

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

ARTUR PRATTI DE BARROS

**EFEITO DO ENVELHECIMENTO A 475 °C POR CURTOS PERÍODOS
DE TEMPO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E NA RESISTÊNCIA
À CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX UNS S32304, UNS
S31803 E UNS S32750**

Vitória

2016

ARTUR PRATTI DE BARROS

**EFEITO DO ENVELHECIMENTO A 475 °C POR CURTOS PERÍODOS
DE TEMPO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E NA RESISTÊNCIA
À CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX UNS S32304, UNS
S31803 E UNS S32750**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós Graduação em
Engenharia Mecânica do Centro
Tecnológico da Universidade Federal do
Espírito Santo, como requisito para a
obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo
Camargo Severo de Macêdo

Vitória

2016

BARROS, Artur Pratti de
EFEITO DO ENVELHECIMENTO A 475 °C POR CURTOS PERÍODOS DE TEMPO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX UNS S32304, UNS S31803 E UNS S32750

/ Artur Pratti de Barros – 2016.

94 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. Aços Inoxidáveis Duplex UNS S32304, UNS S31803 e UNS S32750. 2. Fases Deletérias. 3. Alfa Linha. 4. Fragilização a 475 °C. 5. RPE-CD. 6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. I.

BARROS, Artur Pratti de. II. Universidade Federal Do Espírito Santo, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação Engenharia Mecânica. III. **EFEITO DO ENVELHECIMENTO A 475 °C POR CURTOS PERÍODOS DE TEMPO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX UNS S32304, UNS S31803 E UNS S32750**

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

**EFEITO DO ENVELHECIMENTO A 475 °C POR CURTOS
PERÍODOS DE TEMPO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX
UNS S32304, UNS S31803 E UNS S32750**

ARTUR PRATTI DE BARROS

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

Prof. Dr. – Temístocles de Souza Luz
UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

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

Vitória-ES, 30 de Março de 2016.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, pela saúde, força e imenso amor.

Agradeço aos meus pais, Claudio e Alzira pelo apoio, incentivo, e amor durante todos os momentos de minha vida.

Aos avós, por toda proteção e carinho.

Agradeço ao meu irmão, pelo companheirismo.

A minha namorada Gabriela, pelo apoio e incentivo.

Ao professor Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo pela orientação, oportunidade oferecida e amizade.

A equipe do laboratório TRICORRMAT da Universidade Federal do Espírito Santo.

Aos amigos, colegas de classe, e professores que de alguma forma me ajudaram nesta jornada.

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

Ao laboratório G2E da Universidade Federal Fluminense.

E a CAPES pelo apoio financeiro.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Micrografia de um aço inoxidável Duplex UNS S31803 solubilizado, mostrando as fases austenita (região clara) e a ferrita, região escura) (8).	16
Figura 3.2 - Seção isotérmica a 1100 °C do ternário Fe-Cr-Ni (9).	17
Figura 3.3 - Diagrama TTT esquemático para AIDs (15).	20
Figura 3.4 - Curva de transformação isotérmica de precipitação do UNS S31803 após solubilização a 1050 °C. Adaptado (16).	21
Figura 3.5 - Diagrama de Fase Fe-Cr (21).	23
Figura 3.6 - Diagrama de equilíbrio com as curvas de estratificação MKN e espinodal RKV (a); curvas de dependência da energia de Gibbs em relação à composição, para três temperaturas (b) (17).	24
Figura 3.7 - Curva representativa da energia livre na T1 de uma liga de concentração Xe (22).	25
Figura 3.8 - Diagrama esquemático da decomposição espinodal (23).	26
Figura 3.9 – Modelo explicativo da decomposição por nucleação e crescimento (23).	27
Figura 3.10 - Diagrama esquemático para composição - distância em diferentes tempos a) Decomposição espinodal b) Nucleação e crescimento (25).	28
Figura 3.11 - Influência do tempo de envelhecimento a 475 °C na dureza das ligas Fe-Cr (19).	29
Figura 3.12 – Curvas esquemáticas de ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo para Al AISI304 sensitizado (29).	31
Figura 3.13 - Arranjo experimental para sistemas de impedância (29).	32
Figura 3.14 – Diagrama de Bode, módulo e fase (29).	35
Figura 3.15 – Representação gráfica do diagrama de Nyquist para medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, onde no eixo da abscissa é representada a componente real (Z_r) e no eixo da ordenada a componente imaginária ($-Z_{imag}$) (29).	35
Figura 3.16 – Representação dos elementos e seus respectivos valores de impedância (29).	36
Figura 3.17 – Representação de Nyquist com representação da impedância de Warburg (29).	38
Figura 3.18 – Estrutura da dupla camada elétrica (29).	39
Figura 4.1 - Tira de aço inoxidável antes da realização do tratamento térmico	40
Figura 4.2 - Embutidora PRE 30Mi Arotech.	42
Figura 4.3 – Politriz DP-10 Panambra.	42
Figura 4.4 – Lixadeira DP-3.	43
Figura 4.5 – Microdurômetro Pantech HXD-1000TM	43
Figura 4.6 – Célula eletroquímica, potenciostato e computador.	44
Figura 4.7 – Célula eletroquímica.	44
Figura 4.8 - Circuito R(QR[RL]).	46
Figura 5.1 – Curvas do ensaio <i>RPE-CD</i> do aço UNS S32304. A) Como recebida; B) 8 horas a 475 °C (47).	49
Figura 5.2 – Gráficos de <i>RPE-CD</i> : a) Como Recebido, b) 4 horas, c) 8 horas e d)12 horas (40).	51

Figura 5.3 – Curvas do ensaio <i>RPE-CD</i> do aço UNS S32750. a) Como recebida; b) 4 horas; c) 8 horas e d) 12 horas (48).	53
Figura 5.4 – Gráfico comparativo entre as microdurezas dos materiais UNS S32304, UNS S31803 e UNS S32750.	54
Figura 5.5 – Correlação entre os valores de microdureza e PRE_N .	55
Figura 5.6 – Diagramas de Nyquist e Bode das amostras sem tratamento térmico. a) Nyquist UNS S32304, b) Bode UNS S32304, c) Nyquist UNS S31803, d) Bode UNS S31803 e) Nyquist UNS S32750, f) Bode UNS S32750.	59
Figura 5.7 – Comparativo dos diagramas de Nyquist para as amostras como recebida.	60
Figura 5.8 – Parâmetro Y_0 simulado relacionado com os respectivos valores de PRE_N .	63
Figura 5.9 – Parâmetro R_{CT} simulado relacionado com os respectivos valores de PRE_N .	63
Figura 5.10 – Parâmetro Rads simulado relacionado com os respectivos valores de PRE_N .	64
Figura 5.11 – Parâmetro L simulado relacionado com os respectivos valores de PRE_N .	64
Figura 5.12 - Produto $Y_0 \cdot R_{CT}$ relacionado com os respectivos valores de PRE_N .	65
Figura 5.13 - Produto Rads*L relacionado com os respectivos valores de PRE_N .	65
Figura 5.14 - Diagrama de Nyquist comparativo entre as amostras do aço UNS S32304.	66
Figura 5.15 - Diagrama de Bode do Material UNS S32304 tratado termicamente por 8 horas.	66
Figura 5.16 - Gráfico comparativo entre amostra como recebida e 8 horas, CPE Y_0 .	67
Figura 5.17 - Gráficos comparativos entre amostra como recebida e 8 horas, R_{CT} .	68
Figura 5.18 - Gráficos comparativos entre amostra como recebida e 8 horas, Rads.	68
Figura 5.19 - Gráficos comparativos entre amostra como recebida e 8 horas, indutância.	69
Figura 5.20 - Gráficos comparativos entre amostra como recebida e 8 horas, $Y_0 \cdot R_{CT}$.	69
Figura 5.21 – Gráficos comparativos entre amostra como recebida e 8 horas Rads*L.	70
Figura 5.22 - Diagramas de bode do material UNS S31803. a) 4 horas, b) 8 horas, c) 12 horas	71
Figura 5.23 - Diagrama de Nyquist variando o tempo de tratamento do material UNS S31803	72
Figura 5.24 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: CPE Y_0 .	73
Figura 5.25 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: R_{CT} .	74
Figura 5.26 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: Rads.	74
Figura 5.27 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: Indutância.	75
Figura 5.28 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: $Y_0 \cdot R_{CT}$.	76
Figura 5.29 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: Rads*L.	76
Figura 5.30 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: CPE Y_0 .	78
Figura 5.31 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: R_{CT}	79
Figura 5.32 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: Rads	79
Figura 5.33 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: Indutância (L)	80
Figura 5.34 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: Rads*L	81
Figura 5.35 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: Rads*L	81
Figura 5.36 – Comparativo dos diagramas de Nyquist para as amostras tratadas por 8 horas.	82

Figura 5.37 – Gráfico comparativo entre as amostras como recebida e tratadas por 8 horas, obtidos por simulação : CPE Y_0 .	83
Figura 5.38– Gráfico comparativo entre as amostras como recebida e tratadas por 8 horas, obtidos por simulação : R_{CT} .	84
Figura 5.39 – Gráfico comparativo entre as amostras como recebida e tratadas por 8 horas, obtidos por simulação : Rads.	85
Figura 5.40– Gráfico comparativo entre as amostras como recebida e tratadas por 8 horas, obtidos por simulação : Indutância.	85
Figura 5.41– Gráfico comparativo entre as amostras como recebida e tratadas por 8 horas, obtidos por simulação : $Y_0 \cdot R_{CT}$	86
Figura 5.42– Gráfico comparativo entre as amostras como recebida e tratadas por 8 horas, obtidos por simulação : Rads*L	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição Química dos principais AID e AISD comerciais (13).	18
Tabela 3.2 - Principais fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex e super duplex (12, 17 e 18).	22
Tabela 3.3 Correlação entre processos físicos e elementos do circuito (29).	36
Tabela 4.1 - Composição química nominal e PRE_N dos aços UNS S32304, UNS S31803 e UNS S32750.	40
Tabela 4.2 Amostras disponíveis.	41
Tabela 5.1- Relação Ir/Ia do aço inoxidável UNS S32304 (47).	47
Tabela 5.2 - Resultados RPE-CD do aço UNS S31803. (40).	49
Tabela 5.3 Resultados <i>RPE-CD do aço UNS S32750</i> (48).	51
Tabela 5.4 - Resultados de microdureza média obtida para as amostras.	53
Tabela 5.5 - Parâmetros obtidos por simulação para as amostras Como Recebida.	62
Tabela 5.6 - Parâmetros obtidos por simulação para as amostras do aço UNS S32304.	67
Tabela 5.7- Parâmetros obtidos por simulação para as amostras do aço UNS S31803.	73
Tabela 5.8 - Parâmetros obtidos por simulação para as amostras do aço UNS S32750.	78
Tabela 5.9 - Parâmetros obtidos por simulação para as amostras tratadas por 8 horas a 475 °C.	83

LISTA DE ABREVIATURAS

AI	Aço Inoxidável
AIA	Aço Inoxidável Austenítico
AID	Aço Inoxidável Duplex
AIF	Aço Inoxidável Ferrítico
AISD	Aço Inoxidável Super Duplex
C	Carbono
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
Cr	Cromo
Cu	Cobre
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
GS	Grau de Sensitização
Mo	Molibdênio
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
PCA	Potencial de Circuito Aberto
P	Fósforo
PRE	Resistência à Corrosão por pite
RPE-CD	Reativação Potenciodinâmica de Ciclo Duplo
RPE-CS	Reativação Potenciodinâmica de Ciclo Simples
S	Enxofre
Si	Silício
Ti	Titânio
UNS	Unified Numbering System
α	Ferrita
α'	Fase Alfa linha
γ	Austenita
γ_2	Austenita Secundária
σ	Fase Sigma
Ω	Ohm
X	Fase Chi

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	Objetivo.....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
	3.1 Aços Inoxidáveis (AI).....	16
	3.2 Aços Inoxidáveis duplex (AID) e Superduplex (AISD)	16
	3.2.1 Elementos de Liga.....	18
	3.2.2 Tratamentos Térmicos.....	19
	3.2.3 Precipitação de Fases Secundárias	21
	3.2.4 Termodinâmica dos Processos de Precipitação a Partir da Solução Sólida	23
	3.2.5 Mecanismo de Precipitação por Decomposição Espinodal	25
	3.2.6 Mecanismo de Precipitação por Nucleação e Crescimento	27
	3.2.7 Cinética de Precipitação	27
	3.3 Corrosão Localizada.....	29
	3.3.1 Corrosão por pite ou puntiforme	29
	3.4 Reativação Potenciodinâmica Eletroquímica (<i>RPE</i>).....	30
	3.4.1 <i>RPE-CD</i>	31
	3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	32
	3.5.1 Definição de Impedância	33
	3.5.2 Representações Gráficas	34
	3.5.3 Análise dos Resultados	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
	4.1 Materiais.....	40
	4.2 MÉTODOS	41
	4.2.1 Preparação das amostras	41

4.2.2	Microdureza.....	43
4.2.3	Ensaio Eletroquímico.....	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	RPE-CD.....	47
5.1.1	UNS S32304	47
5.1.2	UNS S31803	49
5.1.3	UNS S32750	51
5.2	Microdureza.....	53
5.3	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)	56
5.3.1	Material Como Recebido	56
5.3.2	UNS S32304	65
5.3.3	UNS S31803	70
5.3.4	UNS S32750	77
5.3.5	Amostras Tratadas por 8 Horas.....	81
6	CONCLUSÃO	88
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o efeito da exposição a 475 °C por curtos períodos de tempo na resistência à corrosão localizada e na resistência mecânica dos aços UNS S32304, UNS S31803 E UNS S32750. A formação da fase alfa linha (α') após exposição a 475 °C foi acompanhada através das técnicas eletroquímicas de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo (RPE-CD) e de espectroscopia de impedância eletroquímica, além do ensaio de microdureza.

As amostras foram tratadas termicamente à 475 °C por 4, 8 e 12 horas, a fim de provocar a precipitação da fase alfa linha. Os ensaios de RPE-CD e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados em solução de 2 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN + 0,5 M NaCl.

Através do ensaio de RPE-CD foi verificado pico de reativação somente para a amostra do aço UNS S32304 tratado por 8 horas, para as demais amostras não houve a redução da resistência à corrosão, mas, através da análise da densidade de corrente de ativação, foi observado que houve uma redução da resistência à corrosão das amostras tratadas. Os ensaios de microdureza também apresentaram alterações para as amostras tratadas termicamente, aumentando os valores de microdureza em relação à condição como recebida. E por fim, através do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foi analisada a resistência à corrosão localizada em cada situação. A liga UNS S32304 mostrou a pior resistência à corrosão, e o UNS S32750 a melhor resistência à corrosão.

Palavras-chave: Aço inoxidável Duplex, UNS S32304, UNS S31803 e UNS S32750, fragilização a 475 °C, Alfa linha, Fases deletérias, RPE-CD, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

ABSTRACT

This paper studied the effect of exposition to 475 °C during short periods of time, in the localized resistance corrosion and in mechanical resistance of steels UNS S32304, S31803 and S32750, the formation of alpha prime phase (α') after exposition to 475 °C was followed through electrochemical techniques potentiodynamic reactivation double loop (DL-EPR) and electrochemical impedance spectroscopy, beyond the microhardness test.

The samples were heat treated at 475 °C during 4, 8 and 12 hours to provoke the precipitation of alpha prime phase. The tests of DL-EPR and electrochemical impedance spectroscopy were performed in 2 M H₂SO₄ solution + 0.5 M NaCl + 0.01 M KSCN.

Through the tests of DL-EPR was verified a peak of reactivation only for a sample of steel UNS S32304 treated for 8 hours, for the other samples there weren't a reduction of resistance to corrosion, but, through the analyze of activation current density, it was noticed there was a reduction of resistance to corrosion of the treated samples. The tests of microhardness also showed changes to the heat treated, increasing the values of microhardness related to the condition as received. And finally, through the test of electrochemical impedance spectroscopy, it was analyzed the resistance to corrosion located in each situation. The UNS S32304 alloy showed the worst resistance to corrosion and the UNS S32750 alloy showed the best resistance to corrosion.

Keywords: Duplex Stainless Steel, UNS S32304, UNS S31803 and UNS S32750, embrittlement at 475 °C, Alpha prime.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AID) possuem microestrutura contendo frações volumétricas aproximadamente iguais de ferrita e austenita. Eles apresentam boa resistência mecânica e à corrosão, além de elevada tenacidade ao impacto. Suas propriedades são originadas de sua microestrutura bifásica composta por ferrita e austenita. Onde a ferrita contribui com o aumento da resistência mecânica e da resistência à corrosão sob tensão do aço. Estes aços possuem grande destaque no mercado atual, sendo empregados com grande frequência na indústria de produção e exploração *offshore*, em indústrias petroquímicas, naval, alimentícia e dentre outras.

Estudos estão sendo realizados (1 e 2) para verificar o comportamento destas ligas quando submetidas às diversas situações em relação ao tempo e a temperatura, estas exposições podem estar ligadas ao processo de fabricação, ou através de condições de trabalho. Suas propriedades originais podem ser alteradas devido à precipitação de fases secundárias.

A precipitação de fases secundárias na faixa de temperatura utilizada neste trabalho é devido à decomposição espinodal da ferrita, formando uma fase rica em ferro, e outra fase rica em Cr (α'). Foram utilizados ensaios eletroquímicos e de resistência mecânica para analisar o efeito do envelhecimento do material na temperatura de 475°C.

Neste trabalho foi estudada a influência da fase alfa linha na microdureza e na resistência à corrosão localizada dos aços UNS S32304, UNS S31803 e UNS S32750, nas seguintes situações: Sem tratamento térmico, tratadas a 475 °C por 4, 8 e 12 horas.

2 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo o estudo do efeito do envelhecimento a 475 °C nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão dos aços UNS S32304, S31803 e S32750 devido a formação da fase alfa linha (α') durante curtos períodos de tempo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços Inoxidáveis (AI)

Os aços inoxidáveis formam um grupo de ligas baseado nos sistemas Fe-Cr; Fe-Cr-C; e Fe-Cr-Ni, podendo conter adições de outros elementos de liga tais como: Molibênio (Mo), Manganês (Mn), Silício (Si), Cobre (Cu), Titânio (Ti), Nióbio (Nb), Vanádio (Vn) e Nitrogênio (N), que alteram suas propriedades. Os AI são classificados por sua microestrutura, formando os aços inoxidáveis: Austeníticos, Ferríticos, Martensíticos, Duplex e Super duplex (3 e 4).

Para serem considerados inoxidáveis estes aços precisam apresentar uma quantidade mínima de cromo, variando de 10,5% a 12% (5). O cromo é responsável pela formação de uma camada passiva de óxido na superfície do material, prevenindo a oxidação e corrosão do restante da peça (5 e 6).

3.2 Aços Inoxidáveis duplex (AID) e Superduplex (AISD)

Estes tipos de aços inoxidáveis surgiram para reunir as vantagens dos inoxidáveis ferríticos e dos austeníticos em um só, ou seja, boa resistência mecânica, ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão sobtensão dos aços ferríticos, e a boa resistência à corrosão dos aços austeníticos. Eles apresentam porções semelhantes de ferrita (α) e austenita (γ) em sua composição (aproximadamente 50%), a Figura 3.1 apresenta a microestrutura de um aço inoxidável duplex, onde a região branca é a austenita e a escura a ferrita. Eles são produzidos através do sistema AOD (descarburação por sopro combinado de oxigênio e argônio) (7).

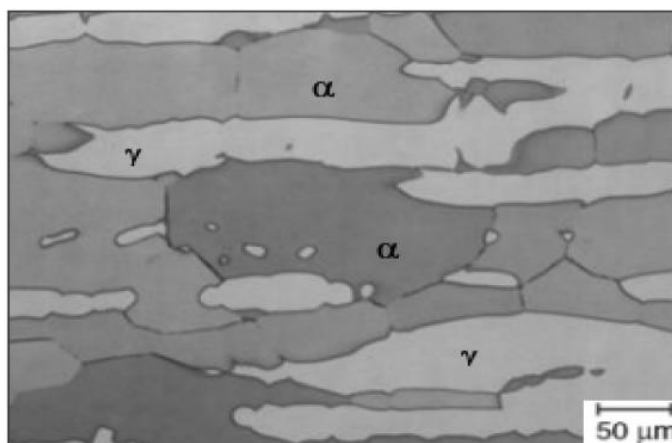


Figura 3.1 – Micrografia de um aço inoxidável Duplex UNS S31803 solubilizado, mostrando as fases austenita (região clara) e a ferrita, região escura) (8).

A composição destes aços é baseada, principalmente, no diagrama ternário Fe-Cr-Ni. Para escolha correta da composição e da temperatura de solubilização, deve-se, primeiramente, calcular a quantidade de cromo e níquel equivalentes (Cr_{eq} e Ni_{eq}), dadas pela Equação 1 e pela Equação 2 (7):

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \times \%Si \quad \text{Equação 1}$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5 \times \%Mo + 30 \times (\%C + \%N) \quad \text{Equação 2}$$

Utiliza-se o diagrama da Figura 3.2 a seguir, que tem a seção isotérmica do ternário. A composição escolhida deve estar dentro da seção que apresenta equilíbrio entre a ferrita e a austenita (9).

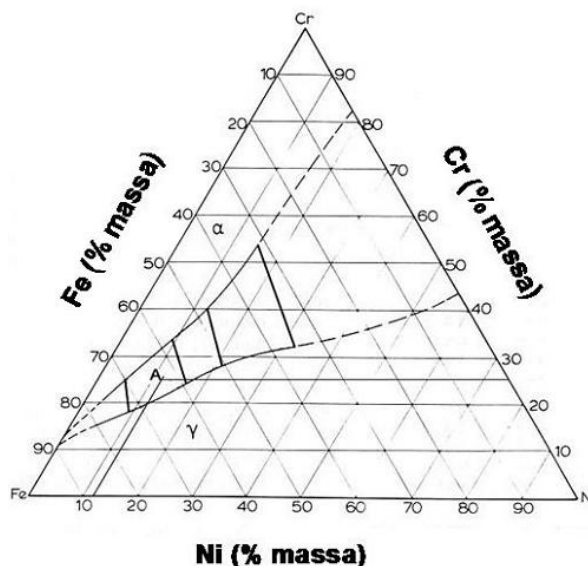


Figura 3.2 - Seção isotérmica a 1100 °C do ternário Fe-Cr-Ni (9).

A diferença entre os aços inoxidáveis duplex e super duplex consiste principalmente nas concentrações de cromo, nitrogênio e molibdênio que essas ligas apresentam. Uma maneira de quantificar empiricamente essa propriedade é através da resistência equivalente à corrosão por pite, ou PRE_N (*Pitting Resistance Equivalent Number*). De acordo com a norma ASTM A890/A890M (10), sendo calculada conforme a Equação 3 a seguir (11):

$$PRE_N = \%Cr + [(3,3) \times (\%Mo)] + [(16) \times (\%N)] \quad \text{Equação 3}$$

Assim, os aços inoxidáveis duplex (ferrítico/austenítico) cujos valores do PRE_N forem da ordem de 35 a 40, constituem a família dos aços inoxidáveis duplex e aqueles cujos PRE_N forem superiores a 40, constituem a família dos inoxidáveis super duplex (3 e 12).

A Tabela 3.1, a seguir, apresenta a composição dos principais AID e AISD comerciais, onde o UNS S32304 e UNS S31803 são AID e o UNS S32750 e o Zéron 100 são AISD.

