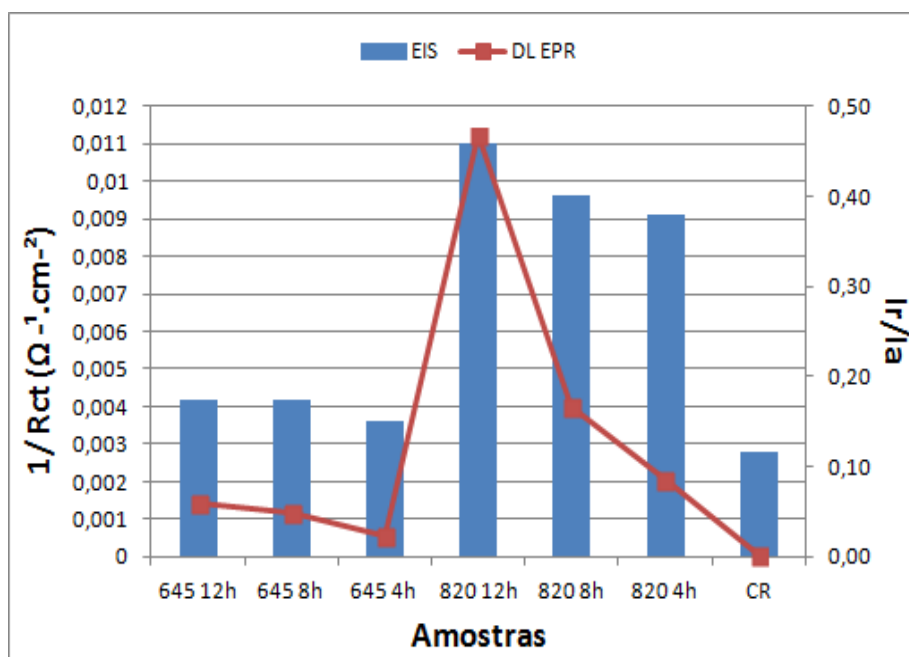


Figura 5.44: Relação entre I_r/I_a e $1/R_{ct}$ para a proposta de correção da área de fração volumétrica relativa de ferrita.

Abaixo, na Figura 5.45, é possível visualizar o formato do diagrama de Nyquist para o ensaio de impedância no OCP, após a correção da área de ferrita, os gráficos para as amostras tratadas a 820°C diminuíram consideravelmente ficando, inclusive, menores que as amostras tratadas a 645°C. A sequência encontrada nos resultados abaixo é similar ao encontrado nos gráficos quando as amostras foram medidas no potencial de passivação (+0,350 V_{SCE}).