Tabela 3.1 - Composição Química dos principais AID e AISD comerciais (13).

Nome comercial	Denominação UNS	%Ni	%Cr	%Mo	%N	%Cu	%W
UNS S32304	S32304	3,0	21,5	0,05	0,05	0,05	-
		5,5	24,5	0,60	0,20	0,06	
UNS S31803	S31803	4,5	21,0	2,5	0,08	-	-
		6,5	23,0	3,5	0,20		
UNS S32750	S32750	6,0	24,0	3,0	0,24	0,5	-
		8,0	26,0	5,0	0,32		
Zeron 100	S32760	6,0	24,0	3,0	0,20	0,50	0,50
		8,0	26,0	4,0	0,30	1,00	1,00

3.2.1 Elementos de Liga

A fim de se obter uma microestrutura estável, que atenda as condições de serviço do material e ao processamento de fabricação, deve-se levar em conta as proporções de cada elemento de liga adicionado a ele adicionado (3).

Cromo (Cr): Ele é responsável pela formação da película passivadora nos aços inoxidáveis, sendo necessário ao menos 11% para que a película seja estável protegendo assim o aço contra ações corrosivas do meio ambiente. Esse elemento é um dos estabilizadores da ferrita (σ) o que favorece a formação de uma estrutura (CCC) no aço (12). Quando ele reage com o oxigênio é formado um filme impermeável de óxido de cromo (Cr_2O_3) na superfície do material, impedindo o contato da peça com o meio corrosivo, assim passivando-a (3). Altos teores destes elementos promovem a formação de fases secundárias (12).

Níquel (Ni): Ele é um forte estabilizador da austenita (γ) de estrutura CFC. Confere maior tenacidade e ductilidade ao aço. Quando associado ao cromo, também promove o aumento da resistência à corrosão. Entretanto, um alto teor de Ni pode aumentar a quantidade de austenita no aço, produzindo o enriquecimento de Cr e Mo na ferrita, podendo causar uma precipitação intensa de fases secundárias (12).

Molibidênio (Mo): O Mo é um elemento estabilizador da ferrita, e é responsável pelo aumento das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão por frestas em meios contendo íons cloretos. Porém ele afeta a microestrutura do material, tornando-o susceptível à precipitação de fases intermetálicas, tais como fase de Laves (Fe_2Mo), fase Chi (χ) e fase Sigma (σ) (12).

Nitrogênio (N): O N nos aços inoxidáveis ajuda a aumentar a resistência à corrosão e a resistência mecânica do material e retardar a formação de fase sigma (σ), ele é um elemento estabilizador da austenita e melhora a formação da austenita após processos de soldagem. Em altas quantidades pode ser prejudicial pois favorece a formação de nitretos de cromo. (14)

Cobre (Cu): A adição deste elemento em AID aumenta a resistência à corrosão em meios contendo ácido sulfúrico quando exposto a 60 °C, já em soluções aquecidas contendo ácido clorídrico, uma pequena adição de cobre pode reduzir as taxas de dissolução ativa de corrosão por frestas. Em geral, a adição é limitada a cerca de 2%, pois valores elevados de Cu em solução diminuem a ductilidade a quente, e favorecem a precipitação fases ricas em Cu (12).

Tungstênio (W): O tungstênio é usado em proporções de até 2% nos aços inoxidáveis duplex e super duplex, este elemento contribui para o aumento da resistência à corrosão por pite da liga e da resistência à corrosão por frestas em soluções aquecidas contendo cloretos. A presença do W quando a liga é submetida a tratamentos térmicos em alta temperatura (700 °C a 1050 °C) intensifica a precipitação de compostos intermetálicos ricos em W (12).

Os aços inoxidáveis duplex estão sujeitos a alterações em sua microestrutura, devido à precipitação de fases secundárias ou deletérias, resultantes de tratamentos térmicos, processos de fabricação, soldagem ou condições de operação. A precipitação dessas fases podem causar alterações em suas propriedades mecânicas e corrosivas.

3.2.2 Tratamentos Térmicos

Durante os tratamentos isotérmicos podem acontecer diversas mudanças estruturais nos AID e AISD. A maioria das transformações está relacionada com a ferrita (δ), devido a

sua alta taxa de difusão (cerca de 100 vezes maior que da austenita). Isso se deve principalmente ao menor parâmetro de rede da estrutura cristalina CCC. Além disso, a ferrita é rica em Cr e Mo, que são responsáveis por promover a precipitação de algumas fases secundárias (12).

Os diagramas temperatura-tempo-transformação (TTT), produzidos por tratamentos térmicos isotérmicos após realização de solubilização, são frequentemente empregados para descrever a susceptibilidade dos diferentes graus de fragilização. As precipitações ocorrem no intervalo de 300 °C e 1050 °C (12).

A Figura 3.3 a seguir apresenta um diagrama TTT esquematizando os domínios de tempo e temperatura para os fenômenos de precipitação e o domínio de formação de cada fase secundária. Muitos desses precipitados são indesejáveis, podendo causar redução na resistência à corrosão (15).

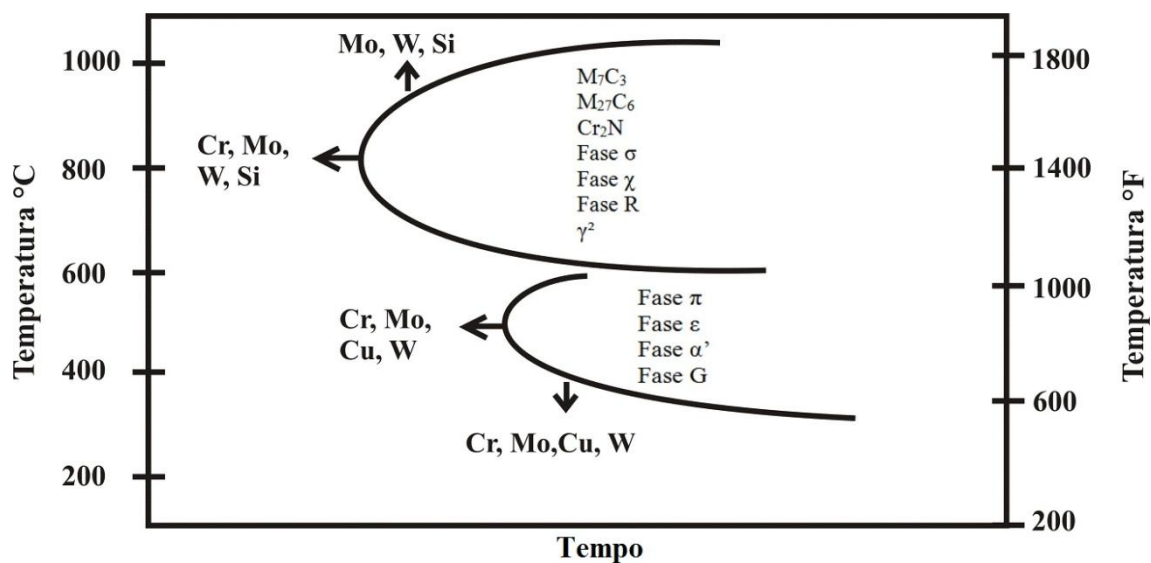


Figura 3.3 - Diagrama TTT esquemático para AIDs (15).

Na Figura 3.4 estão representadas as curvas TTT para formação de precipitados de carbonetos, fase χ (Chi), σ (Sigma) e α' (alfa linha) do aço inoxidável Duplex UNS S31803 solubilizados até a temperatura de 1050 °C.

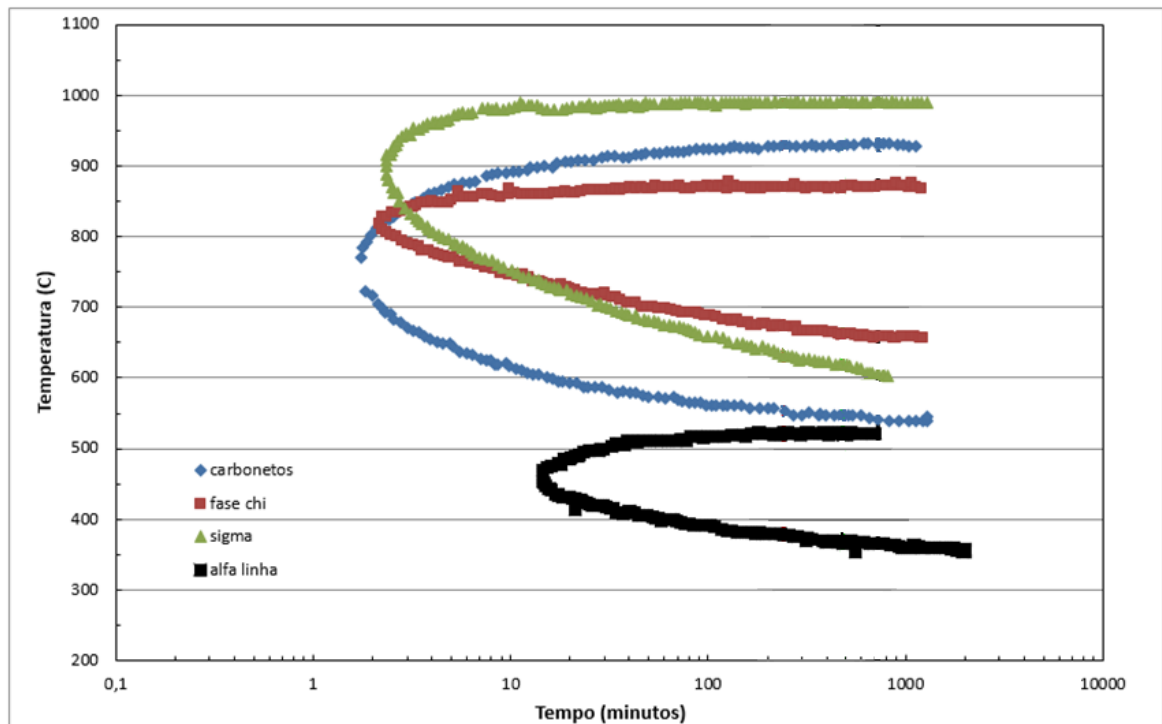


Figura 3.4 - Curva de transformação isotérmica de precipitação do UNS S31803 após solubilização a 1050 °C. Adaptado (16).

3.2.3 Precipitação de Fases Secundárias

Como já foi mencionado, além da ferrita e da austenita, outras fases podem precipitar nos AIDs na faixa 300 °C a 1050 °C. O material pode ser exposto a estas temperaturas devido suas condições de trabalho, tratamentos térmicos e processos de soldagem. Como mostrado anteriormente na Figura 3.3. Estas fases podem ser intermetálicas (sigma, chi, G, carbonetos, nitretos, etc), austenita secundária, e alfa linha.

Pode-se observar na Tabela 3.2 as principais fases secundárias formadas nos AIDs, com suas fórmulas químicas, estrutura cristalina e temperatura de precipitação. Estas são responsáveis por grandes alterações nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos AIDs (5).

Tabela 3.2 - Principais fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex e super duplex (12, 17 e 18).

Precipitado	Composição Química	Cr	Ni	Mo	Intervalo de Formação	Estrutura	Parâmetro de Rede (Å)	Localização Preferencial
Ferrita (δ)		27,4	8,7	4		CCC	a=2,86-2,88	Matriz
Alfa Linha (α')		65	2,5	13	300-525	CCC	a=2,86-2,88	Intragranular na Ferrita(δ)
G	$\geq 14\%$ Si	25	25	4	300-400			Interfaces (α'/α'')
Austenita (γ)		26,6	9,6	3,3	<125	CFC	a=3,58-3,62	Intragranular na Ferrita(δ)
Austenita Secundária (γ_2)	Tipo 1	27,4	8,7	4	650	CFC		Intragranular na Ferrita(δ)
	Tipo 2	24,3	11	3,4	>650			Interfaces δ/γ e δ
	Tipo 3				700-900			Com σ
Sigma (σ)	Fe-Cr-Mo	30	4	7	600-1000	Tetragonal	a=8,79 c=4,54	Interfaces δ/γ
Chi (χ)	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	25	3	14	700-900	CCC	a=8,92	Interfaces δ/γ
R ou Laves	Fe-Cr-Mo	25	6	35	550-650	Romboédrica	a=9,01 $\alpha=74^\circ 30'$	Interface δ/γ e δ
						Hexagonal	a=10,903 c=19,34	
Nitretos de Cromo	Cr ₂ N	72	6	15	700-950		a=4,795 c=4,469	Intragranular na Ferrita(δ)
	CrN					Cúbico	a=4,13-4,47	
Pi (π)	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	35	3	34	550-600	Cúbico	a = 6,47	Intragranular na Ferrita(δ)
Epsilon (ϵ)	Rica em Cobre				Não Definida			Intragranular na Ferrita(δ)
Tau (τ)					550-650	Ortorrômica	a=4,05 b=4,84 c=2,86	
Carbonetos de Cromo	M ₇ C ₃				950-1050		a=4,52 b=6,99 c=12,11	Interface δ/γ
	M ₂₃ C ₆	58	2,5	12	600-950	CFC	a=10,56-10,65	Interface δ/γ

A tabela anterior apresentou diversas fases secundárias que podem ser precipitadas nos aços AID em diversas faixas de temperatura, como o objetivo deste trabalho é o estudo do tratamento à temperatura de 475 °C, logo só será comentada a fase alfa linha (α').

3.2.3.1 Fragilização à 475 °C, fase α'

A precipitação da fase α' nos AIDs ocorre na faixa de temperatura entre 300 e 550 °C, sendo potencializada a 475 °C, também sendo caracterizada pela decomposição da ferrita em uma fase rica em Fe (α) e outra rica em Cr (α') (12). Ela é responsável por um aumento considerável do limite de escoamento e da dureza do material. Estes precipitados são ricos em cromo e apresentam estrutura CCC coerente, semelhante à estrutura da

ferrita (19). Entretanto, perda de tenacidade pode ocorrer em consequência da chamada decomposição espinodal da ferrita. A esse fato dá-se o nome de fragilização a 475 °C. O fenômeno foi inicialmente observado em AIF, mas atualmente está bem definido que o mesmo ocorre na fase ferrítica dos AID (20).

De maneira geral, sabe-se que todas as ligas de aços inoxidáveis 13 a 90% de Cr, são susceptíveis à formação de α' . Pode ser observado o intervalo de miscibilidade no diagrama Fe - Cr da Figura 3.5 a seguir, responsável pela separação da fase (21).

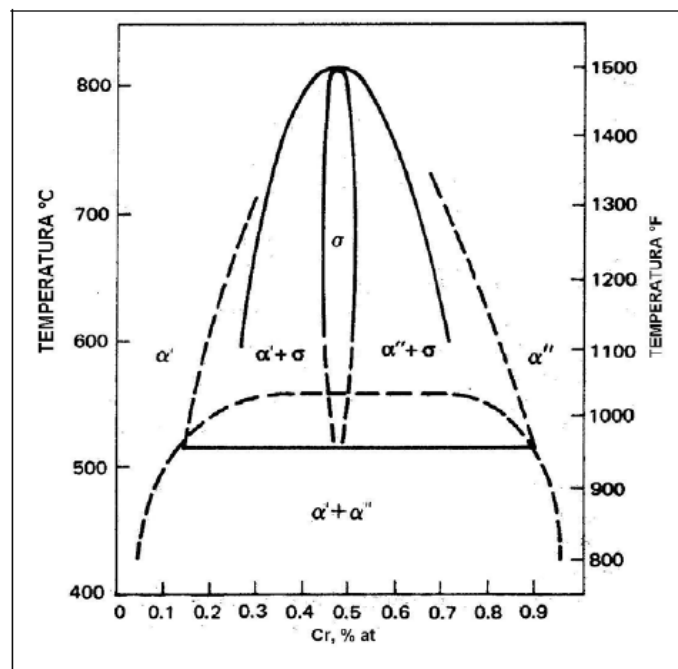


Figura 3.5 - Diagrama de Fase Fe-Cr (21).

Teoricamente, a formação desta fase pode ser resultado de uma transformação eutetóide $\sigma \rightarrow \alpha_{\text{Fe}} + \alpha'$ ou pela decomposição direta de α . Porém, verifica-se que a decomposição eutetóide é cineticamente limitada e não ocorre na prática (22).

3.2.4 Termodinâmica dos Processos de Precipitação a Partir da Solução Sólida

Os processos de precipitação de fase de uma solução sólida supersaturada se dão pela diferença da matriz pela composição química ou pela estrutura. A seguir veremos o caso onde a fase precipitada se diferencia da matriz somente pela composição química (23). A Figura 3.6 apresenta o diagrama de equilíbrio com uma série contínua de soluções sólidas a altas temperaturas, onde a linha MKN é denominada curva de estratificação, que é o limite da solubilidade na solução sólida. Com o resfriamento abaixo dessa linha,

precipita-se outra solução sólida com a mesma rede cristalina, porém com uma composição química diferente (23). Acima do ponto crítico K, temperaturas T_1 ou T_2 , para qualquer concentração somente estará presente uma fase, e a energia de Gibbs da solução sólida apresenta concavidade para cima em toda sua extensão (Figura 3.6 “b”). Com a redução da temperatura, cresce a energia de Gibbs dos componentes e da solução sólida ($T_1 > T_2$). Para a T_3 , e com calor de troca suficientemente positivo das soluções sólidas concentradas, a curva de energia de Gibbs, em sua região central, encurva-se com abaulamento para cima. Então, em alguma região do sistema não se apresenta uma solução sólida estável, mas uma mistura bifásica de composições diferentes. Estas composições podem ser determinadas traçando uma linha tangente à curva de energia de Gibbs. A região da curva aS_1S_2b localiza-se acima da tangente “ab” e, conseqüentemente, mostra que a solução sólida não é estável à T_3 . Isto porque a energia de Gibbs de uma fase sempre é maior do que a energia da mistura de fases da mesma composição média (23).

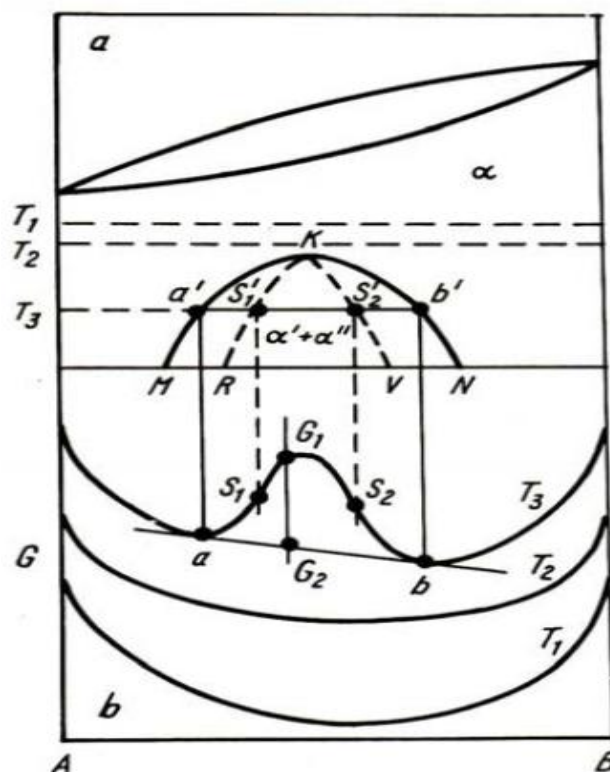


Figura 3.6 - Diagrama de equilíbrio com as curvas de estratificação MKN e espinodal RKV (a); curvas de dependência da energia de Gibbs em relação à composição, para três temperaturas (b) (17).

Se, por qualquer caminho, obtém-se na T3 uma solução sólida instável, ela deve se decompor na mistura bifásica das soluções sólidas, a qual possui menor energia de Gibbs. Podendo ser pela decomposição espinodal ou por nucleação e crescimento.

3.2.5 Mecanismo de Precipitação por Decomposição Espinodal

O mecanismo de decomposição espinodal parte do princípio de que em um sistema binário (Figura 3.7), devido à existência do domo de miscibilidade, são formadas regiões ricas no constituinte A e regiões ricas no constituinte B, começando com pequenas flutuações de composição e prosseguindo com a redução da energia livre de Gibbs, sem que haja a existência de uma barreira de nucleação (22).

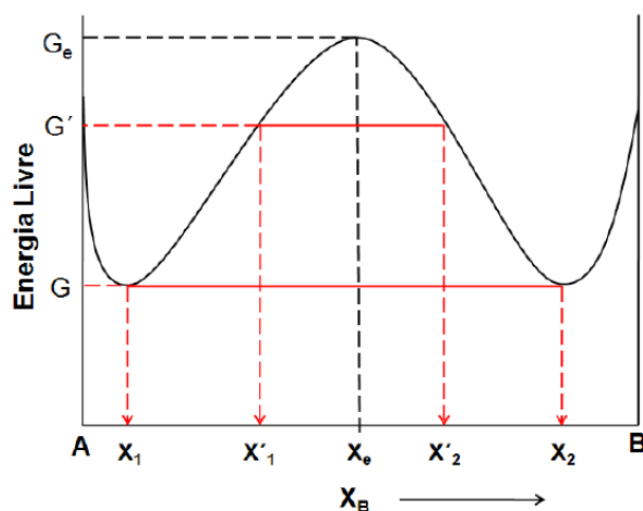


Figura 3.7 - Curva representativa da energia livre na T1 de uma liga de concentração X_e (22).

Vejamos a decomposição isotérmica da solução sólida termodinamicamente instável, com energia de Gibbs G_1 , na liga de composição C_0 Figura 3.8. O estado natural de equilíbrio, com energia de Gibbs $G_2 < G_1$, não pode surgir imediatamente, pois é pouco provável que, como resultado de flutuações na solução sólida C_0 , existam muitas regiões de composições de equilíbrio C_a e C_b , as quais estão longe de C_0 . É mais provável que, inicialmente, como resultados de flutuações, surjam regiões com composições C_p e C_q (por exemplo), próximas da composição inicial C_0 . Com isto, diminui a energia de Gibbs até o valor $G_3 < G_1$. Na liga em questão, por pequena que seja a diferença de composição da solução instável, ocorrerá a diminuição da energia de Gibbs e conseqüentemente, para início da decomposição não é exigida a formação de embriões críticos. Por isto, esta

decomposição, denominada espinodal, imediatamente abarca todo o volume da fase inicial. O aumento da diferença de concentração deve conduzir à diminuição contínua da energia de Gibbs (série de retas da Figura 3.8), até que se estabeleça o equilíbrio de diferença de concentração $C_a - C_b$ (23).

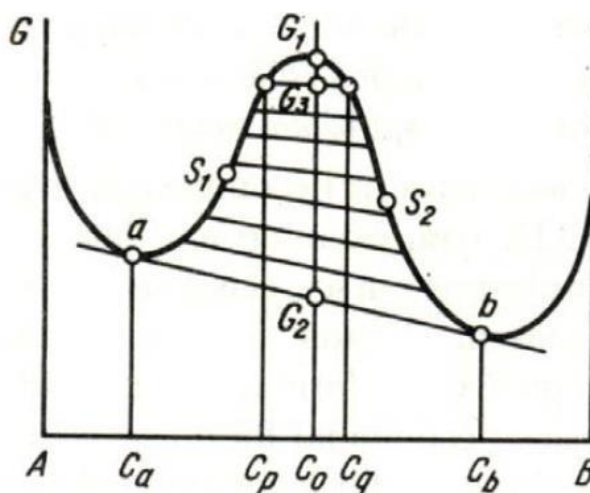


Figura 3.8 - Diagrama esquemático da decomposição espinodal (23).

A decomposição espinodal a dada temperatura pode ocorrer em qualquer liga cuja composição se encontra na faixa da região da curva de Gibbs ($\delta^2 G / \delta C_2^2 < 0$). Esta região é limitada pelos pontos de inflexão S_1 e S_2 , nos quais ($\delta^2 G / \delta C_2^2 = 0$) (Figura 3.6b). Estes pontos denominam-se espinodais. Com a elevação da temperatura, os pontos espinodais S_1 e S_2 nas curvas isotérmicas de energia de Gibbs gradualmente se aproximam. Quando a temperatura atinge o valor crítico (K , na Figura 3.6a), eliminam-se as inflexões: a curva de energia de Gibbs, em todas as regiões, apresenta uma concavidade para cima ($\delta^2 G / \delta C_2^2 > 0$). Se, no diagrama de equilíbrio marcam-se, para várias temperaturas, composições que correspondam aos pontos espinodais (por exemplo, S'_1 e S'_2 na Figura 3.6a), obtém-se a curva RKV, denominada espinodal. A solução sólida que for super-resfriada até temperaturas abaixo da espinodal pode passar por decomposição espinodal (23).

No esquema observado, em todos os estágios de decomposição espinodal, estão ausentes as barreiras energéticas. Na verdade, estas barreiras podem surgir devido ao aparecimento de energia de deformação elástica da rede. As regiões da solução sólida com diferentes concentrações, apesar de se caracterizarem pelo mesmo tipo de estrutura, diferenciam-se quanto ao volume específico. Como o contorno entre estas regiões é

coerente, então com seu aparecimento tem-se uma energia de deformação elástica das regiões com diferentes parâmetros da rede (23).

O surgimento de energia elástica durante a decomposição espinodal produz uma influência de sinal positivo da energia de Gibbs, o que não foi considerado no esquema da Figura 3.6b. Este fato pode significar a necessidade de, para início de decomposição espinodal, haver um super-resfriamento complementar da solução sólida inicial, de dezenas e centenas de graus em relação à localização da “espinodal química” RKV da Figura 3.6a. Diferentemente desta linha, existe uma linha inferior de temperaturas de início de decomposição espinodal, calculada considerando a deformação elástica no contorno coerente entre as fases, denominada “espinodal coerente” (23).

3.2.6 Mecanismo de Precipitação por Nucleação e Crescimento

Este tipo de precipitação será explicado através do esquema contido na Figura 3.9. Analisando a solução sólida que possui energia de Gibbs igual a G_1 quando ela inicia a precipitação, devido a flutuações da composição, e atinge as composições C_f e C_g , próximas a C_0 , e adquire a energia G_3 , a qual é maior do que G_1 . A energia da solução só será menor do que G_1 quando a diferença de composições for muito grande, assim como em C_m e C_p (Figura 3.9), onde $G_4 < G_1$ (24).

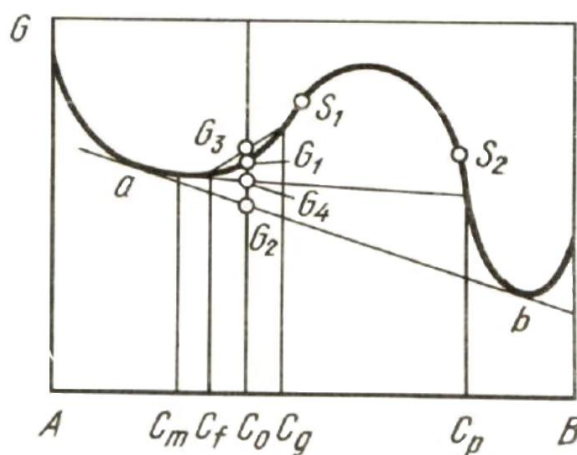


Figura 3.9 – Modelo explicativo da decomposição por nucleação e crescimento (23).

3.2.7 Cinética de Precipitação

Diferentemente da decomposição espinodal que tem diminuição sucessiva da energia conforme segue a precipitação, a decomposição por nucleação e crescimento

necessita de embriões de precipitação, pois ocorre um aumento da energia para depois ir diminuindo ao longo do processo de precipitação (24).

A Figura 3.10 apresenta um esquemático da evolução da formação de alfa linha ao longo do tempo por (a) decomposição espinodal e por (b) nucleação e crescimento. Analisando os gráficos esquemáticos a seguir. Pode-se observar que na região onde ocorre a decomposição espinodal, para um determinado material de composição X_0 , começam a surgir pequenas regiões de flutuação de composição entre X_a e X_b , com o passar do tempo, as diferenças de composições aumentam, e por fim se tem uma região rica no componente X_a , e outra rica em X_b . Já para a liga onde ocorre a precipitação por nucleação e crescimento, desde o início surgem pequenas regiões ricas em A e outras ricas em B com composição X_a e X_b , com o passar do tempo, observa-se o aumento da região de nucleação (25).

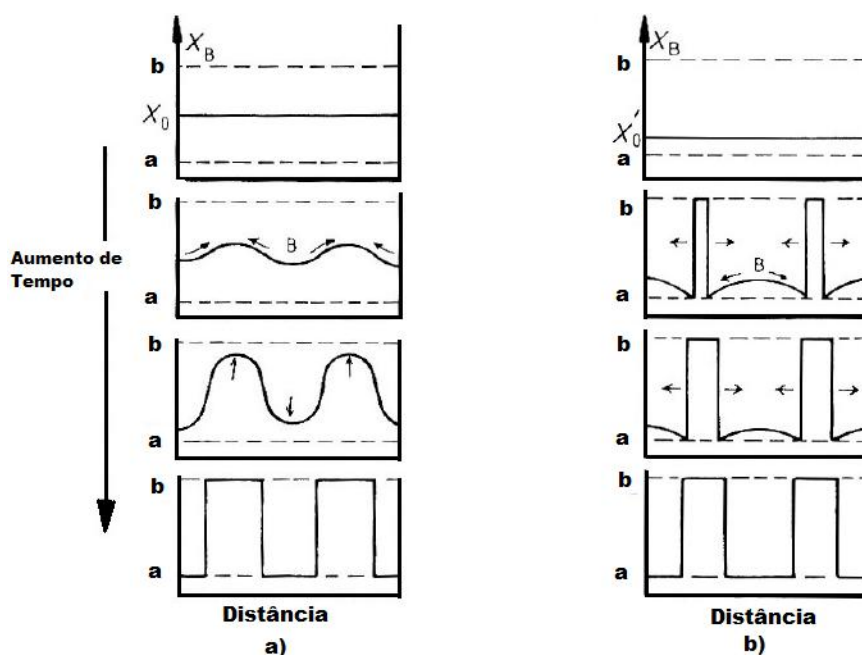


Figura 3.10 - Diagrama esquemático para composição - distância em diferentes tempos a) Decomposição espinodal b) Nucleação e crescimento (25).

Podemos verificar na Figura 3.11, que a fragilização ocorre pelo endurecimento, que por sua vez, é causada pela precipitação da fase α' . Essa fase apresenta um parâmetro de rede similar ao parâmetro de rede da matriz ferrítica (22).

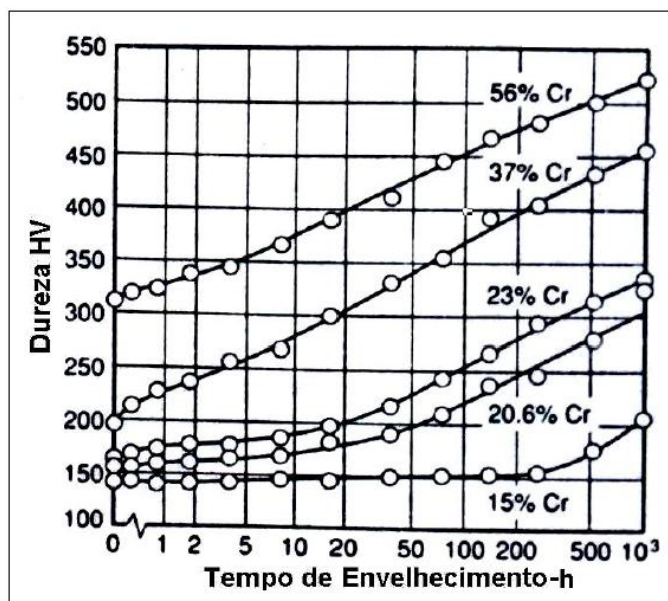


Figura 3.11 - Influência do tempo de envelhecimento a 475 °C na dureza das ligas Fe-Cr (19).

A precipitação de alfa linha nos aços inoxidáveis ferríticos ocorre por nucleação e crescimento em situações de até 17% de cromo presente, e por decomposição espinodal para ligas com concentração acima de 17%. Agregado a isso, estudos apresentam que existe também a dependência da temperatura de envelhecimento no mecanismo da decomposição (20 e 24).

3.3 Corrosão Localizada

Devido à formação da fase alfa linha, algumas regiões do material podem sofrer corrosão localizada, este tipo de corrosão é de difícil monitoramento nos aços inoxidáveis, ligas de alumínio e outros formadores de camada passiva. É um processo muito perigoso, pois pode causar a falha de equipamentos sem aviso prévio. O principal mecanismo de corrosão localizada é a corrosão por pites, que será abordada a seguir.

3.3.1 Corrosão por pite ou puntiforme

A corrosão por pite ou puntiforme é caracterizada pela formação de cavidades de pequeno diâmetro e profundidades superiores ao diâmetro, geralmente com fundo anguloso e de difícil monitoramento (26). Esse tipo de corrosão é característico de materiais formadores de películas passivas, a corrosão ocorre em pontos da superfície podendo passar despercebida por processos de vistoria. O processo de formação do pite se dá em pontos onde houve a quebra da camada protetora do material. A corrosão por

pites ocorre em meios agressivos, geralmente na presença de íons cloretos (27). Os pites são considerados autocatalíticos, uma vez que ocorre a formação do pite, seu crescimento é promovido, o pH em seu interior é alterado, reduzindo para caráter ácido, dificultando a manutenção e reconstituição da camada passiva (27).

A composição e a microestrutura de uma liga podem ter fortes efeitos sobre a tendência de formação de pite. A concentração de Cr desempenha o papel dominante em relação à passividade de ligas ferrosas. O aumento da concentração de Ni (estabilizante da fase austenítica), melhora a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, já a adição de Mo e N, reduz consideravelmente a susceptibilidade ao pite, porém o Mo só é eficaz na presença de Cr. Os pites quase sempre iniciam em uma heterogeneidade da superfície do metal (partículas de segunda fase, contornos de grãos, falhas, danos mecânicos, discordâncias, etc.) (27).

Em temperaturas baixas são observados potenciais extremamente elevados para a ocorrência de pites no material, correspondendo a uma ausência de corrosão localizada, para temperaturas mais elevadas a corrosão por pite ocorre a um potencial muito abaixo do potencial transpassivo, se comparado com o mesmo ensaio à temperatura ambiente. A temperatura crítica de pite dos aços inoxidáveis se encontra entre 10 °C e 100 °C, quanto maior a CPT do aço, maior a resistência à corrosão por pite (27).

Os processos de corrosão por pite possuem três estágios, a primeira é o rompimento da camada passiva, o segundo é o processo de pite metaestável e por último o crescimento do pite. A fase de pites metaestável pode ser considerada a mais importante uma vez que apenas pites que sobrevivem a este estágio de crescimento tornam-se pites estáveis (27).

3.4 Reativação Potenciodinâmica Eletroquímica (RPE)

Os ensaios de *RPE* podem ser aplicados em diversas ligas de aços inoxidáveis para verificar a susceptibilidade à corrosão intergranular e a corrosão sob tensão. Através do ensaio de *RPE* pode ser realizado um estudo de precipitação de fases nos contornos de grão e alterações na matriz do material. Na realização dos ensaios são utilizadas soluções ácidas, normalmente de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e tiocianato de potássio (KSCN) (28).

A seguir, as principais técnicas de reativação:

- RPE-CS: Reativação Potenciodinâmica Eletroquímica de ciclo simples.
- RPE-CD: Reativação Potenciodinâmica Eletroquímica de ciclo duplo.

O método de ciclo simples apresenta algumas desvantagens quando comparada ao de ciclo duplo. Para o ensaio de ciclo simples, o eletrodo de trabalho necessita de um polimento de até 1 μm , medição do tamanho de grão, efeitos de inclusões não metálicas e aumento do grau de sensitização devido aos pites formados na superfície do corpo de prova. Para o método de ciclo duplo, essas variáveis não influenciam, uma vez que o ciclo de ativação realiza a limpeza e polimento necessário da superfície. Uma das vantagens do método de duplo ciclo é que ele possui uma maior reprodutividade e é mais sensível na determinação de baixos graus de sensitização.

3.4.1 RPE-CD

O ensaio de ciclo duplo consiste em uma polarização anódica inicial, a partir do potencial de corrosão (E_{corr}), chegando a um potencial onde a superfície do material se encontre completamente passivada e sem formação de pites. Alcançado esse potencial, seu sentido de varredura é invertido, aplicando uma polarização catódica até que o potencial retorne ao E_{corr} . Para um material sensitizado, tem-se uma curva com dois picos de corrente como ilustrado na Figura 3.12 a seguir. Observa-se um pico de ativação (i_a) e um pico de reativação (i_r) (29).

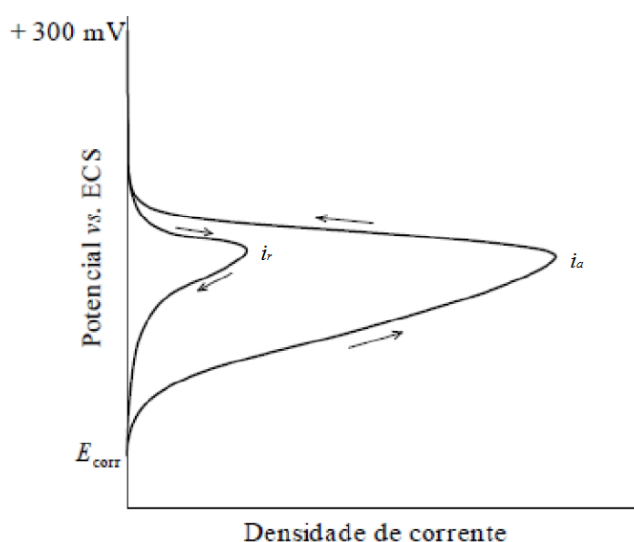


Figura 3.12 – Curvas esquemáticas de ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo para Al AISI304 sensitizado (29).

3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Através da técnica de EIE, é possível estudar o comportamento complexo de um sistema, quando um grande número de processos intercorrelacionados ocorrem em diferentes velocidades. Este procedimento obtém diversas informações em um mesmo ensaio, desde a resistência elétrica da solução, até os processos de transferência de carga na interface metal/solução (30 e 31).

A técnica de EIE consiste na aplicação de uma pequena perturbação ao sistema, podendo ela ser de forma galvanostático (é aplicada uma corrente alternada e a resposta lida em potencial elétrico), ou potenciostático (é aplicada uma tensão alternada, com uma determinada frequência, e a corrente é obtida como resposta) (29).

A Figura 3.13 a seguir, apresenta um arranjo experimental típico de EIE onde o potenciostato faz a aquisição dos dados, podendo ou não, acumular a função do detector de resposta em frequência. O microcomputador processa e armazena os dados obtidos pelo potenciostato. O potenciostato age aplicando o estímulo alternado com uma determinada frequência pré-estabelecida, recebe a resposta do impulso e encaminha ao microcomputador. O eletrodo de trabalho está imerso em solução na célula eletroquímica, que contém o eletrodo de referência, contra eletrodo e eletrodo de trabalho (material a ser estudado) (29).

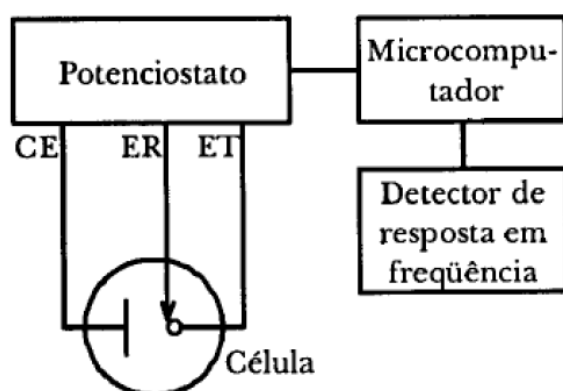


Figura 3.13 - Arranjo experimental para sistemas de impedância (29).

A utilização de perturbações de pequenas amplitudes permite que o equilíbrio da liga a ser estudada não seja alterado e com isso, os resultados obtidos permanecem muito próximos da situação real (32).

3.5.1 Definição de Impedância

A definição de impedância envolve o conceito de circuito de corrente alternada, assim, o potencial elétrico $e(t)$ varia com o tempo t de acordo com a Equação 4 a seguir:

$$e(t) = E_0 e^{j\omega t} \quad \text{Equação 4}$$

Onde: E_0 corresponde à amplitude do potencial, ω – Frequência angular ($\omega = 2\pi f$) e j é o número complexo, isto é: $j^2 = -1$.

A resposta da corrente elétrica $i(t)$ a esta oscilação do potencial é vista na Equação 5 a seguir:

$$i(t) = I_0 e^{(j\omega t + j\varphi)} \quad \text{Equação 5}$$

Onde: I_0 corresponde à amplitude da corrente e φ é a defasagem entre a corrente $i(t)$ e o potencial $e(t)$.

É possível relacionar o potencial com a corrente que passa pela célula eletroquímica através da Equação 6 a seguir, semelhante à lei de Ohm.

$$e(t) = Z \times i(t) \quad \text{Equação 6}$$

Onde Z é o termo da impedância.

Utilizando uma identidade matemática:

$$e^{j\varphi} = \cos \varphi + j \sin \varphi \quad \text{Equação 7}$$

A impedância pode ser representada como:

$$Z = \frac{e(t)}{i(t)} = |Z| r^{(jw)} = |Z| \cos \varphi + |Z| j \sin \varphi \quad \text{Equação 8}$$

Ou

$$|Z| = Z_r + jZ_i \quad \text{Equação 9}$$

Onde $|Z|$, Z_r e Z_i representam respectivamente, o módulo, a parte real e a parte imaginária do número complexo Z .

Assim, tem-se:

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_i^2 \quad \text{Equação 10}$$

$$Z_r = |Z| \cos \varphi \quad \text{Equação 11}$$

$$Z_i = |Z| \sin \varphi \quad \text{Equação 12}$$

3.5.2 Representações Gráficas

A melhor forma de apresentar as medidas de impedância eletroquímica são nas formas de gráficos, que relacionam a frequência de excitação (f), em Hz, com o ângulo de fase, e a magnitude da impedância (Diagrama de Bode) e também as componentes real e imaginária da impedância (Diagrama de Nyquist) (29).

As representações demonstradas a seguir, são as mais utilizadas para a avaliação do comportamento de proteção à corrosão de camadas passivas e filmes. Onde é avaliada a impedância absoluta $|Z|$, e o ângulo de fase (θ) da impedância, ambos em função da frequência (29 e 33).

3.5.2.1 Representação de Bode

O diagrama de Bode possui algumas vantagens sobre o diagrama de Nyquist. Uma delas, é que devido à frequência estar presente no eixo x, fica fácil observar como a impedância depende da frequência. A outra vantagem, é que o diagrama de Bode representa a magnitude de $|Z|$ em escala logarítmica, podendo ser representado por vasta faixa de limites de impedância em somente um eixo, podendo ser observado na Figura 3.14 a seguir (34).

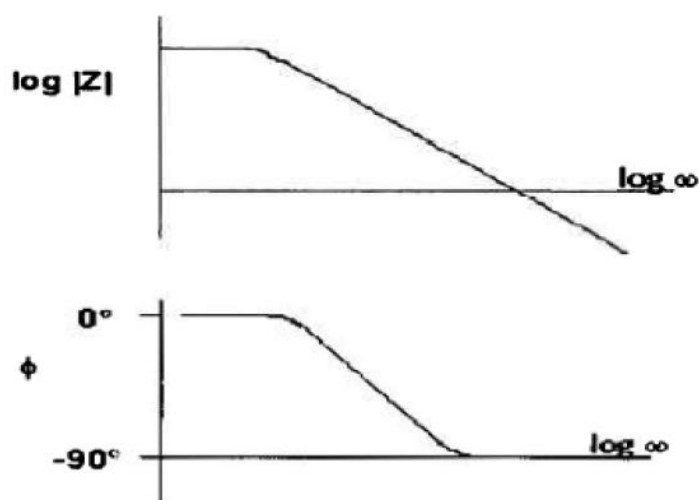


Figura 3.14 – Diagrama de Bode, módulo e fase (29).

3.5.2.2 Representação de Nyquist

O diagrama de Nyquist representado na Figura 3.15 a seguir, apresenta no eixo das ordenadas os valores experimentais de $Z_i(\omega)$ e no eixo das abscissas os valores de $Z_r(\omega)$, apresentando um gráfico de $-Z_i \times Z_r$. A impedância atribuída ao $|Z|$, e ϕ será o ângulo entre este vetor e o eixo das abscissas. Os pontos correspondentes aos baixos valores da frequência (f) estão à direita do semicírculo, enquanto os valores maiores estão à esquerda. Uma das principais características deste diagrama é a clareza com que podem ser visualizados os efeitos da resistência no sistema (29).

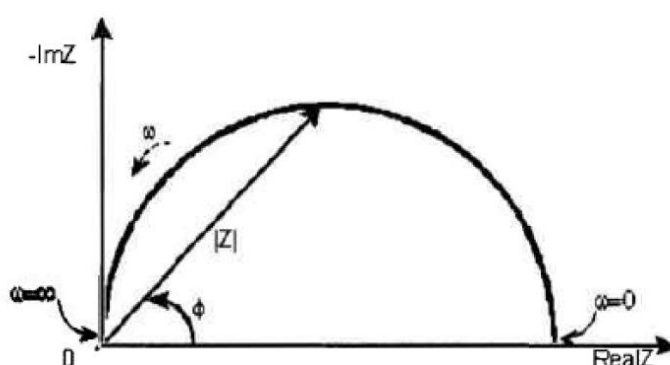


Figura 3.15 – Representação gráfica do diagrama de Nyquist para medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, onde no eixo da abscissa é representada a componente real (Z_r) e no eixo da ordenada a componente imaginária ($-Z_{imag}$) (29).

3.5.3 Análise dos Resultados

Para outra análise dos resultados, é necessário criar um circuito elétrico representativo dos fenômenos. A interface metal-eletrólito de um eletrodo pode ser modelada como um circuito elétrico equivalente. Usando elementos de eletrotécnica, como resistor (R), capacitor (C), e indutor (L), pode-se obter um circuito elétrico que represente os fenômenos (29 e 34). A Figura 3.16 a seguir ilustra a representação de cada elemento disponível na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Correlação entre processos físicos e elementos do circuito (29).