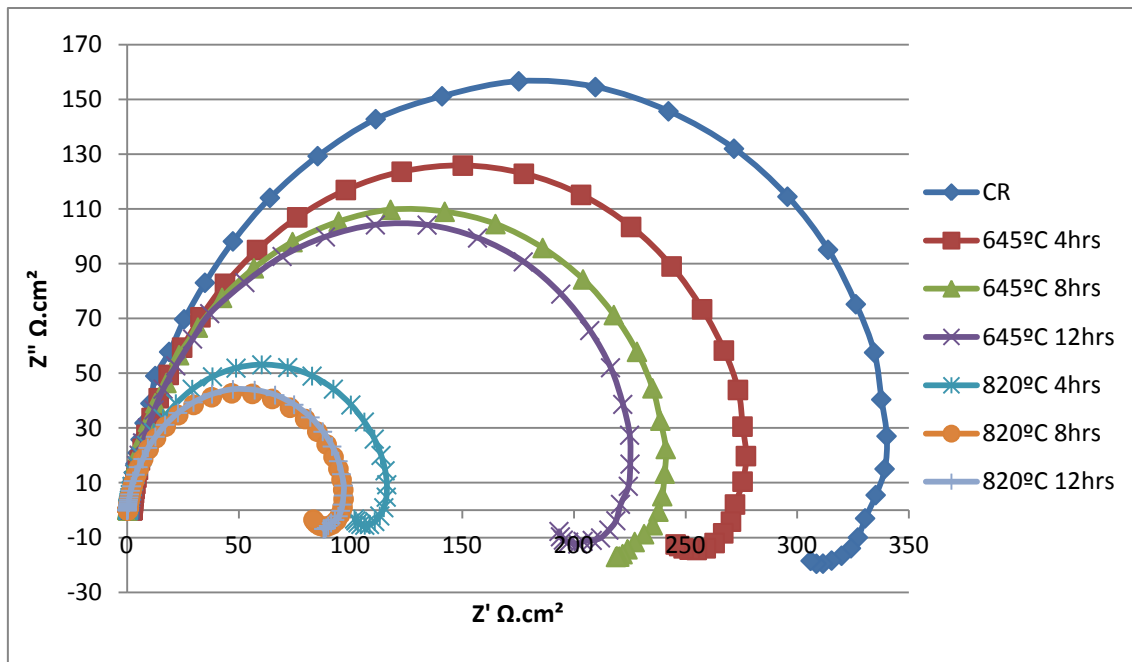


Figura 5.45: Gráfico com os gráficos de Nyquist após a correção pela área de fração volumétrica relativa de ferrita para as amostras tratadas termicamente a 645°C e 820°C nos tempos de 4, 8 e 12 horas juntos com a amostra CR e suas respectivas simulações (linha) feita pelo circuito $R(QR(RL))$.

6 CONCLUSÃO

A análise dos dados apresentados no DL-EPR das amostras mostra que os resultados encontrados nas amostras estão de acordo com a literatura pesquisada.

Os diagramas de Nyquist para os ensaios de impedância após o OCP apresentaram resultados compatíveis com a literatura para a amostra tratada termicamente a 645°C. Para a amostra tratada a 820°C os resultados não eram compatíveis com o esperado.

Após a formação do filme passivo os resultados se EIE estão de acordo com os dados obtidos pelo DL-EPR mostrando que as amostras tratadas a 820°C apresentam uma maior sensitização quando comparado com a amostra tratadas a 645°C.

Com as propostas de circuito equivalente das literaturas pesquisadas, foi possível analisar os parâmetros e assim, pode-se e propor uma correção, de acordo com novas pesquisas realizadas, para a área da amostra tratada a 820°C para que a mesma possa ter valores condizentes com o que é observado no DL-EPR da mesma.

Com a correção dos parâmetros através da nova área proposta para a amostra tratada a 820°C os novos formatos para o diagrama de Nyquist foram compatíveis com que mostra o DL-EPR e com a literatura pesquisada.

Para os circuitos analisados nos ensaios de impedância após a formação do filme passivo os dados que foram mais compatíveis com as amostras tratadas a 645°C foi o circuito equivalente $R(QR)(QR)$ e para a amostra tratada termicamente a 820°C o circuito que atendeu melhor as expectativas foi $R(Q(RW))$.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Investigar o comportamento de amostras tratadas termicamente através espectroscopia de impedância eletroquímica em potencial de passivação diferentes para verificar melhor, a possível, segunda constante de tempo nos diagramas Nyquist e Bode fase.

Investigar o comportamento de amostras tratadas termicamente através espectroscopia de impedância eletroquímica após o final do DL-EPR e verificar se concorda com os resultados obtidos até o presente momento.

Estudar a cinética por espectroscopia de impedância eletroquímica em outros graus de aços inoxidáveis duplex.

Avaliar o filme passivo em potenciais diferentes incluindo no OCP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. ARUTUNOW, K. DAROWICKI, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4387.

American Society for Testing and Materials, A 800/A 800M – 01. Standard Practice for Steel Casting, Austenitic Alloy, Estimating Ferrite Content Thereof, Ferrous Castings; Ferroalloys, West Conshohocken, vol.01.02, ASTM, 2001.

ARMSTRONG, R.D, WRIGHT, J.D. Impedance studies of polyethylmetacrylate coatings formed upon. **Corrosion Science**, Oxford, v. 33, n. 10, p. 1529-1539, 1992.

ASM HANDBOOK. Properties and Selection: Irons, steel and high performance alloys.

ANGELINI, E.; DE BENEDETTI, B.; ROSALBINO, F. Microstructural evolution and localized corrosion resistance of an aged superduplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 46, p. 1351-1367, 2004.