Processo físico	Elemento de circuito
→ Transferência de carga	→ Resistores R_e 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 pseudoresistor R_w

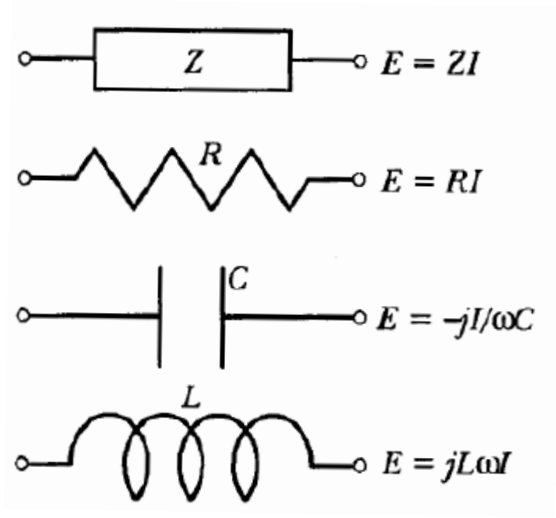


Figura 3.16 – Representação dos elementos e seus respectivos valores de impedância (29).

3.5.3.1 Resistor

O resistor é um elemento linear e seu valor de impedância não está relacionado à frequência. A impedância de um resistor é dada por uma resistência Ôhmica. No diagrama de Nyquist é representada por um ponto sobre o eixo real (35).

3.5.3.2 Capacitor (C)

Ele pode ser considerado como um capacitor verdadeiro. Isto é, um componente que armazena energia em um campo elétrico, acumulando um deslocamento de carga elétrica. O capacitor consiste de duas placas separadas por um dielétrico. As duas placas armazenam cargas opostas e equivalentes, resultando em uma carga total sempre nula (29 e 30).

3.5.3.3 Indutor (L)

O indutor é um dispositivo elétrico que armazena energia na forma de campo magnético. É constituído de uma bobina de material condutor. A indutância é a grandeza física associada aos indutores, e é representada pela letra L, sua unidade é dada em Henry (H) (36).

3.5.3.4 Resistência do Eletrólito (Rel)

É a resistência associada ao fluxo de corrente que passa pelo eletrólito. A resistência do eletrólito é dependente da solução iônica, concentração de íons na solução e da temperatura do eletrólito (30).

3.5.3.5 Impedância de Warburg (Zw)

Nos processos corrosivos onde há diretamente o transporte de massa por difusão, é necessário levar em consideração a impedância de Warburg. O termo é reservado para o caso de difusão linear semi-infinita. Para frequência de 10 kHz até 0,1 Hz, esta impedância pode ser relativamente pequena, porém durante a redução da frequência, haverá mais tempo para ocorrência dos processos difusivos caracterizando um aumento da impedância de Warburg. Na representação de Nyquist, esse aumento fica caracterizado por uma reta formando 45° com o eixo real conforme observado na Figura 3.17 a seguir. Ele pode ser provocado por outros fenômenos, além do transporte de massa (29).

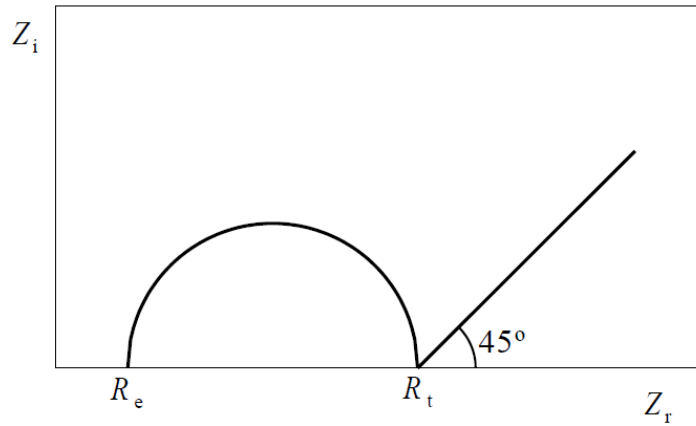


Figura 3.17 – Representação de Nyquist com representação da impedância de Warburg (29).

Nas condições de difusão linear semi-infinita, o valor de Z_w para um sistema em equilíbrio, pode ser expresso pela Equação 13 a seguir (37):

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} - j\sigma \omega^{-1/2} \quad \text{Equação 13}$$

Onde σ é o coeficiente de Warburg, dado pela Equação 14 a seguir:

$$\sigma = \left(\frac{1}{2^{\frac{1}{2}}} \right) \left[\frac{RT}{(zF)^2} \right] \left(\frac{1}{C_{Ox}^o D_{Ox}^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{C_R^o D_R^{\frac{1}{2}}} \right) \quad \text{Equação 14}$$

Onde: C_{Ox}^o e C_R^o – São as concentrações iniciais das espécies oxidadas e reduzidas respectivamente; e D_{Ox} e D_R – são os coeficientes de difusão dessas espécies.

A impedância de Warburg, dada pela Equação 13, vale somente para uma camada de difusão semi-infinita.

3.5.3.6 Capacitância da Dupla Camada Elétrica

A capacitância da dupla camada elétrica representa a distribuição de cargas na interface eletrodo-eletrólito. Na Figura 3.18 a seguir, as cargas do metal podem ser observadas no plano de Helmholtz interno e no plano de Helmholtz externo, e as cargas dos íons se estendendo a camada de Gouy-Chapman. O balanço das cargas positivas e negativas no plano de Helmholtz sempre será nulo. Assim, qualquer adição de carga no metal irá induzir uma carga igual da camada de Gouy-Chapman. (29).

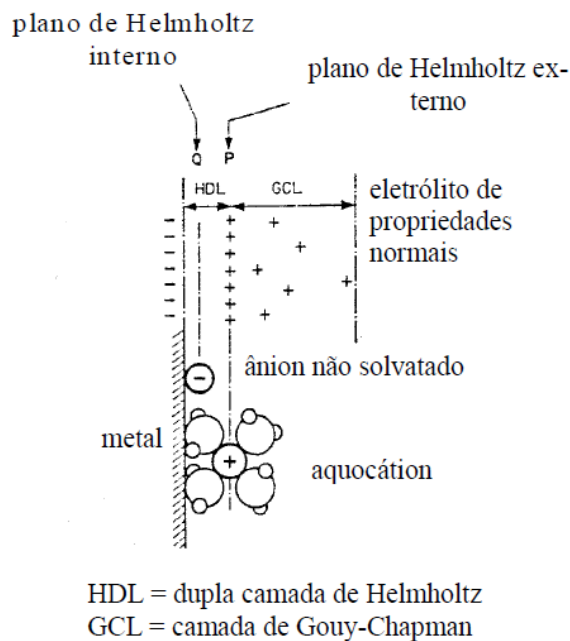


Figura 3.18 – Estrutura da dupla camada elétrica (29).

3.5.3.7 Resistência de Transferência de Carga (R_{CT})

A R_{CT} está relacionada diretamente com a densidade de corrente faradaica para transferência eletrônica e a concentração iônica dos reagentes e produtos na interface eletrodo-eletrólito em um determinado momento t . De acordo com a lei de Faraday, a passagem de corrente elétrica através da interface eletrodo-eletrólito sempre leva a uma reação eletroquímica, onde reagentes se transformam em produtos (36).

3.5.3.8 Elemento de Fase Constante [*Constant Phase Element (CPE)*]

Além de determinar os elementos de resistência, os capacitores e os indutores, o ensaio de impedância gera um deslocamento de fase entre a corrente e o potencial, devido à frequência. De acordo com MacDonald e Barsoukov (35) a impedância eletroquímica do elemento de fase constante pode ser observada na Equação 16 a seguir:

$$Z = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad \text{Equação 15}$$

O CPE pode ser um capacitor ideal, se $Y_0 = 1/C$ e $n = 1$. Para o caso de resistência ideal, $Y_0 = R$ e $n = 0$. Se os elementos forem indutores ideais, tem-se $Y_0 = L$ e $n = -1$ ou 0,5, este último valor para o caso de existir Warburg entre os elementos (38).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Neste trabalho foram estudados três aços inoxidáveis: o duplex UNS S32304, conhecido comercialmente como UNS S32304, o duplex UNS S31803, comercialmente chamado de UNS S31803 e por fim o super duplex UNS S32750, conhecido como UNS S32750. Os materiais foram recebidos em forma de fitas com dimensões 50 mm largura por 1,8 mm de espessura. Foram cortadas chapas de aproximadamente 50 mm de comprimento (Figura 4.1) para realização dos tratamentos térmicos. A Tabela 4.1 apresenta a composição e os respectivos valores dos números equivalentes de resistência ao pite química das ligas.

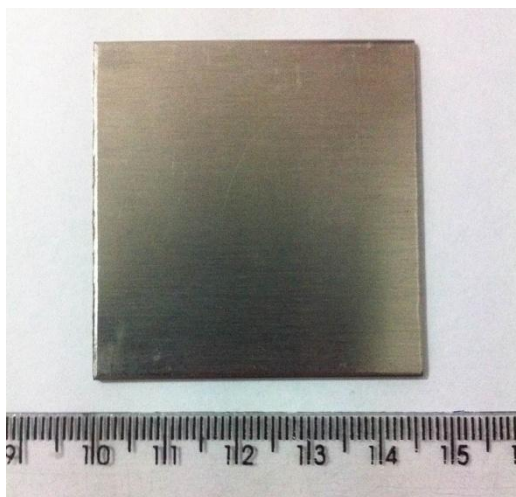


Figura 4.1 - Tira de aço inoxidável antes da realização do tratamento térmico

Tabela 4.1 - Composição química nominal e PRE_N dos aços UNS S32304, UNS S31803 e UNS S32750.

Denominação UNS	Nome Comercial	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%N	PRE _N
S32304	UNS S32304	0,016	0,25	1,4	0,023	0,001	22,2	3,52	0,255	0,1	24,6
S31803	UNS S31803	0,03 (Máx)	0,75 (Máx)	2 (Máx)	0,03 (Máx)	0,01 (Máx)	22	5	3,2	0,18	35,4
S32750	UNS S32750	0,015	0,26	0,78	0,022	0,001	25,3	7,1	3,9	0,3	42,9

O número equivalente de resistência ao pite exposto na tabela anterior foi calculado utilizando a Equação 3 citada na seção 3.2, página 17.

Os tratamentos térmicos foram realizados em trabalhos anteriores por Milagre, Silva e Valentim (2, 39 e 40).

Foram recebidos dois grupos de amostras do aço inoxidável UNS S32304. Uma parte das amostras foi tratada em um forno tipo mufla por 8 horas a 475 °C, e resfriada em água do mar. O restante foi recebido sem nenhum tratamento térmico.

As amostras do material UNS S31803 foram tratadas anteriormente por Silva e divididas em quatro grupos, sendo eles: Sem tratamento térmico (denominada como recebida), e as de 4, 8 e 12 horas a 475 °C. Todas elas resfriadas ao ar. Os tratamentos térmicos foram realizados em forno tipo mufla (40).

E por fim, as amostras da liga UNS S32750 foram recebidas, e tratadas por períodos de 4, 8 e 12 horas a 475 °C, com resfriamento posterior em água. Uma parte destas amostras foi recebida sem tratamento térmico. O responsável pelos tratamentos foi Valentim (2).

A Tabela 4.2 a seguir apresenta as amostras disponíveis para o trabalho.

Tabela 4.2 Amostras disponíveis.

	Como Recebida	4 horas	8 horas	12 horas
SAF2304	Sim	Não	Sim	Não
SAF2205	Sim	Sim	Sim	Sim
SAF2507	Sim	Sim	Sim	Sim

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação das amostras

Para os ensaios de microdureza as amostras foram embutidas a quente em baquelite utilizando a embutidora PRE 30Mi da Arotec (Figura 4.2).



Figura 4.2 - Embutidora PRE 30Mi Arotech.

Após o embutimento, as amostras foram lixadas até a lixa de granulometria 1200 e polidas com pasta de alumina com $1\mu\text{m}$ de granulometria. Foi utilizada a politriz DP-10 da Panambra (Figura 4.3).



Figura 4.3 – Politriz DP-10 Panambra.

Para os ensaios eletroquímicos de impedância, as amostras foram lixadas até a lixa de granulometria 600, utilizando a lixadeira DP-3 (Figura 4.4).



Figura 4.4 – Lixadeira DP-3.

4.2.2 Microdureza

Os ensaios de microdureza foram realizados utilizando-se um microdurômetro Pantech HXD-1000TM (Figura 4.5). Foram realizadas seis medições de microdureza Vickers para cada amostra, utilizando uma carga de 1kgf (9,81N) durante 15 segundos. Obtendo-se assim a dureza média das amostras, abrangendo a ferrita e a austenita.



Figura 4.5 – Microdurômetro Pantech HXD-1000TM

4.2.3 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados no Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade

Federal do Espírito Santo (UFES). Foram necessários para a realização dos ensaios um potenciostato digital Autolab do modelo PGSTAT 302N, uma célula eletroquímica e um computador (Figura 4.6). O software utilizado foi o “NOVA 1.8”.



Figura 4.6 – Célula eletroquímica, potenciostato e computador.

A célula eletroquímica consiste em um eletrodo de trabalho (*WE*), um eletrodo de referência de calomelano saturado (*RE*), e um contra eletrodo de platina (*CE*). Uma gaiola de Faraday foi empregada nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, com objetivo de reduzir as interferências sobre os mesmos. A configuração usada é apresentada na Figura 4.7.

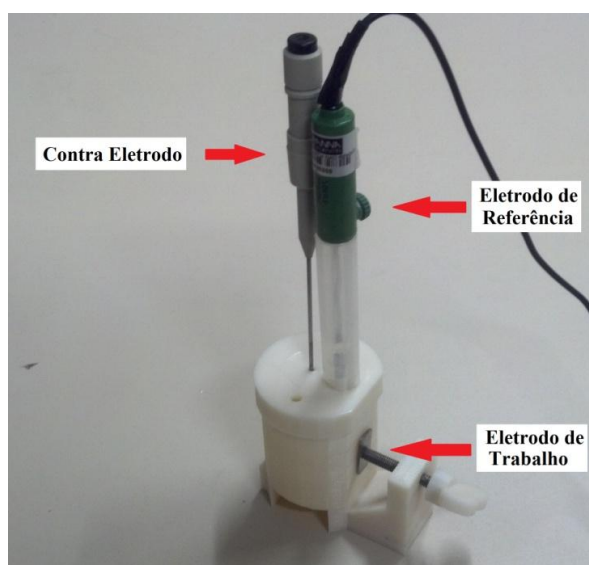


Figura 4.7 – Célula eletroquímica.

O sistema tem início quando uma tensão/corrente é aplicada pelo o potenciostato aos eletrodos da célula eletroquímica. Desta forma começa a circular uma corrente/tensão entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo de platina. Através do eletrodo de referência é realizada a leitura da tensão/corrente, os dados são obtidos e armazenados no computador. Para os ensaios de EIE a área submetida ao ensaio eletroquímico era de aproximadamente 0,26 cm².

A solução utilizada nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foi a mesma utilizada por Chaves e colaboradores (41).



Os ensaios foram realizados a temperatura de 24 °C com variação de ± 1 °C.

4.2.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica teve início após realizada a medição de 30 minutos do Potencial de circuito aberto (PCA) da amostra a ser ensaiada. As medidas ocorreram com uma perturbação de ± 10 mV, na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, e 10 pontos por década de frequência no potencial, variando de acordo com o grupo do ensaio. As análises de simulação foram modeladas através do software “NOVA 1.8”.

Os ensaios foram repetidos pelo menos três vezes para cada condição de tratamento, a fim de garantir uma boa reprodutibilidade dos resultados.

Foram utilizados circuitos eletroquímicos equivalentes para realização das análises dos resultados experimentais obtidos por EIE. O modelo utilizado nesse estudo foi sugerido por GAO e colaboradores (42), que obteve sucesso modelando o circuito para amostras do aço inoxidável duplex UNS S32101 (Figura 4.8). Os autores usaram amostras tratadas termicamente a 700 °C com intervalos de tempo variados entre 0,5 e 100 horas, utilizando uma solução de 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl. O circuito utilizado é o R(QR[RL]) apresentado na Figura 4.8 a seguir. Este circuito também foi utilizado por Helker (43) e Faria (44), obtendo sucesso em suas análises.

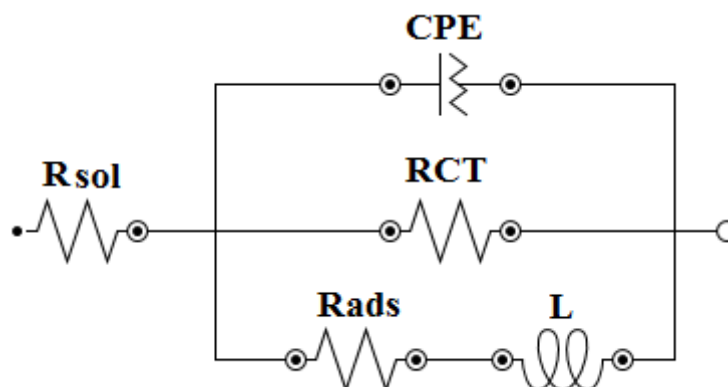


Figura 4.8 - Circuito R(QR[RL]).

No circuito, R_{sol} é a resistência da solução, ou a resistência não compensada entre o eletrodo de referencia e o eletrodo de trabalho. R_{ads} a resistência de um intermediário adsorvido. A indutância é representada pela letra L , o R_{CT} é a resistência de transferência de carga e o CPE é o elemento de fase constante.

No R_{CT} encontram-se duas resistências em paralelo. Uma representa a resistência das áreas depletadas de cromo e molibdênio, e a outra representa a resistência das demais áreas. Como a resistência das áreas depletadas de cromo e molibdênio é muito menor, a resistência das demais regiões pode ser omitida (42).

Entretanto, Arutunow e Darowicki (45) concluíram que os parâmetros não podem ser analisados isoladamente, conforme observado por GAO e colaboradores (42). Isso ocorre devido à dependência da área atacada nos contornos de grão. Foi proposto por eles então, a realização da análise através do produto entre R_{CT} com Y_0 , e outro entre o R_{ads} e L . Sendo assim, o produto de $Y_0 \cdot R_{CT}$ representa a constante de tempo da reação de transferência de carga, e o produto entre o R_{ads} e a indutância representa a constante de tempo do processo de adsorção do intermediário.

4.2.3.2 RPE-CD

A análise dos ensaios de *RPE-CD* é feita através da relação entre o pico de corrente de reativação (I_r) e o pico de corrente de ativação (I_a). A técnica eletroquímica de *RPE-CD* baseia-se no fato de que ao aplicar uma polarização catódica ao material, após a formação total da camada passiva do mesmo, haverá a quebra da película passiva na região preferencialmente empobrecida em cromo. A quebra da camada é causada pela ação do KSCN encontrado no eletrólito.

Segundo Lopez e colaboradores (46), que analisaram o UNS S31803 por ensaios de *RPE-CD*, envelhecido a 675 °C e 900 °C com uma solução de 2 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN + 0,5 M NaCl. Nestas condições considera-se que a liga é susceptível a corrosão intergranular quando o Ir/Ia for superior a 5x10⁻².

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RPE-CD

Os resultados de *RPE-CD* foram utilizados pra verificar se houve a sensitização das amostras estudadas e para análise isolada da alteração dos picos de densidade de corrente, causada pela precipitação de fases secundárias, principalmente a fase alfa linha (α'). Devido ao tratamento térmico realizado anteriormente.

Os ensaios de *RPE-CD* não foram utilizados a fim de análise comparativa entre os materiais UNS S32304, UNS S31803 e UNS S32750.

Os resultados apresentados a seguir foram obtidos anteriormente por Merlo (47), Valentim (2) e Moreira (48).

5.1.1 UNS S32304

Os ensaios realizados para a liga UNS S32304 foram realizados por Merlo (47), utilizando uma solução de 2 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN. Todos os ensaios foram realizados nas mesmas condições.

A Tabela 5.1, apresenta os resultados de Ir/Ia e da densidade de corrente de ativação obtidos para os ensaios de *RPE-CD* do material UNS S32304.

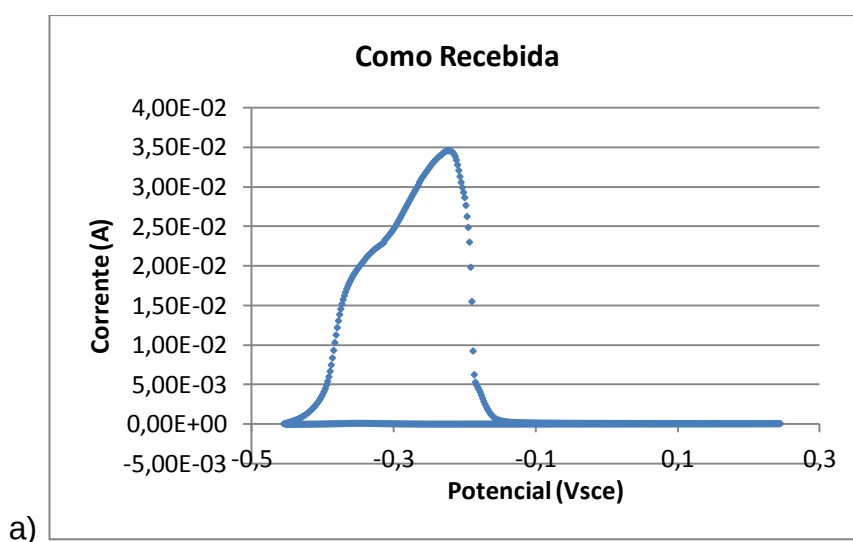
Tabela 5.1- Relação Ir/Ia do aço inoxidável UNS S32304 (47).

Amostra UNS S32304	PCA Médio [V]	Desvio Padrão PCA [V]	Densidade máxima de Corrente de Ativação [A/cm ²]	Ir/Ia Médio	Desvio Padrão Ir/Ia
CR	-0,45	0,007	4,43E-02	2,00E-03	2,00E-03
8 horas	-0,45	0,005	4,11E-02	7,00E-02	3,70E-02

O resultado obtido para a amostra tratada por 8 horas indica que ela apresenta regiões empobrecidas em cromo ou sensitizadas, uma vez que o valor da relação Ir/Ia é superior ao valor de referência apresentado por Lopez e colaboradores (46). Sendo assim,

a formação de fases secundárias provocou uma redução de cromo na matriz, deixando o material susceptível a corrosão localizada quando submetidos a este tratamento térmico. Este resultado está de acordo com o encontrado por Wasserman e colaboradores (49). Pode-se observar também que a densidade de corrente de ativação da amostra como recebido foi superior ao da amostra tratada.

Para a amostra como recebida, não houve a presença de regiões sensitizadas, já que o valor da relação I_r/I_a é inferior ao de referencia citado anteriormente. Entretanto, este resultado não está de acordo com o encontrado por Wasserman e colaboradores (49). Segundo Merlo (47), a diferença dos resultados é devido à diferença de composição química dos aços estudados, principalmente os teores de carbono. O aço estudado por Merlo contém 0,016% de carbono enquanto o aço estudado por Wasserman e colaboradores, apresenta 0,030% de carbono. A Figura 5.1 apresenta as curvas de *RPE-CD* das amostras como recebida e tratada por 8 horas.