BISQUERT J, GARCIA-BELMONTE G, FABREGAT-SANTIAGO F, BUENO PR; Theoretical models for ac impedance of finite diffusion layers exhibiting low frequency dispersion; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1999, 475, 152–163.

BOB, R.; LOVEDAY, D.; PETERSON, P. *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*. Warminster. Apresenta as teorias básicas da técnica de impedância eletroquímica, 2005.

BONNEL, J.M.; PEASE, N.C.; ATAMERT, S. (1999) Welding Superduplex Stainless Steels with Flux-Cored and Metal Cored Wires. *Stainless Steel World Conference, Proceedings*, pp. 219-236, 1999.

CHARLES J.; BERNHARDSSON, S.; Super duplex stainless steels: structure and properties. In: *DUPLEX STAINLESS STEELS'91*, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de physique, v.1, 1991.

CHAVES, R. Investigação da Corrosão Seletiva do Aço Inoxidável Dúplex UNS S31803 Através de Técnicas Eletroquímicas. Tese, Escola Politécnica de São Paulo, USP, São Paulo, 2002.

CHAVES, R.; COSTA, I.; DE MELO, H. G.; WOLYNEC, S. Evaluation of selective corrosion in UNS S31803 duplex stainless, **Electrochimica Acta**, p. 1842-1846. 2005.

COLPAERT, H. Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns. 4 ed. São Paulo: Blücher, 672p. 2008.

ČÍHAL, V.; BLAHETOVÁ, M.; KALABISOVÁ, E.; KRHUTOVÁ, Z.; LASEK, S. Applications of electrochemical polarization reactivation method: EPR test. **Journal of nuclear materials**, 2007.

ELMER, J.W., PALMER, T.A., SPECHT, E.D. In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel using synchrotron X-ray diffraction. **Materials Science & Engineering**. 2007, Vol. A459, pp. 151-155.

ESCRIBA, D.M., MATERNA-MORRIS, E., PLAUT, R.L., PADILHA, A.F. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**. 2009, Vol. 60, pp. 1214-1219.

FARGAS, G.; ANGLADA, M.; MATEO, A. Effect of the annealing temperature on the mechanical properties, formability and corrosion resistance of hot-rolled duplex stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 4, p. 1770– 1782, 2009.

GAO, J. Investigation of selective corrosion resistance of aged lean duplex stainless steel 2101 by non-destructive electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**. v. 54, p. 5830–5835, 2009.

GHOSH, S.K., MONDAL, S. High temperature ageing behaviour of a duplex stainless steel. **Materials Characterization**. 2008, Vol. 59, pp. 1776-1783.

GUNN, R. N. Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications. Cambridge, **England: Abington Publishing**, 1997. 216 p.

HIRSCHORNA B, ORAZEM ME, TRIBOLLET B, VIVIER V, FRATEURC I, MUSIANID M; Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase element parameters; *Electrochimica Acta* 2010, 55, 6218–6227.

HUANG, C.S., SHIH, C.C. Effects of nitrogen and high temperature aging on sigma phase precipitation of duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering**. 2005, Vol. A402, pp. 66-75.

IMOA. Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels. 2nd ed. **International Molybdenum Association** (IMOA), 2009.

INTERNATIONAL STANDARD. ISO15156: Petroleum and natural gas industries Materials for use in H₂S-Containing environments in oil gas production: Part 3: Bracking-resistant CRAs (Corrosion restant alloys) and another alloys, second edition, Geneva, 2009. p. 8.

J. PAN, C. L. R. F. A. J. –P. J. L. Characterization of high temperature oxide films on stainless steels by electrochemical-impedance spectroscopy. *Oxid. Met*, n. 50, p. 431 – 455, 1998.

KENDIG, M.W.; JEANJAQUET, S.; LUMSDEN, J. Electrochemical impedance of coated metal undergoing loss of adhesion. In: SCULLY, J.R.; SILVERMAN, D.C.; KENDIG, M.W. (orgs.). *Electrochemical impedance: analysis and interpretation*. Philadelphia, ASTM , 1993. p. 407-427. (STP 1188 ASTM).

KOBAYASHI, D. Y.; WOLYNEC, S. Evaluation of the Low Corrosion Resistant Phase Formed During the Sigma Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels. **Materials Research**, v. 2, p. 239-247, 1999.