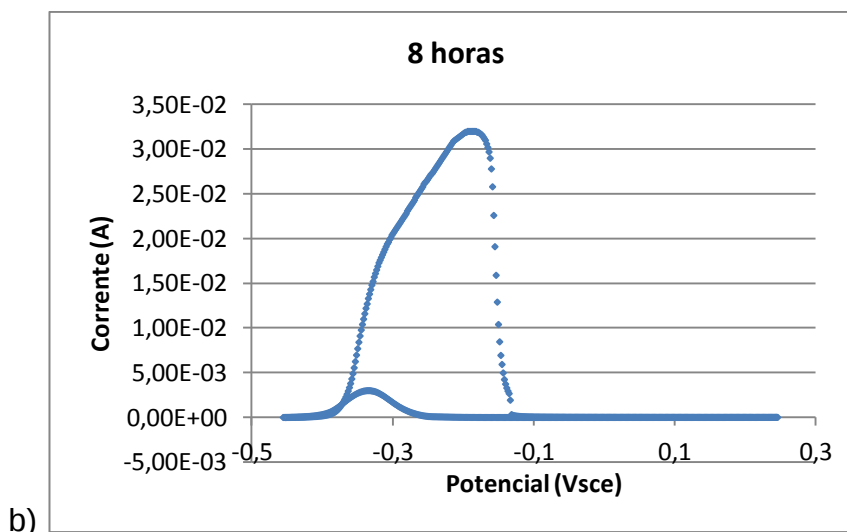


Figura 5.1 – Curvas do ensaio *RPE-CD* do aço UNS S32304. A) Como recebida; B) 8 horas a 475 °C (47).

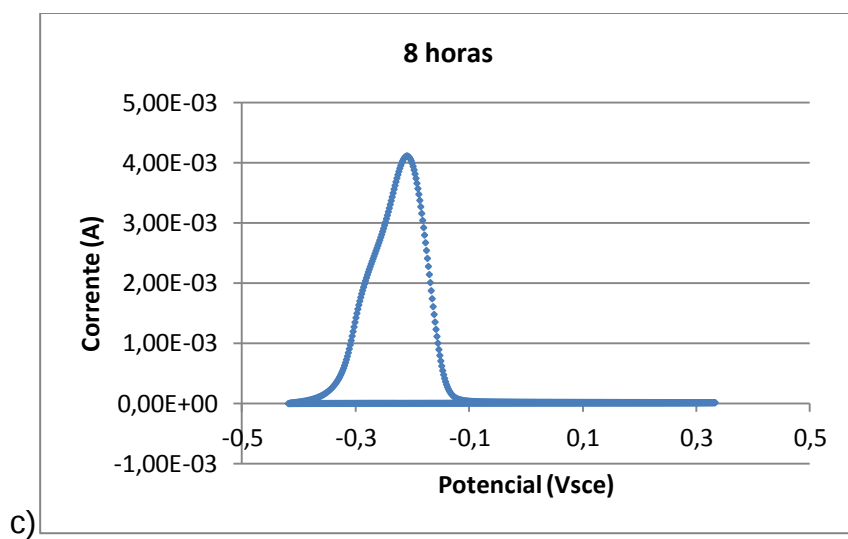
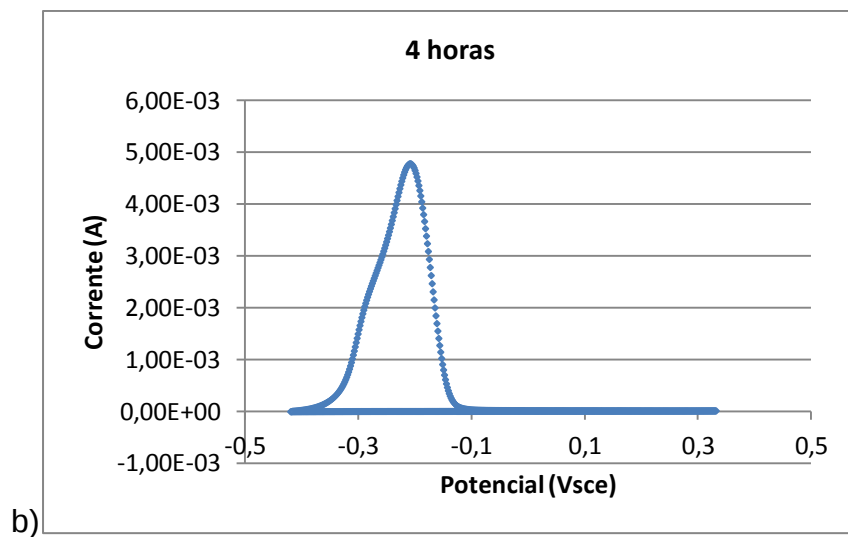
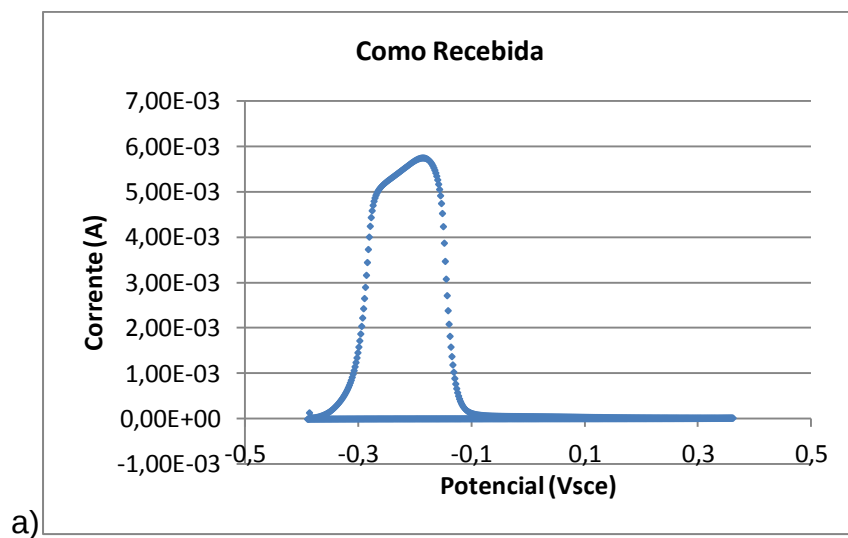
5.1.2 UNS S31803

A Tabela 5.2 apresenta os dados obtidos por Silva (40). Todos os ensaios foram realizados nas mesmas condições, com uma solução de 2 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN + 0,5 M NaCl.

Tabela 5.2 - Resultados *RPE-CD* do aço UNS S31803. (40).

Amostra UNS S31803	PCA Médio [V]	Desvio Padrão PCA [V]	Densid. Corrente [A/cm ²]
CR	0,402	0,002	7,32E-03
4 horas	-0,411	0,009	6,14E-03
8 horas	-0,412	0,003	5,28E-03
12 horas	-0,414	0,005	5,47E-03

As curvas de *RPE-CD* das amostras do material UNS S31803 não apresentaram nenhum pico de reativação (Figura 5.2). Entretanto, pode ser observado que o valor da densidade de corrente do pico de ativação reduz da amostra como recebida até a amostra tratada por 8 horas, e um pequeno aumento para a amostra tratada por 12 horas, indicando que houve a redução da resistência à corrosão da camada passiva das amostras tratadas.



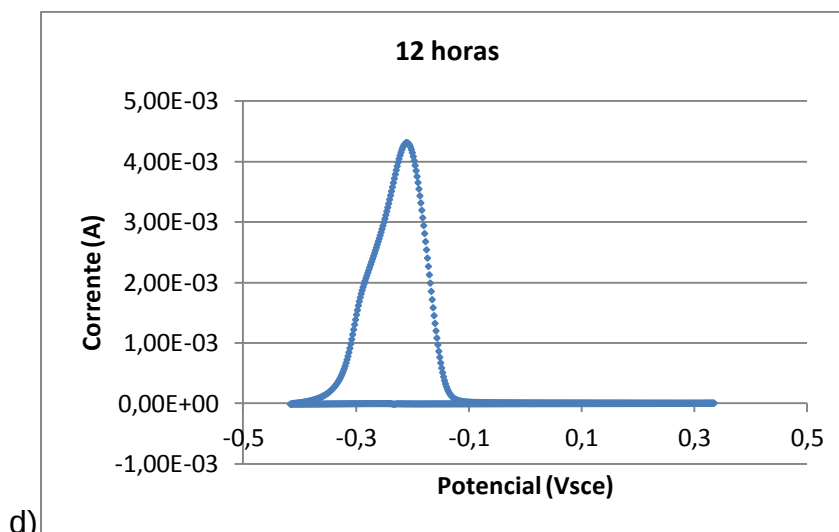


Figura 5.2 – Gráficos de *RPE-CD*: a) Como Recebido, b) 4 horas, c) 8 horas e d) 12 horas (40).

5.1.3 UNS S32750

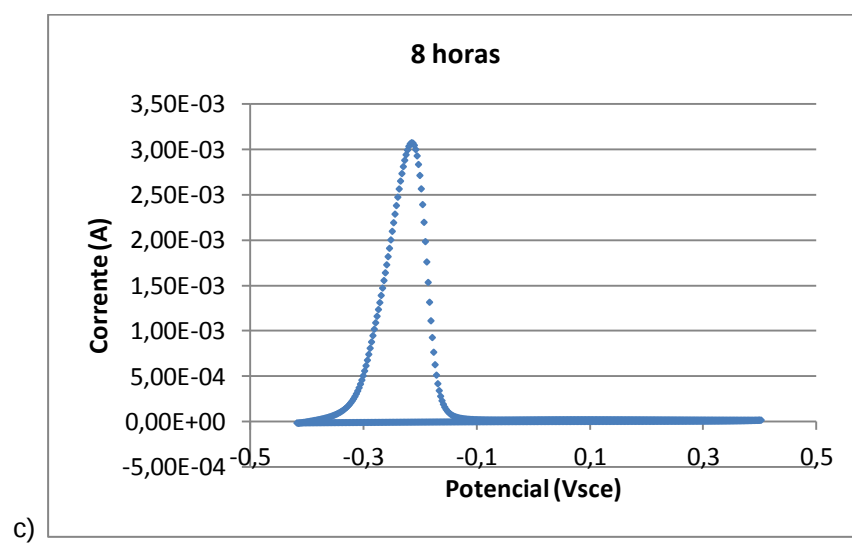
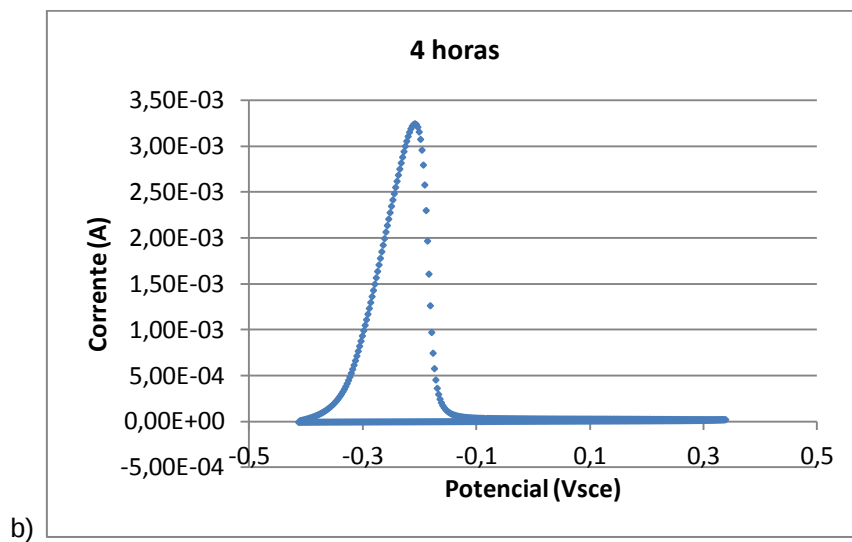
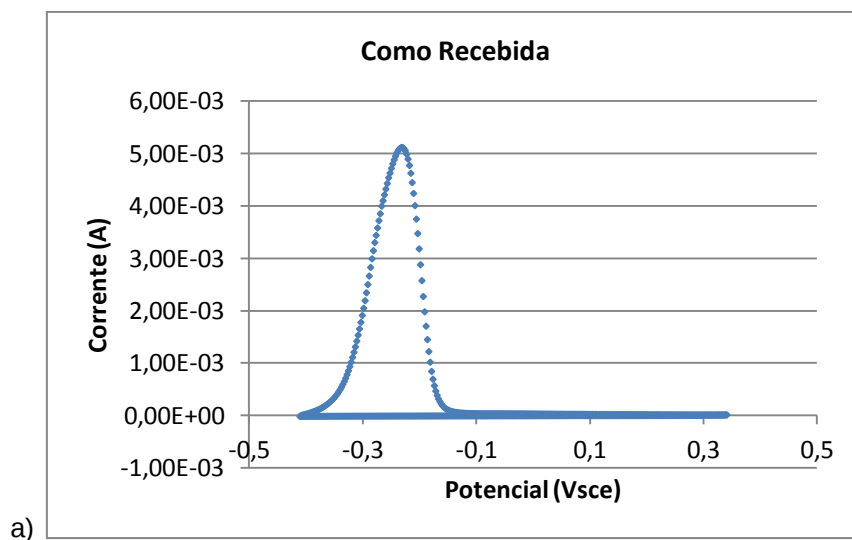
A Tabela 5.3 a seguir apresenta os resultados dos ensaios *RPE-CD* realizados por Moreira e colaboradores (48). Todos os ensaios foram realizados nas mesmas condições com uma solução de 2 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN + 0,5 M NaCl.

Tabela 5.3 Resultados *RPE-CD* do aço UNS S32750 (48).

Amostra UNS S32750	PCA Médio [V]	Desvio Padrão PCA [V]	Densidade máxima de Corrente de ativação [A/cm ²]
CR	-0,409	0,005	4,87E-03
4 horas	-0,402	0,01	3,98E-03
8 horas	-0,398	0,001	3,91E-03
12 horas	-0,401	0,011	2,51E-03

A Tabela 5.3 apresenta os valores das densidades de corrente de ativação do pico para o material UNS S32750, pode-se observar que o valor da densidade de corrente reduz da amostra como recebida para as amostras tratadas termicamente, indicando que houve a precipitação de alguma fase secundária e reduzindo a resistência da camada passiva do material.

Analisando as curvas dos ensaios de *RPE-CD* (Figura 5.3) do material UNS S32750, pode-se observar que, nenhum dos casos apresentou a formação de pico de reativação.



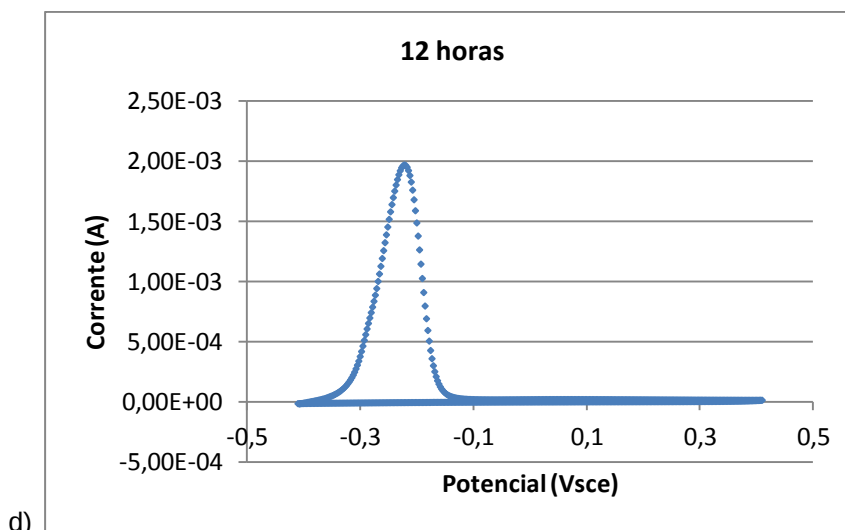


Figura 5.3 – Curvas do ensaio *RPE-CD* do aço UNS S32750. a) Como recebida; b) 4 horas; c) 8 horas e d) 12 horas (48).

5.2 Microdureza

Também foram realizadas medições de microdurezas nas ligas, a fim de verificar se houve alteração das propriedades mecânicas (causadas pelo tratamento térmico), e para confirmar a precipitação da fase alfa linha. Os ensaios de micro dureza foram realizados com uma carga alta o suficiente para que a medida de dureza abrangesse a ferrita e a austenita. A Tabela 5.4 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de microdureza e a Figura 5.4 apresenta o gráfico comparativo entre os respectivos valores de microdureza.

Tabela 5.4 - Resultados de microdureza média obtida para as amostras.

475 °C	Tempo	Dureza (HV)	Desvio Padrão	% Aumento da dureza
UNS S32304	Como Recebido	209	5	0
	4 horas	-	-	-
	8 horas	251	5	20
	12 horas	-	-	-
UNS S31803	Como Recebido	257	1	0
	4 horas	305	5	19
	8 horas	319	4	24
	12 horas	318	2	24
UNS S32750	Como Recebido	299	1	0
	4 horas	336	3	12
	8 horas	354	3	18
	12 horas	352	4	18

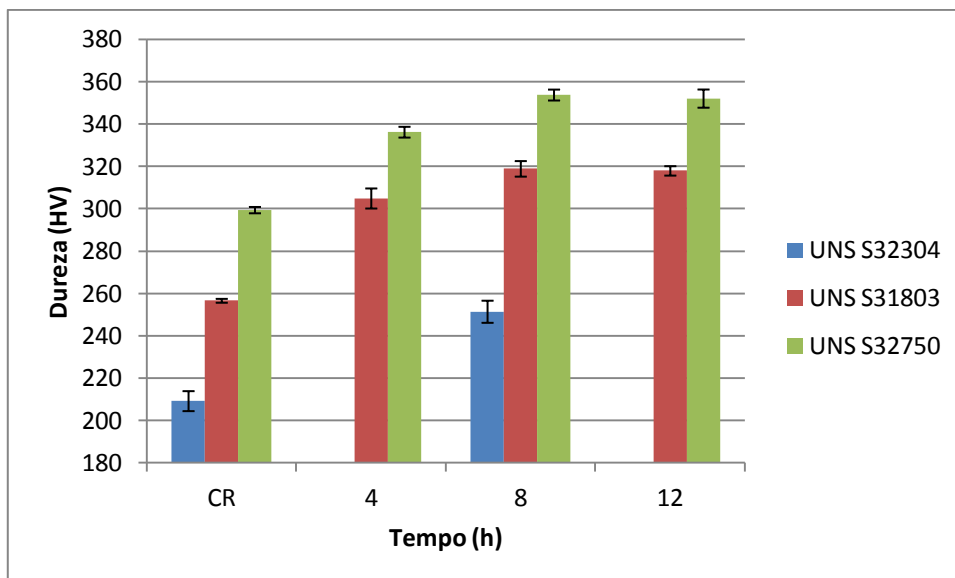


Figura 5.4 – Gráfico comparativo entre as microdurezas dos materiais UNS S32304, UNS S31803 e UNS S32750.

A diferença de microdureza entre as amostras como recebida dos aços UNS S32304, UNS S31803 e SAF2507 é devido ao endurecimento por solução sólida devido à concentração dos componentes químicos presentes em cada aço, as concentrações de carbono e nitrogênio são diretamente ligadas com a microdureza da liga, pode-se observar na tabela 4.1 da página 41, que o aço com maior microdureza, é o que possui a maior concentração de nitrogênio (50). Os valores de microdureza e PRE_N seguem uma tendência em paralelo, o valor do número equivalente de resistência ao pite é calculado conforme a concentração de determinados elementos de liga presentes no aço, e o endurecimento por solução sólida também está relacionado com a quantidade desses elementos. Logo conforme aumenta a concentração de alguns elementos, se observa o aumento do PRE_N e da microdureza do material. A Figura 5.5 apresenta os valores de microdureza e PRE_N dos aços estudados.

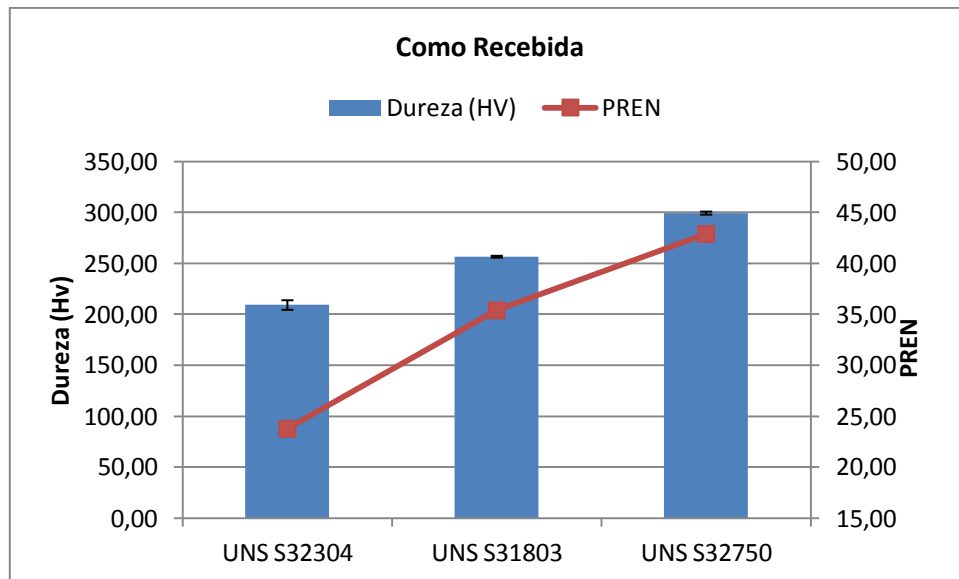


Figura 5.5 – Correlação entre os valores de microdureza e PRE_N .

Pode-se observar que ambos os materiais apresentaram um aumento considerável nos valores de microdureza após o tratamento térmico. O endurecimento da liga é proveniente da decomposição espinodal da ferrita em uma fase rica em Fe (α) e outra rica em Cr (α').

Fontes e colaboradores (51) observaram o aumento de dureza para o aço UNS S32520, tratado termicamente à 475 °C por diversos tempos de exposição, inclusive 4 e 12 horas, devido ao surgimento da fase alfa linha através da decomposição espinodal.

O aço UNS S32304 apresentou um aumento de 20% de dureza para a amostra tratada por 8 horas. Wasserman e colaboradores (49) também observaram o aumento de dureza nos aços UNS S32205 e UNS S32304 tratados a 475 °C.

Para o UNS S31803, o acréscimo no valor de microdureza foi de 19% para as amostras tratadas por 4 horas e para as amostras tratadas por 8 e 12 horas o valor foi o mesmo, cerca de 24% de aumento. O aumento da dureza para a liga UNS S31803 também foi observado no trabalho de Pardal e colaboradores (52).

O mesmo efeito foi observado para o aço UNS S32750, apresentando aumento de 12% da dureza para a amostra tratada por 4 horas, e de 18% para as amostras tratadas por 8 e 12 horas. Tavares e colaboradores (1) também observaram o aumento da dureza para o aço UNS S32750 tratado a 475 °C.