KOCIJAN, A.; MERL, D. K.; JENKO, M. The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride. **Corrosion Science**. v. 53, p. 776–783, 2011.

LEE, K.M., CHO, H.S., CHOI, D.C. Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of d/g interface boundary and growth of austenite. **Journal of Alloys and Compounds**. 1999, Vol. 285, pp. 156-161.

LEIVA-GARCÍA, R. et al. Study of the sensitisation process of a duplex stainless steel (UNS 1.4462) by means of confocal microscopy and localised electrochemical techniques. **Corrosion Science**, v. 94, p. 327-341, Maio 2015. ISSN 0010-938X.

LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M.; Influence of σ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels, **Corrosion Science**, Volume 41, Ed. 8, Pag. 1615-1631, ISSN 0010-938X. 1999.

MACHADO, I. F.; PADILHA, A. F. Aging Behaviour of 25Cr–17Mn High Nitrogen Duplex Stainless Steel. *ISIJ International*, v. 40, n. 7, p. 719-724, 2000.

MAGNABOSCO, R. Kinetics of Sigma Phase Formation in a Duplex Stainless Steel. **Materials Research**, v. 12, p. 321-327, 2009.

MARTINS, M.; BONAVIDA, L. F. Efeito da temperatura na microestrutura do aço ASTM A890 GR 6A. 58º Congresso anual da ABM. Rio de Janeiro: [s.n.]. 2003.

MANSFELD, F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the Study of corrosion protection by polymer coatings. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 25, n. 3, p. 187-202, Mar., 1995.

MÉLO, E. B.; MAGNABOSCO R., NETO C. M.; Influence of the Microstructure on the Degree of Sensitization of a Duplex Stainless Steel UNS S31803 Aged at 650°C; **Materials Research**. 16(6): 1336-1343. 2013.

MÉSZÁROS, I., SZABÓ, P.J. Complex magnetic and microstructure investigation of duplex stainless steel. *NDT&E International*. 2005, Vol. 38, pp. 517-521.

NASCIMENTO, A.M., MACHADO, J.P.S.E., SOBRAL, A.V.C., ABREU, H.F.G. Estudo das transformações de fases do aço inoxidável duplex UNS S31803 quando submetido a altas temperaturas. 2003, **Rev. Tecnol.**, Vol. 24, pp. 13-22.

NILSON, J. O. Overview: Super duplex stainless steels. **Materials Science of Technology**, v. 8, n. 8, p. 685-700, 1992.

ORAZEM ME, TRIBOLLET B, Electrochemical Impedance Spectroscopy; John Wiley & Sons; New Jersey, 2008.

PADILHA, A.F.; Microestrutura e Propriedades. In: Materiais de Engenharia. São Paulo: Editora Hemus, Edição Eletrônica, vol. 1, 2000.

PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C.; Aços inoxidáveis Austeníticos. Hemus, São Paulo, 1994, p. 178

PADILHA, A.F.; PLAUT, R.L.; RIOS, P.R.; Stainless steel heat treatment: metalurgy and technologies. In: Totten, George E, ed.. **Steel Heat Treatment Handbook. Boca Raton**: Taylor & Francis, 2007.

POHL, M.; PADILHA, A.F.; Aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. Nickel, Sao Paulo, v.3 , n.8 , p.7 , 1988.

POHL, M., STORZ, O., GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials characterization**. 2007, Vol. 58, pp. 65-71.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. σ phase morphologies and their effect on mechanical properties of duplex stainless steels. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 99, n. nº 10, p. 1163-1170, 2008.

REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. Recrystallization-transformation combined reactions during annealing of a cold rolled ferritic-austenitic duplex stainless steel. *ISIJ International*, v. 38, p. 567–571, 1998.

SAHU, J.K., KRUPP, U., GHOSH, R.N., CHRIST, H.J. Effect of 475°C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel. **Materials Science & Engineering**. 2009.

SATHIRACHINDA, N., PETTERSSON, R., PAN, J. Depletion effects at phase boundaries in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS. **Corrosion Science**. 2009, Vol. 51, pp. 1850-1860.