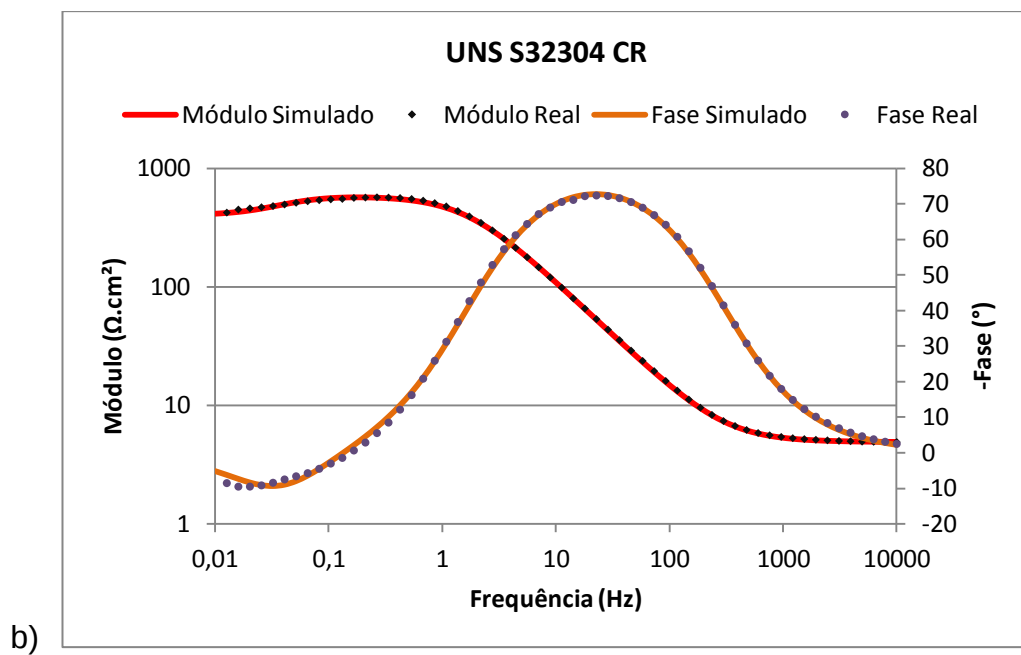
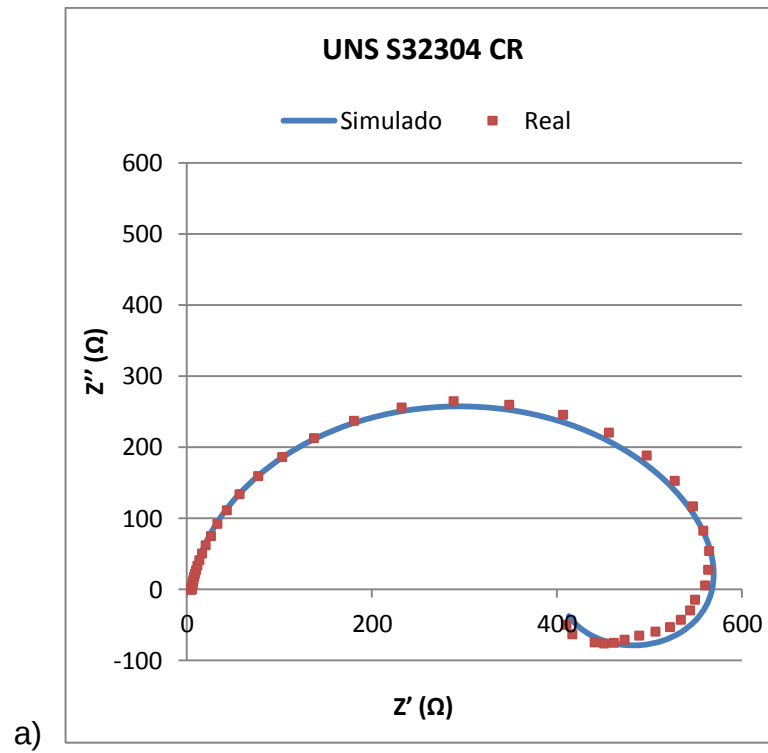
Anteriormente, foi analisada a resistência à corrosão intergranular das ligas através do ensaio de *RPE-CD*, e somente o material UNS S32304 tratado por 8 horas a 475 °C apresentou zonas depletadas em cromo que seriam capazes de alterar sua resistência à corrosão localizada. Entretanto o aumento da dureza das ligas UNS S31803 e UNS S32750 indicam que, apesar de não apresentarem alterações na resistência à corrosão localizada, através do surgimento de regiões sensibilizadas, houve a precipitação de alfa linha.

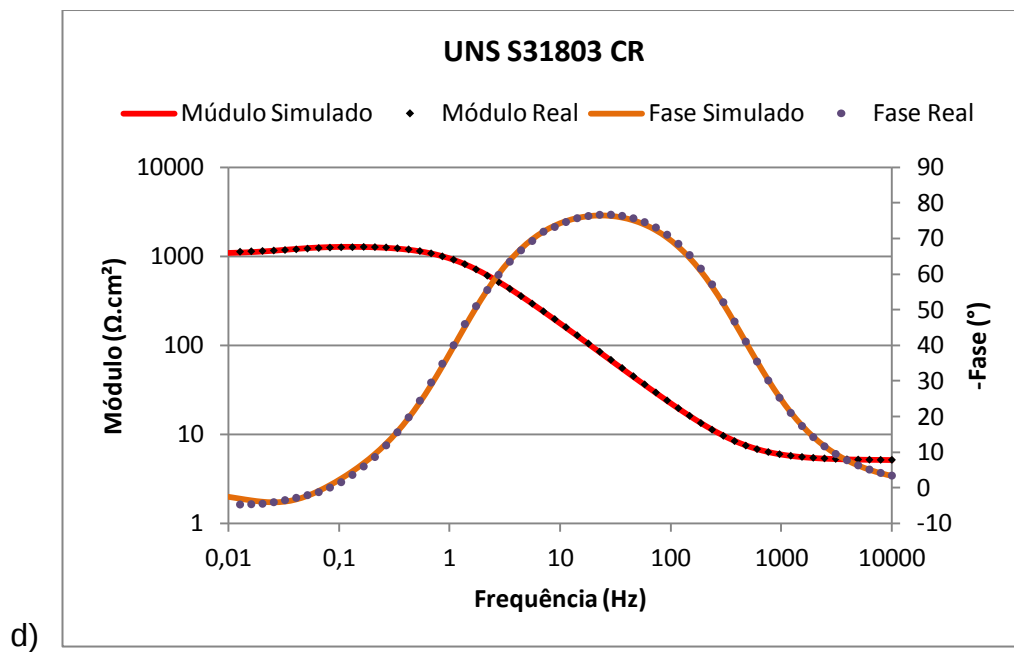
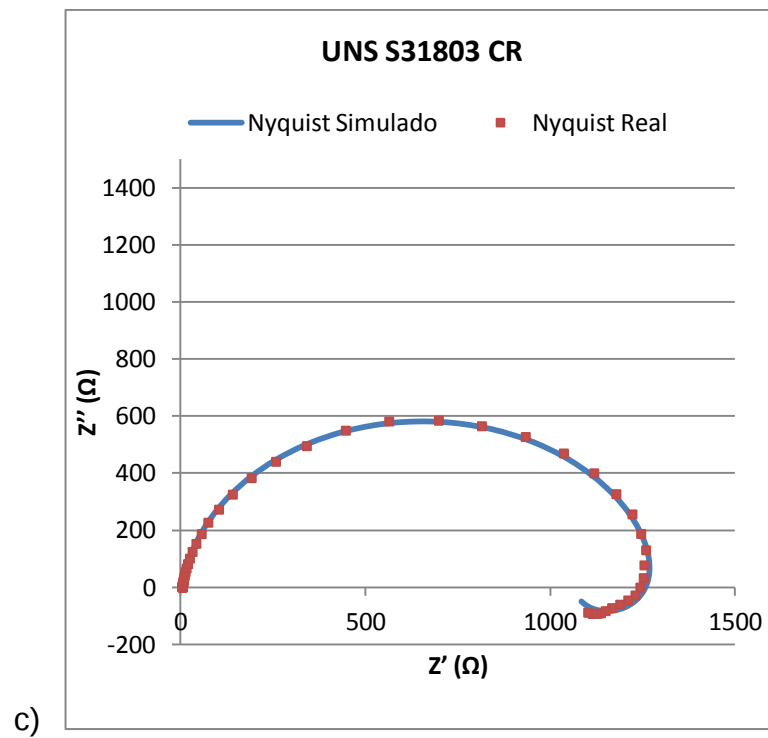
5.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

Os resultados obtidos nesse estudo serão apresentados da seguinte maneira: Primeiro serão apresentados os resultados das amostras como recebida, em seguida os grupos das amostras dos aços UNS S32304, do UNS S31803 e UNS S32750, em seguida o comparativo entre as amostras tratadas por 8 horas.

5.3.1 Material Como Recebido

Os diagramas de Nyquist e Bode referente às amostras como recebida possuem uma forma similar para todos os casos. Os diagramas de Nyquist apresentam um círculo capacitivo levemente achatado para altas frequências. Para baixas frequências, apresentam um semicírculo indutivo, com valores negativos no eixo da impedância imaginária. Sendo assim, todas as amostras apresentaram o mesmo mecanismo de corrosão independente da composição química dos aços. A Figura 5.6, apresenta os diagramas de Nyquist e os diagramas de Bode (Fase e Módulo) para as amostras como recebidas dos materiais UNS S32304, UNS S31803 e UNS S32750.





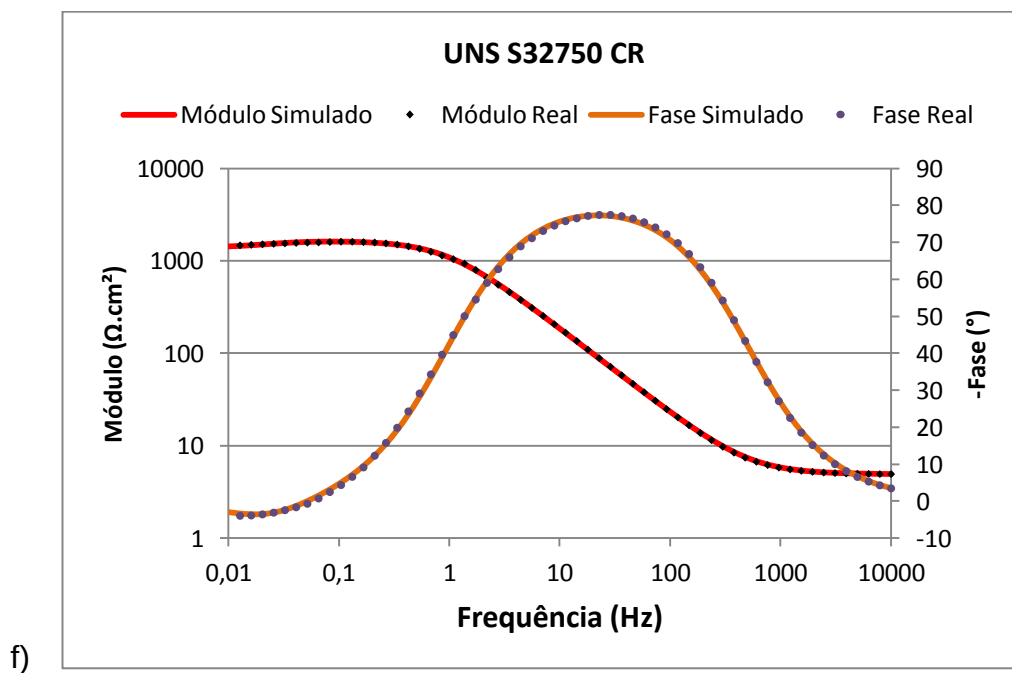
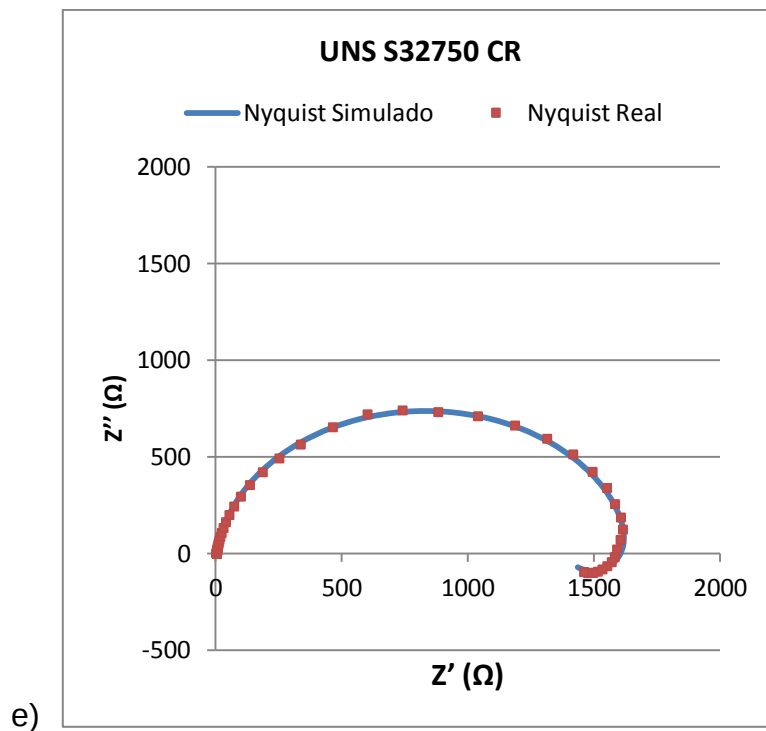


Figura 5.6 – Diagramas de Nyquist e Bode das amostras sem tratamento térmico. a) Nyquist UNS S32304, b) Bode UNS S32304, c) Nyquist UNS S31803, d) Bode UNS S31803 e) Nyquist UNS S32750, f) Bode UNS S32750.

Pode-se observar na Figura 5.6 que todos os diagramas de Bode apresentaram um alto ângulo de fase, conforme observado por Leiva-Garcia e colaboradores (53), este efeito é característico de materiais passivos, onde quanto menor o ângulo de fase, pior será a

qualidade da película protetora. Para a situação dos materiais como recebido, o material UNS S32304 apresentou um ângulo de fase de $72,2^\circ$, o UNS S31803 apresentou um ângulo de fase de $76,5^\circ$ e por fim, o UNS S32750 com $77,3^\circ$ apresentando uma camada passiva de melhor qualidade.

A Figura 5.7 apresenta um comparativo entre as curvas de Nyquist para as amostras como recebida. Segundo GAO (42), o diâmetro do arco capacitivo está diretamente relacionado com a resistência a transferência de carga (R_{CT}) do material. Sendo assim, quanto maior for o diâmetro, maior a resistência a corrosão do aço. Este efeito também foi observado por Leiva-Garcia e colaboradores (53).

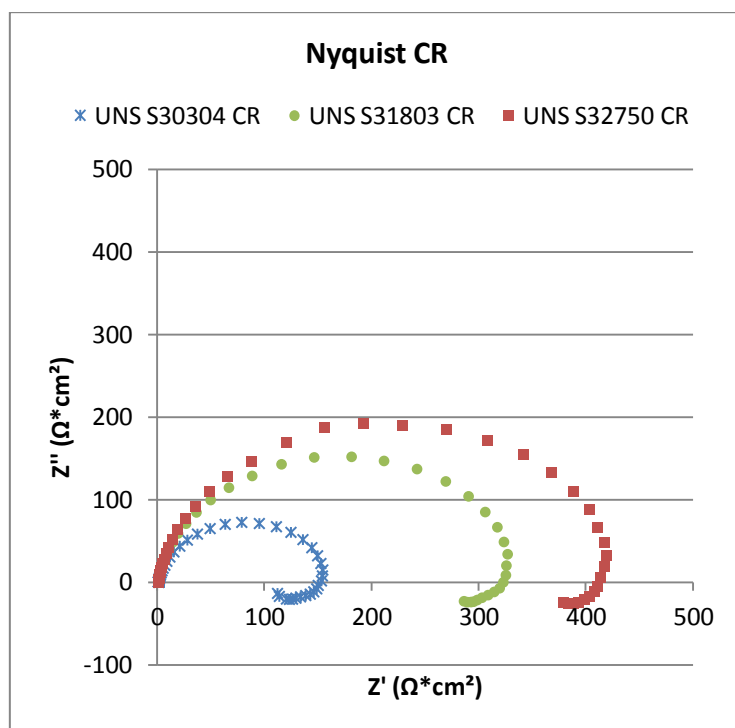


Figura 5.7 – Comparativo dos diagramas de Nyquist para as amostras como recebida.

Analisando o diagrama de Nyquist verifica-se que o material UNS S32750 seguido do UNS S31803 são os que possuem as melhores resistências à corrosão. Resultado do maior diâmetro do arco capacitivo.

Devido à diferença das áreas expostas durante os ensaios, os resultados dos diagramas comparativos de Nyquist apresentados anteriormente foram corrigidos para as respectivas áreas atacadas, a fim de se manter o padrão nas comparações.

Segundo Gao e colaboradores (42), o semicírculo indutivo de baixa frequência, está associado diretamente com a adsorção de compostos químicos intermediários, presentes na superfície do eletrodo de trabalho. Conferindo assim, um campo magnético, que está associado a um indutor (54).

O semicírculo capacitivo de alta frequência está relacionado com a capacitância da dupla camada elétrica. Esta poderia ser definida analogamente a uma resistência ideal, porém apresenta variações com a mudança de frequência (36). Sendo assim, a capacitância da dupla camada é representada por um elemento de fase constante (*CPE*) e a dissolução do metal, devido às irregularidades na superfície do material, representando capacitâncias não ideais (42).

A impedância do elemento de fase constante (*CPE*) é dada pela Equação 16 a seguir:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad \text{Equação 16}$$

Na equação considera-se que Z_{CPE} é a impedância do elemento de fase constante ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), ω a frequência angular (rad/s), Y_0 a magnitude da admitância ($1/(\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n)$).

Quando se observa um aumento no valor de Y_0 significa que o transporte de íons aumentou através da dupla camada. Logo, quando se tem uma alta capacitância aliada com um baixo R_{CT} , apresenta uma menor resistência à corrosão seletiva (42).

Os parâmetros obtidos através das simulações de impedância estão apresentados na Tabela 5.5. Estes então expostos em função das áreas em contato dos eletrodos de trabalho com a solução durante a realização do ensaio eletroquímico.

Tabela 5.5 - Parâmetros obtidos por simulação para as amostras Como Recebida.

CR	UNS S32304		UNS S31803		UNS S32750	
	Média	Desv Pad	Média	Desv Pad	Média	Desv Pad
$R_{sol} (\Omega cm^2)$	1,337	0,002	1,33	0,03	1,27	0,05
$CPE Y_0 (1/(\Omega cm^2 s^n))$	6,79E-04	5,16E-05	5,10E-04	4,12E-05	4,62E-04	3,99E-05
N	9,22E-01	2,83E-04	9,27E-01	6,15E-04	9,27E-01	8,93E-04
$R_{CT} (\Omega cm^2)$	147	17	320	23	412	49
Rads (Ωcm^2)	357	14	1405	96	2021	350
Indutância (Hcm ²)	1799	74	7400	805	16428	1073
$Y_0 * R_{CT}$	1,00E-01	1,91E-02	1,63E-01	6,81E-03	1,89E-01	7,68E-03
Rads*L	6,41E+05	1,42E+03	1,04E+07	1,75E+06	3,34E+07	7,75E+06
χ^2	0,027	0,004	0,013	0,005	0,011	0,002

De acordo com GAO e colaboradores (42). Os valores da resistência à transferência de carga (R_{CT}), do Rads e da indutância, reduzem conforme ocorre a diminuição da resistência à corrosão localizada do material. Desta maneira, quanto mais nobre o material, maiores serão os valores do R_{CT} , Rads e da indutância.

Os resultados obtidos foram semelhantes ao observado por GAO e colaboradores (42). Para o UNS S32304 (material menos nobre dos três estudados com PRE_N igual a 23,8), o valor de Y_0 foi o maior. O valor do UNS S31803 (PRE_N igual a 35,4) foi cerca de 75% do UNS S32304, e por fim, o valor do parâmetro Y_0 do aço UNS S32750 (PRE_N igual a 42,9) foi 68% do de maior valor. Indicando assim que, a quantidade de íons transportados através da dupla camada, foi maior para o UNS S32304, reduzindo para o UNS S31803, e obtendo o menor valor para o material de maior PRE_N . O efeito $Y_0 \times PRE_N$ pode ser observado na Figura 5.8.

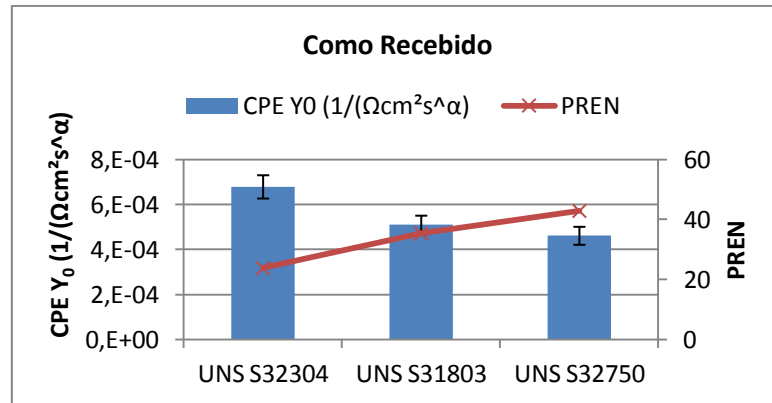


Figura 5.8 – Parâmetro Y_0 simulado relacionado com os respectivos valores de PRE_N .

O valor de R_{CT} foi o menor para o aço UNS S32304, para o UNS S31803 foi aproximadamente 117% maior, e para o material de maior PRE_N o valor de R_{CT} foi 179% superior ao material de menor PRE_N . Este resultado está compatível com o proposto por Gao e colaboradores (42). A Figura 5.9 apresenta o os resultados de R_{CT} e PRE_N dos aços.

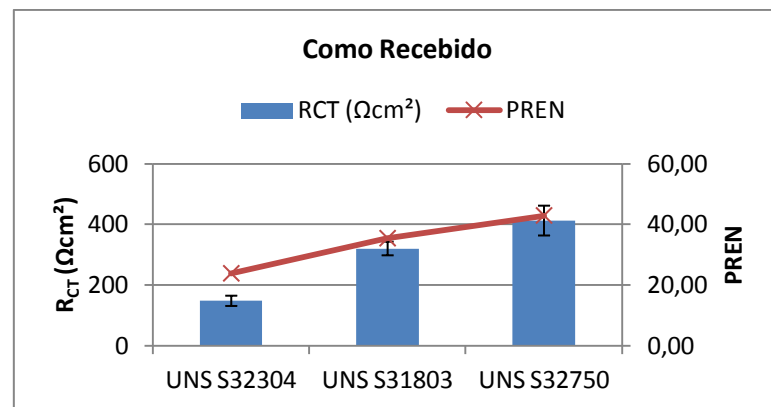


Figura 5.9 – Parâmetro R_{CT} simulado relacionado com os respectivos valores de PRE_N .

O parâmetro Rads apresentou o mesmo efeito que o parâmetro R_{CT} , obteve menor valor para o UNS S32304 subindo para 393% e 566%, respectivamente para o material UNS S31803 e UNS S32750. A Figura 5.10 apresenta o comparativo para o parâmetro R_{CT} .

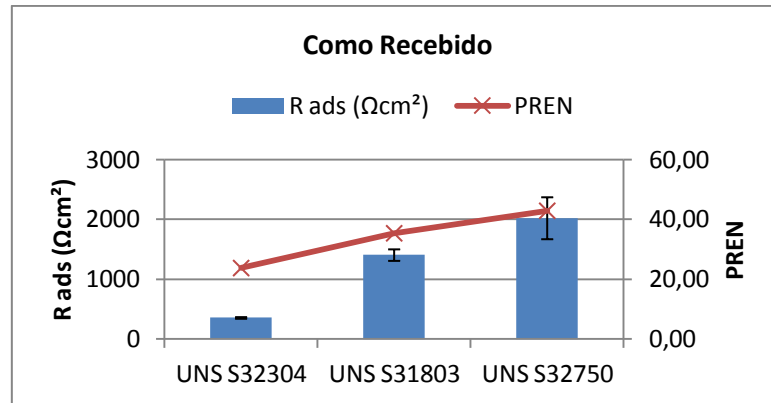


Figura 5.10 – Parâmetro Rads simulado relacionado com os respectivos valores de PRE_N .

Os resultados de indutância seguiram a mesma tendência dos citados anteriormente e propostos por Gao e colaboradores (42). O valor de L para o UNS S32304 foi o menor, como observado na Figura 5.11, aumentando para o UNS S31803 e o UNS S32750 obtendo o maior valor. Aproximadamente 411% e 913% respectivamente.

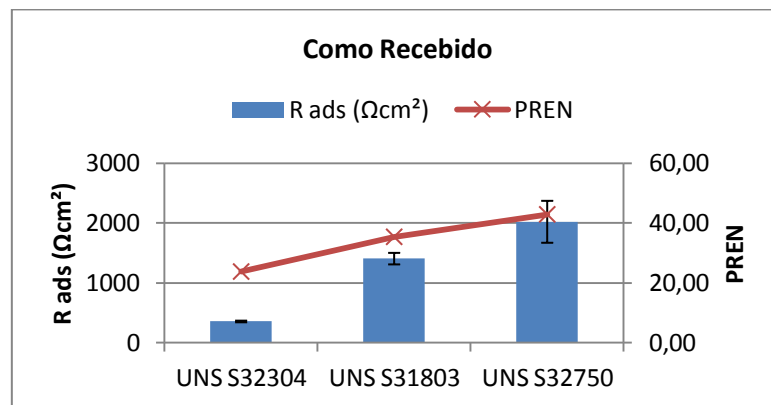


Figura 5.11 – Parâmetro L simulado relacionado com os respectivos valores de PREN.

Analisando os resultados de $R_{CT} \cdot Y_0$, disponível na Figura 5.12 conforme proposto por Arutunow e Darowicki (45), pode-se observar que o valor para o aço UNS S32750 é aproximadamente 88% maior que o do aço UNS S32304, e o do aço UNS S31803 cerca de 62% superior ao aço de menor PRE_N . Logo a constante de tempo da relação de transferência de carga do aço UNS S32304, é a menor seguida do UNS S31803. Estando de acordo com o proposto por Arutunow e Darowicki (45).

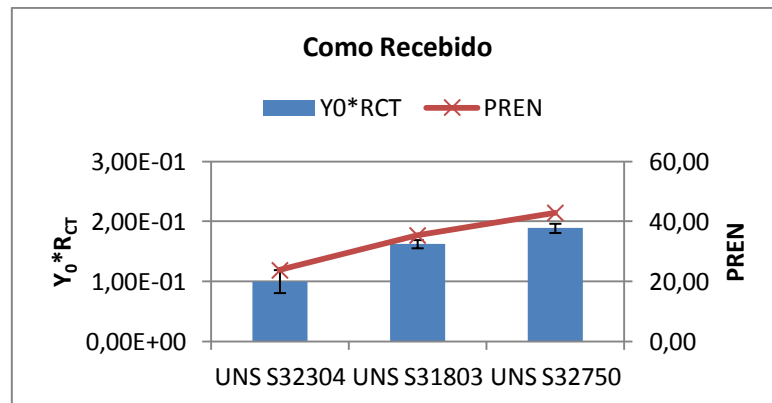


Figura 5.12 - Produto $Y_0 \cdot R_{CT}$ relacionado com os respectivos valores de PRE_N .

Para o produto $Rads \cdot L$ a ordem se manteve. O aço UNS S32304 foi o de menor valor, e o UNS S32750 o de maior resultado conforme observado na Figura 5.13. Desta forma, o material de maior PRE_N , possui a maior constante de tempo para o processo de adsorção do intermediário. Esses resultados estão conforme observado por Arutunow e Darowicki (45).

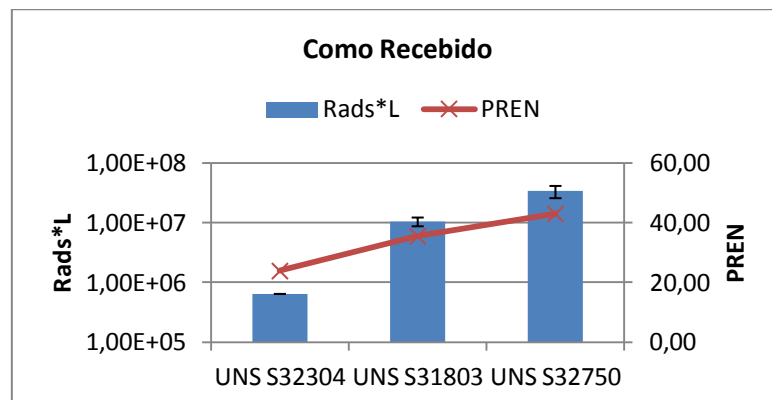


Figura 5.13 - Produto $Rads \cdot L$ relacionado com os respectivos valores de PRE_N .

Neste caso, o número de resistência equivalente ao pite pode ser diretamente relacionado com a resistência à corrosão localizada do material. Esse efeito foi observado nas Figuras apresentadas anteriormente.

5.3.2 UNS S32304

Conforme citado anteriormente, a amostra do material UNS S32304 tratado termicamente por 8 horas apresentou regiões sensibilizadas através do ensaio de *RPE-CD*. Logo os resultados do diagrama de Nyquist apresentado na Figura 5.14 a seguir é compatível com o apresentado pela análise de *RPE-CD*. Conforme Gao e colaboradores

(42), o material com menor diâmetro de arco capacitivo possui uma resistência à corrosão localizada inferior ao de maior diâmetro. Os diagramas de Bode das amostras como recebido e da amostra tratada por 8 horas (Figura 5.6 b e Figura 5.15), não apresentam alterações significativas.

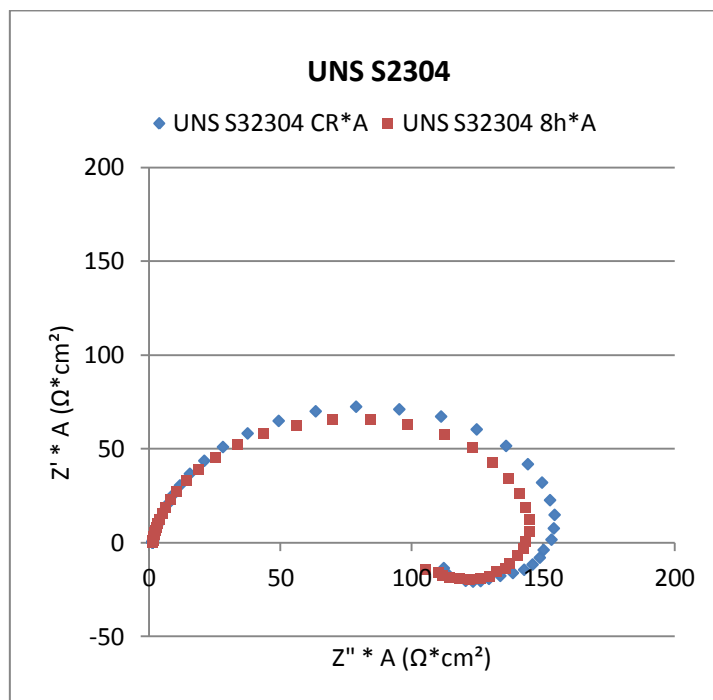


Figura 5.14 - Diagrama de Nyquist comparativo entre as amostras do aço UNS S32304.

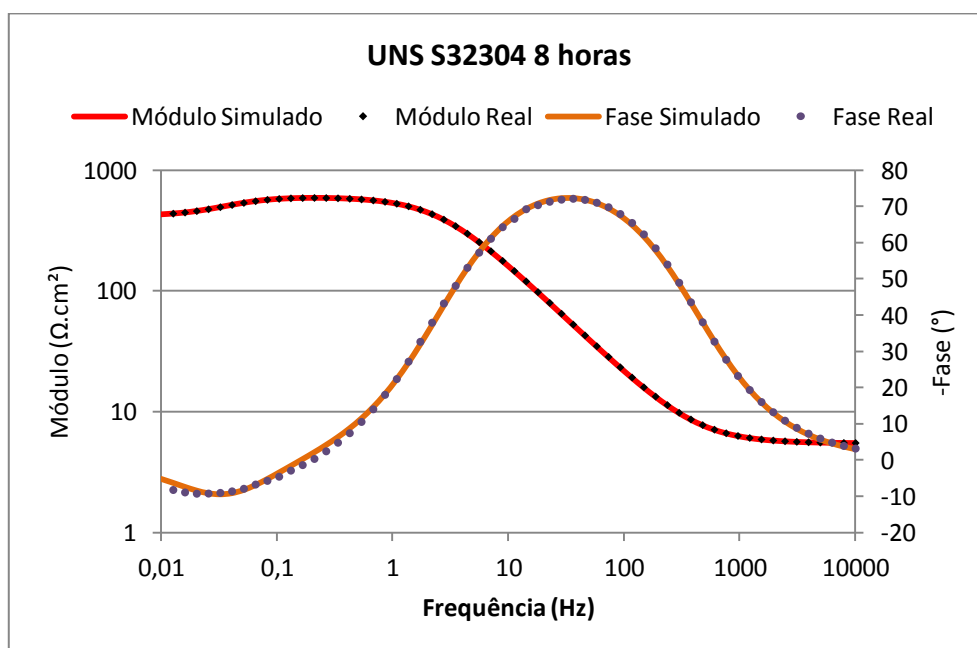


Figura 5.15 - Diagrama de Bode do Material UNS S32304 tratado termicamente por 8 horas.

Uma segunda análise dos resultados pode ser feita através dos parâmetros encontrados das simulações, disponíveis na Tabela 5.6. Os respectivos gráficos comparativos estão expostos nas Figura 5.16 à Figura 5.21.

Tabela 5.6 - Parâmetros obtidos por simulação para as amostras do aço UNS S32304.

UNS S32304	Como Recebido		8 horas	
	Média	Desv Pad	Média	Desv Pad
Rsol (Ωcm^2)	1,337	0,002	1,28	0,18
CPE Y ₀ ($1/(\Omega\text{cm}^2\text{s}^n)$)	6,79E-04	5,16E-05	5,40E-04	6,98E-05
N	9,22E-01	2,83E-04	9,23E-01	6,24E-04
R _{CT} (Ωcm^2)	147	17	142	17
Rads (Ωcm^2)	357	14	315	39
Indutância (Hcm ²)	1799	74	1674	213
Y ₀ *R _{CT}	1,00E-01	1,91E-02	7,56E-02	1,13E-03
Rads*L	6,41E+05	1,42E+03	5,33E+05	1,28E+05
χ^2	0,027	0,004	0,067	0,071

Ao analisar os resultados obtidos através das simulações, utilizando o método proposto por Gao e colaboradores (42), observou-se pequenas alterações nos valores dos parâmetros. O valor de Y₀, como observado na Figura 5.16, reduziu 20% da amostra como recebida para a tratada por 8 horas, entretanto, deveria aumentar, levando em consideração que a amostra tratada por 8 horas apresentaram regiões sensitizadas.

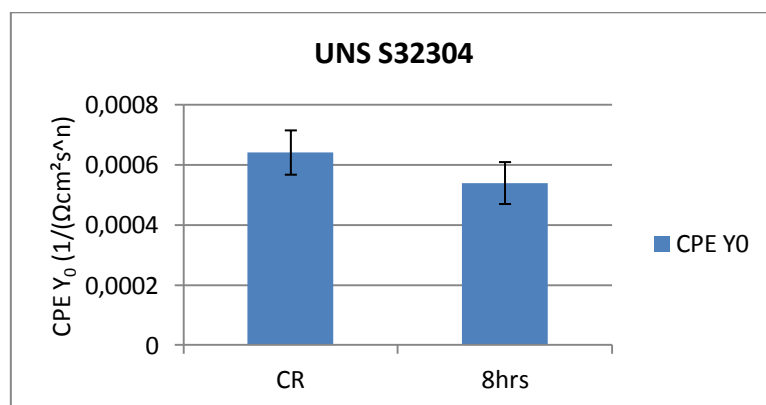


Figura 5.16 - Gráfico comparativo entre amostra como recebida e 8 horas, CPE Y₀.

O parâmetro R_{CT} sofreu redução de 4% da amostra como recebida para a amostra tratada por 8 horas, como pode ser observado na Figura 5.17, indicando que a amostra como recebida possui uma maior resistência à transferência de carga em relação à amostra tratada por 8 horas, este resultado está de acordo com o observado por Gao e colaboradores (42).

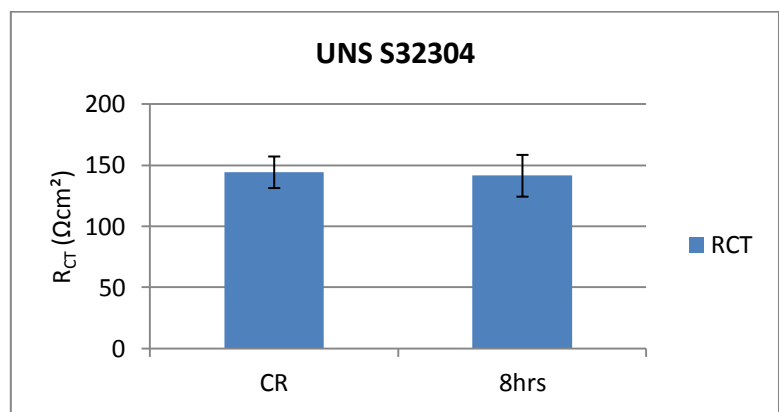


Figura 5.17 - Gráficos comparativos entre amostra como recebida e 8 horas, R_{CT} .

Semelhante ao ocorrido para o R_{CT} , o R_{ads} sofreu uma queda de 12% da amostra como recebida para a tratada por 8 horas, indicando uma maior resistência à corrosão da primeira amostra. Este efeito pode ser observado na Figura 5.18.

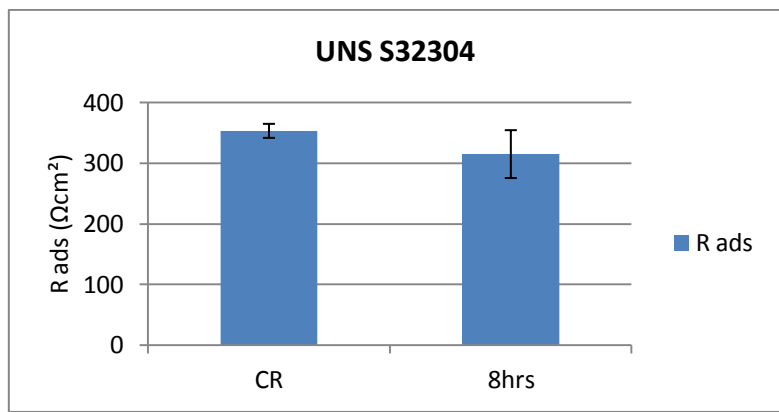


Figura 5.18 - Gráficos comparativos entre amostra como recebida e 8 horas, R_{ads} .

O valor da indutância (Figura 5.19) seguiu a mesma tendência do R_{CT} e R_{ads} , o material que apresentou regiões sensitizadas apresentou uma menor indutância, 7% menor, comparado com o material não sensitizado.

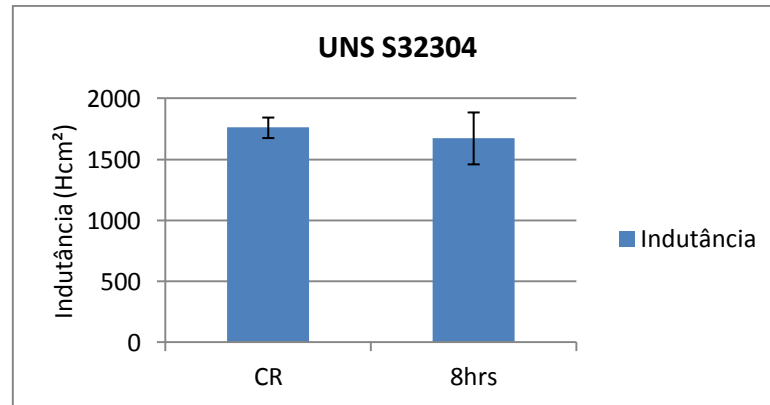


Figura 5.19 - Gráficos comparativos entre amostra como recebida e 8 horas, indutância.

Os parâmetros R_{CT} , Rads e L sofreram pequenas alterações, reduzindo do material como recebido para o tratado termicamente por 8 horas, que era o esperado, devido à sensitização da amostra tratada.

O mesmo pode ser observado para a análise proposta por Arutunow e Darowicki (45). Houve uma pequena redução no valor de $Y_0 \cdot R_{CT}$ e no $Rads \cdot L$ do material como recebido para o tratado por 8 horas. Indicando que a amostra tratada por 8 horas teve uma constante de tempo da relação de transferência de carga e a constante de tempo para o processo de adsorção do intermediário menores que da amostra como recebida. O valor de $Y_0 \cdot R_{CT}$ reduziu 25% e o $Rads \cdot L$ 17%. Esse resultado pode ser observado na Figura 5.20 e na Figura 5.21.

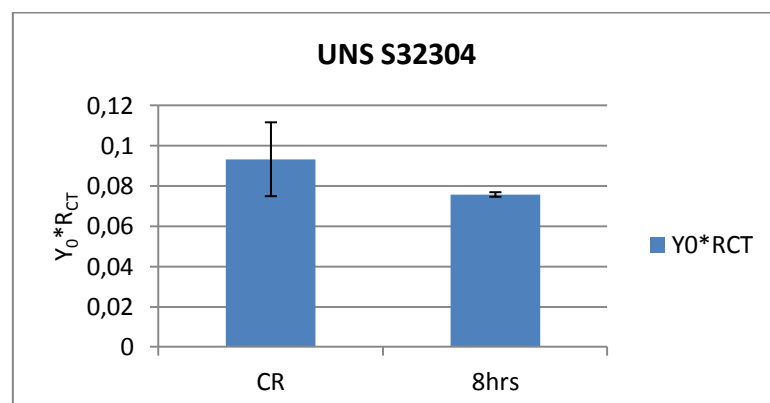


Figura 5.20 - Gráficos comparativos entre amostra como recebida e 8 horas, $Y_0 \cdot R_{CT}$.

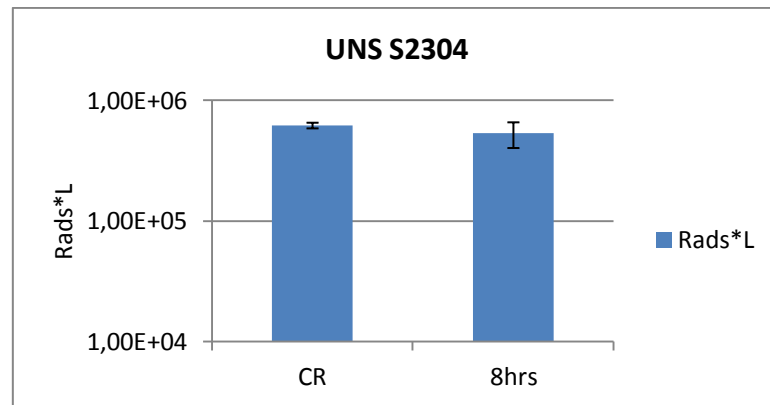
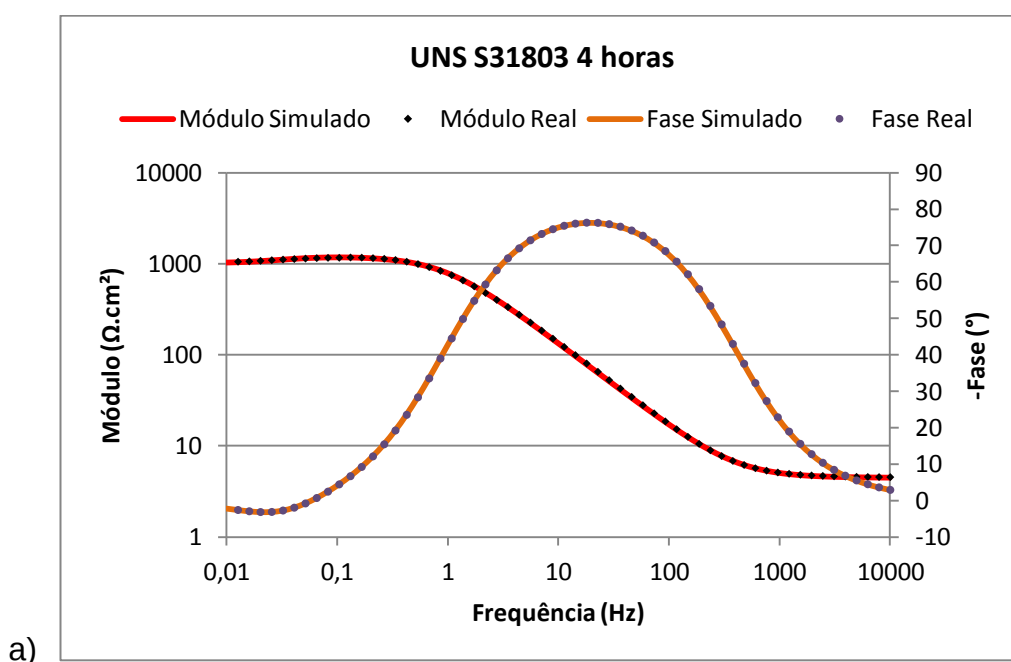


Figura 5.21 – Gráficos comparativos entre amostra como recebida e 8 horas Rads*L.

5.3.3 UNS S31803

Anteriormente foi constatada a precipitação da fase alfa linha nas amostras devido ao aumento da dureza dos aços após os tratamentos térmicos, apesar de não apresentarem regiões sensitizadas através dos ensaios de *RPE-CD*. Realizando uma análise gráfica dos diagramas de Bode (Figura 5.6 “d” e Figura 5.22) e Nyquist da Figura 5.23, observa-se que não houveram alterações significativas nos gráficos de fase e Módulo dos diagramas de Bode, e para os diagramas de Nyquist, os diâmetros dos arcs capacitivos não seguem conforme o tempo de tratamento térmico, como proposto por Gao e colaboradores (42), a amostra que apresenta a pior resistência a corrosão é a tratada por 8 horas, por possuir o menor diâmetro. A amostra com melhor resistência a corrosão é a tratada por 12 horas.