SATHIRACHINDA, N., PETTERSSON, R., WESSMAN, S., KIVISÄKK, U., PAN, J., Scanning Kelvin probe force microscopy study of chromium nitrides in 2507 super duplex stainless steel - Implications and limitations. 2010, **Electrochimica Acta**.

SCHAFTINGHEN, T. V.; PEN, C. L.; TERRY, H.; HÖRZENBERGER, F. **Investigation of the barrier properties of silanes on cold rolled steel. Electrochimica Acta**, New York, v. 49, n.17-18, p. 2997 – 3004, Jul., 2004.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2nd ed. 1996.

SENATORE, M., FINZETTO, L., PEREA, E., Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. 2007, **Revista Escola de Minas**, Vol. 60

SHEK, C.H., WONG, K.W., LAI, J.K.L. Review of temperature indicators and the use of duplex stainless steels for life assessment. **Materials Science & Engineering**. 1996, Vol. 19, pp. 153-200.

SIEURIN, H., SANDSTROM, R. Austenite reformation in the heat-affected zone of duplex stainless steel 2205. **Materials Science and Engineering**. 2006, Vol. A418, pp. 250-256.

SIEURIN, H., SANDSTRÖM, R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. **Materials Science & Engineering**. 2006, Vol. A444, pp. 271-276.

SILVA, C. H. P. e; Estudo do Efeito da Temperatura de Tratamento Térmico na Corrosão Localizada do Aço Inoxidável Duplex UNS S31803. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Espírito Santo, UFES, 2014.

SOUZA JR., C.M., ABREU, H.F.G., TAVARES, S.S.M., REBELLO, J.M.A. The sigma phase formation in annealed UNS S31803 duplex stainless steel: texture aspects. **Materials characterization**. 2007, Vol. 59, pp. 1301-1306.

TAVARES, S.S.M., DE CASTRO, J.L.G, CÔRTEZ, R.R.A., DE SOUZA, V.M., PARDAL, J.M. 2, 2006, Vol. 8, pp. 77-82. Detecção de pequenos teores de fase

sigma e avaliação dos seus efeitos na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. **Engevista**, v. 8, n. 2, p. 77 - 82, 2006.

TAVARES, S.S.M.; TERRA, V.F.; NETO, P. DE LIMA; MATOS, D.E. Corrosion resistance evaluation of the UNS S31803 duplex stainless steels aged at low temperatures (350 to 550°C) using DL-EPR tests. **Journal of Materials Science**, p. 4025 – 4028, 2005.

TITZ, J.; WAGNER, G. H.; SPAEHN, H.; EBERT, M.; JUETTNER, K.; LORENZ, W. J.. Advances in corrosion protection by organic coatings. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v. 136, 261, p. 89-93, 1989.

TODOROV, E.I, LOZEV, M.G., AMES, N.D., SKOGH, L.O., Correlation between NDT measurements and sigma phase contents in duplex stainless steel. 2009, **Review of nondestructive evaluation**, Vol. 28, pp. 1259-1266.

TOTTEN, G. E. Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies. s.l. : **Taylor & Francis Ltd.**, 2007.

VLADIKOVA D; The Technique Of The Differential Impedance Analysis Part I: Basics Of The Impedance Spectroscopy; Proceedings of the International Workshop “Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing”, Bulgaria, 2004.

VILLANUEVA, D. M. E.; JUNIOR, F. C. P.; PLAUT, P. L.; PADILHA, A. F. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. **Materials Science and Engineering A**, v. 22, n. 9, p. 1098-1104, 2006.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 2003.

YAO, F.; HAN, E-H.; KE, W.; YANG, K.; JIANG, Z.; Effects of cold work and sensitization treatment on the corrosion resistance of high nitrogen stainless steel in chloride solutions. **Electrochim. Acta**, v. 54, p. 1618–1629, 2009.

YOO, Y-A.; CHOI, Y-S.; KIM, J-G.; PARK, Y-S. Effects of Ce, La and Ba addition on the electrochemical behavior of super duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1123-1129, 2010.

ZUCATO, I., MOREIRA, M.C., MACHADO, I.F., LEBRÃO, S.M.G. Microstructural characterization and the effect of phase transformations on toughness of the UNS S31803 duplex stainless steel aged treated at 850°C. **Materials Research**. 2002, Vol. 5, 3, pp. 385-389.