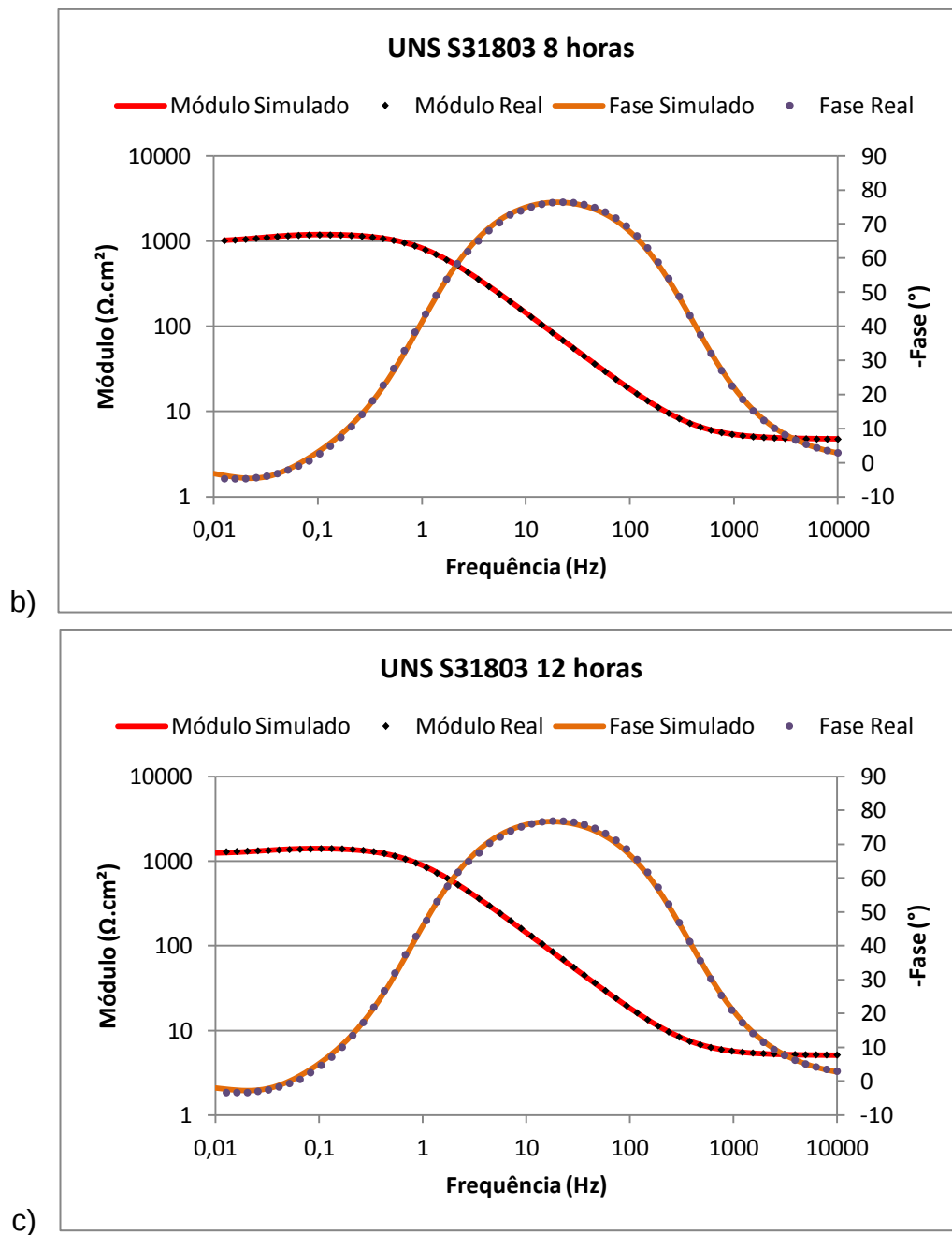


Figura 5.22 - Diagramas de bode do material UNS S31803. a) 4 horas, b) 8 horas, c) 12 horas

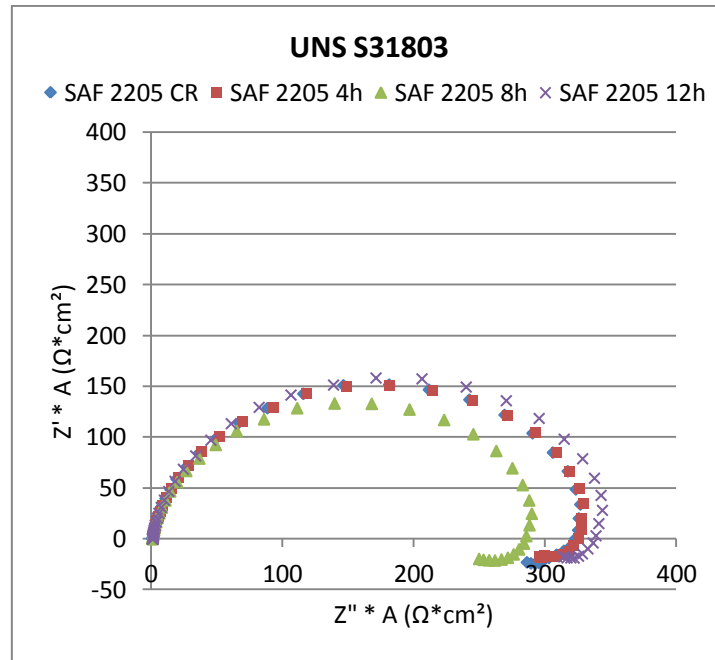


Figura 5.23 - Diagrama de Nyquist variando o tempo de tratamento do material UNS S31803

Como observado, a amostra tratada por 12 horas apresentou o maior diâmetro de arco capacitivo. Uma justificativa para tal efeito pode ser pela redução da área de ferrita, através da decomposição espinodal, a ferrita se difunde em uma fase rica em Fe (α) e outra rica em Cr (α'). A fase alfa linha que é rica em Cr não sofre os efeitos da corrosão, reduzindo a região atacada, e o percentual de Cr da região rica em ferro é suficiente para que não ocorra a redução da resistência à corrosão das áreas empobrecidas em Cr.

A Tabela 5.7 apresenta os resultados obtidos pelas simulações das amostras do material UNS S31803 para as amostras como recebida e para as amostras tratadas por 4, 8 e 12 horas por 475 °C. Avaliando os resultados da tabela, visualizados da Figura 5.24 à Figura 5.29, verifica-se que os valores encontrados para cada parâmetro são próximos para os tempos de tratamento.

Tabela 5.7- Parâmetros obtidos por simulação para as amostras do aço UNS S31803.

UNS S31803	Como Recebido		4 horas		8 horas		12 horas	
	Média	Desv Pad	Média	Desv Pad	Média	Desv Pad	Média	Desv Pad
Rsol (Ωcm^2)	1,33	0,03	1,19	0,07	1,29	0,12	1,21	0,07
CPE Y_0 ($1/(\Omega\text{cm}^2\text{s}^n)$)	5,10E-04	4,12E-05	5,30E-04	6,68E-05	5,53E-04	6,20E-05	5,21E-04	8,05E-05
N	9,27E-01	6,15E-04	9,25E-01	2,75E-03	9,26E-01	1,08E-03	9,27E-01	2,01E-03
$R_{CT}(\Omega\text{cm}^2)$	320	23	354	42	330	43	356	34
Rads(Ωcm^2)	1405	96	1680	280	1455	262	1663	312
Indutância (Hcm ²)	7400	805	11246	3768	8957	2068	9918	1725
$Y_0 \cdot R_{CT}$	1,63E-01	6,81E-03	1,86E-01	7,30E-03	1,81E-01	2,87E-03	1,85E-01	2,91E-02
Rads*L	1,04E+07	1,75E+06	1,95E+07	9,34E+06	1,34E+07	5,58E+06	1,68E+07	5,69E+06
χ^2	0,013	0,005	0,012	0,003	0,013	0,003	0,021	0,010

O valor de Y_0 do aço UNS S31803 aumentou 4% para amostra tratada por 4 horas, para amostra submetida a 8 horas de tratamento houve um aumento de mais 4%, e para de 12 horas reduziu 6% conforme observado na Figura 5.24. A variação nos valores do Y_0 não representam alterações consideráveis para se obter uma conclusão concreta.

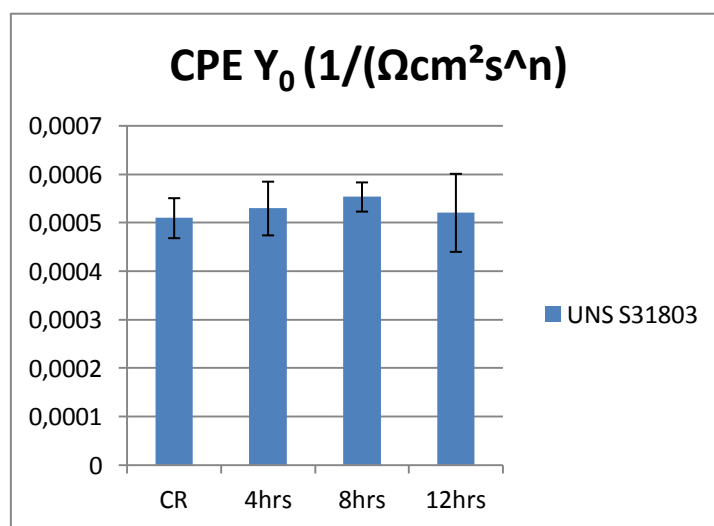


Figura 5.24 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: CPE Y_0 .

O valor do parâmetro R_{CT} aumenta 10% da amostra como recebida para a tratada por 4 horas, reduz 7% para o tratamento de 8 horas, e volta a subir 8% para a amostra tratada por 12 horas. Pode ser observado na Figura 5.25 que o valor do R_{CT} para as

amostra como recebida e tratada por 4 horas, e para as amostras tratadas por 8 e 12 horas são muito próximos.

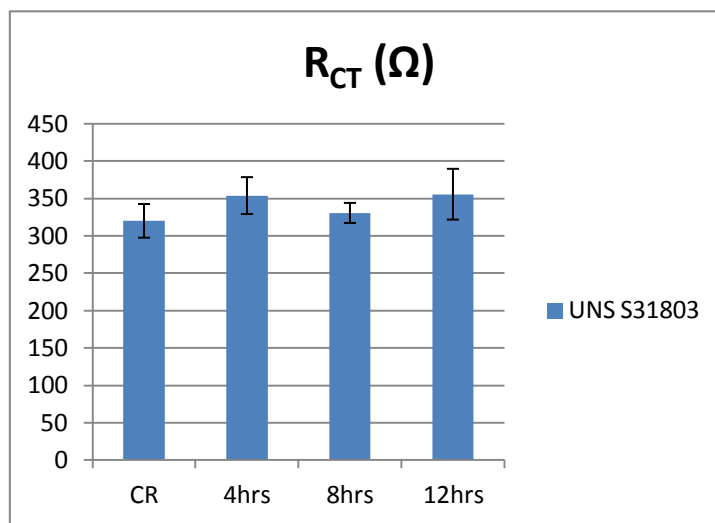


Figura 5.25 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: R_{CT} .

O valor de Rads UNS S31803 sobe 19% para a amostra tratada por 4 horas, reduz 16% para de 8 horas, e volta a subir 15% para a tratada por 12 horas. Os resultados do parâmetro Rads apresentaram a mesma tendência citada anteriormente para o R_{CT} , onde os valores são próximos para as amostras como recebido e tratada por 8 horas, e para as amostras tratadas por 4 e 12 horas.

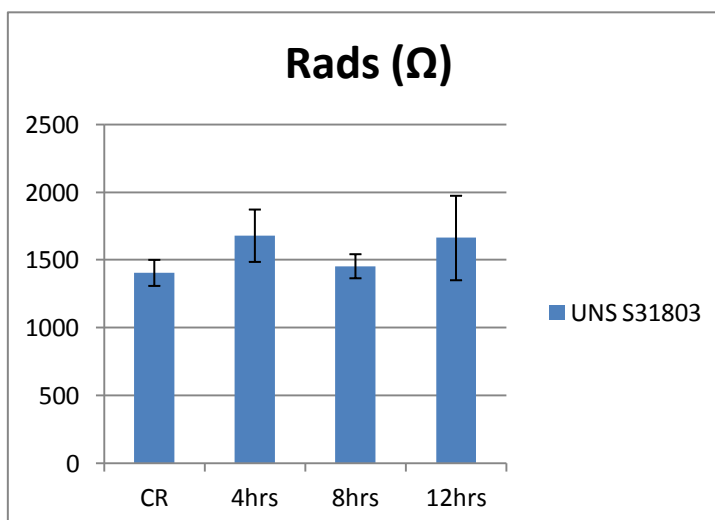


Figura 5.26 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: Rads.

Verificando os valores de L do aço UNS S31803, pode-se observar que o aumenta 51% para a amostra tratada por 4 horas, uma redução de 30% para a amostra tratada por 8 horas, e volta a aumentar 13% para a amostra tratada por 12 horas.

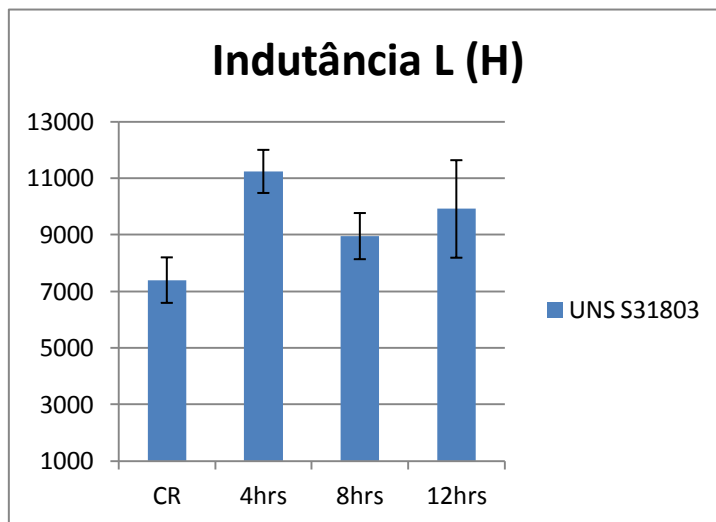


Figura 5.27 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: Indutância.

Pode-se observar ao analisar os resultados dos parâmetros R_{CT} , Rads e L do aço UNS S31803, obtidos pelas simulações, que ambos aumentam de valor da amostra como recebida para a amostra tratada por 4 horas, reduzem para a amostra tratada por 8 horas, e voltam a subir para a amostra tratada por 12 horas. Para o parâmetro Y_0 , a amostra tratada por 8 horas possui o maior entre as tratadas, e para o Rads, R_{CT} e L, a amostra tratada por 8 horas apresenta os menores valores entre as amostras tratadas termicamente. Conforme proposto por Gao e colaboradores (42), a amostra tratada por 8 horas é a amostra que apresenta pior resistência à corrosão localizada dentre as amostras tratadas termicamente. Observa-se também, que a amostra como recebida possui uma resistência à corrosão localizada inferior a da amostra tratada por 8 horas conforme proposto por Gao e colaboradores (42). Os resultados obtidos por simulação não estão de acordo com o proposto pela análise gráfica, realizada através do diagrama de Nyquist.

Devido às pequenas alterações dos resultados de cada material, não foi possível ordena-los de acordo com melhor resistência à corrosão. Fontes e colaboradores (51) não conseguiram resultados conclusivos para análise de EIE no aço UNS S32520 tratado termicamente a 475 °C por tempos entre 0,5 horas e 1032 horas.

Analisando os parâmetros da forma proposta por Arutunow e Darowick (45), pode-se observar que o valor de $Y_0 \cdot R_{CT}$ para o aço UNS S31803 aumenta 14% da amostra como recebida para a tratada por 4 horas, reduz cerca de 3% para a submetida a 8 horas de tratamento e volta a subir cerca de 2% para a amostra de 12 horas.

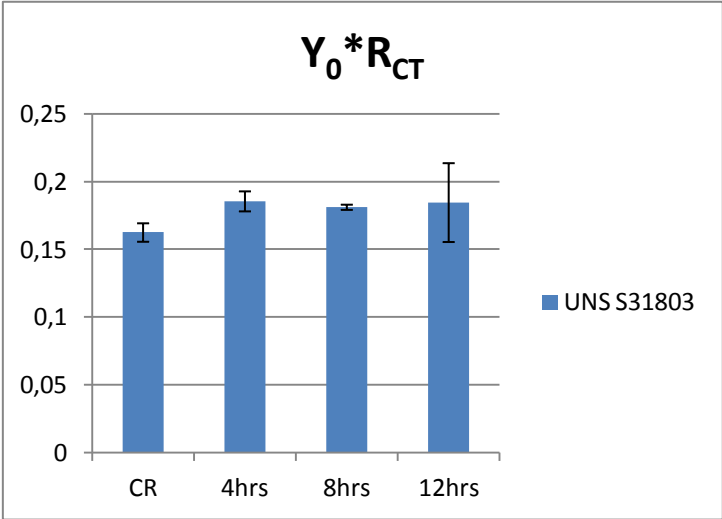


Figura 5.28 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: $Y_0 \cdot R_{CT}$.

Realizando a análise do produto $Rads \cdot L$ do aço UNS S31803, pode-se verificar que o produto aumentou quase 87% da amostra como recebida para a amostra tratada por 4 horas, para a amostra de 8 horas houve uma redução de 60%, e voltou a subir 32% para a amostra tratada por 12 horas.

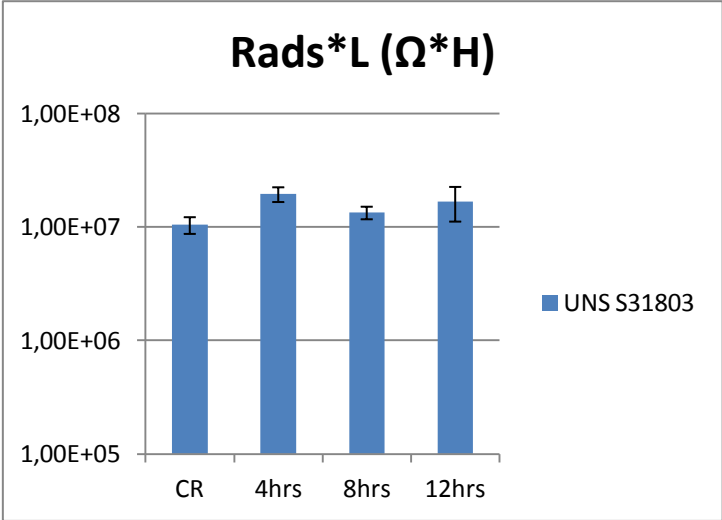


Figura 5.29 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: $Rads \cdot L$.

Através da análise proposta por Arutunow e Darowicki (45), pode-se observar que a amostra tratada por 8 horas do material UNS S31803 continua apresentando a pior resistência à corrosão localizada entre as tratadas termicamente, e a como recebida apresenta a pior dentre as quatro amostras.

Para o material UNS S32750 a amostra tratada por 12 horas apresenta a melhor resistência à corrosão, e por 4 horas a pior.

Apesar de nenhum dos dois materiais apresentarem regiões sensitizadas através do ensaio de *RPE-CD*, através do ensaio de EIE pode ser verificado que para qualquer situação de tratamento estudada, o aço UNS S32750 apresentou uma resistência à corrosão superior à do aço UNS S31803.

5.3.4 UNS S32750

Já para o aço UNS S32750, a amostra com melhor resistência à corrosão continuaria sendo a tratada por 12 horas, entretanto, a pior seria a tratada por 4 horas.

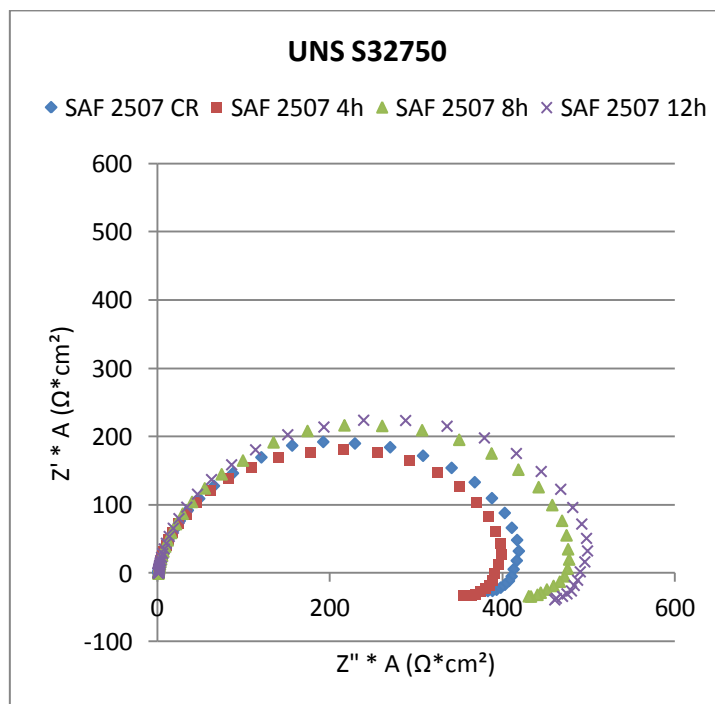


Tabela 5.8 - Parâmetros obtidos por simulação para as amostras do aço UNS S32750.

2507	Como Recebido		4 horas		8 horas		12 horas	
	Média	Desv Pad	Média	Desv Pad	Média	Desv Pad	Média	Desv Pad
Rsol (Ωcm^2)	1,27	0,05	1,32	0,06	1,40	0,14	1,29	0,12
CPE Y0 ($1/(\Omega\text{cm}^2\text{s}^n)$)	4,62E-04	3,99E-05	4,31E-04	4,66E-05	4,29E-04	5,40E-05	4,28E-04	4,18E-05
N	9,27E-01	8,93E-04	9,25E-01	1,23E-03	9,27E-01	1,35E-03	7,93E-01	2,30E-01
R _{CT} (Ωcm^2)	412	49	418	23	472	37	476	39
Rads(Ωcm^2)	2021	350	2006	298	2181	255	2410	81
Indutância (Hcm ²)	16428	1073	16098	3508	19560	1570	24282	2467
Y0*R _{CT}	1,89E-01	7,68E-03	1,80E-01	2,38E-02	2,02E-01	1,15E-02	2,03E-01	1,73E-02
Rads*L	3,34E+07	7,75E+06	3,29E+07	1,21E+07	4,29E+07	8,00E+06	5,86E+07	7,14E+06
χ^2	0,011	0,002	0,013	0,002	0,013	0,002	0,013	0,001

Para o aço UNS S32750, houve uma redução de aproximadamente 7% do Y₀ da amostra como recebida para a tratada por 4 horas, para as amostras tratadas por 8 e 12 horas praticamente não houve alteração do Y₀ em relação à tratada por 4 horas. Indicando que o transporte de íons foi praticamente o mesmo para as amostras tratadas conforme observado na Figura 5.30.

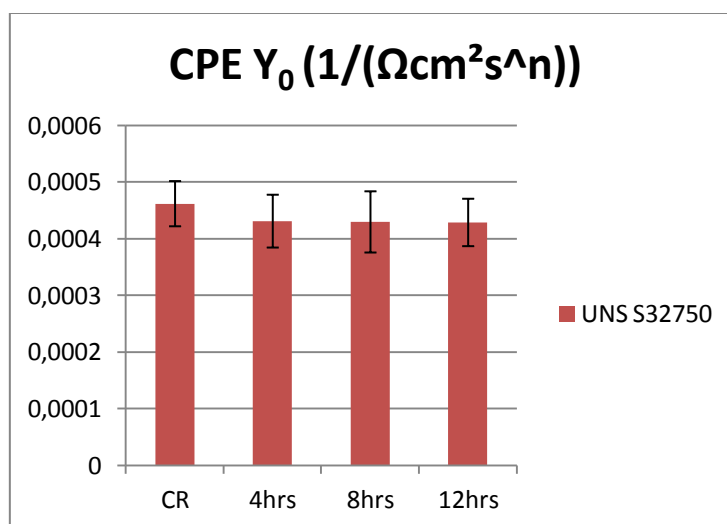


Figura 5.30 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: CPE Y0.

Para o parâmetro de R_{CT}, o valor aumenta um pouco mais que 1% para a amostra tratada por 4 horas, aumenta 13% para a tratada por 8 horas, subindo mais 1% para a tratada por 12 horas. Logo, observa-se que o valor é o mesmo para as amostras tratada

por 4 horas e para a como recebido, e para as amostras tratadas por 8 e 12 horas, conforme exposto na Figura 5.31.

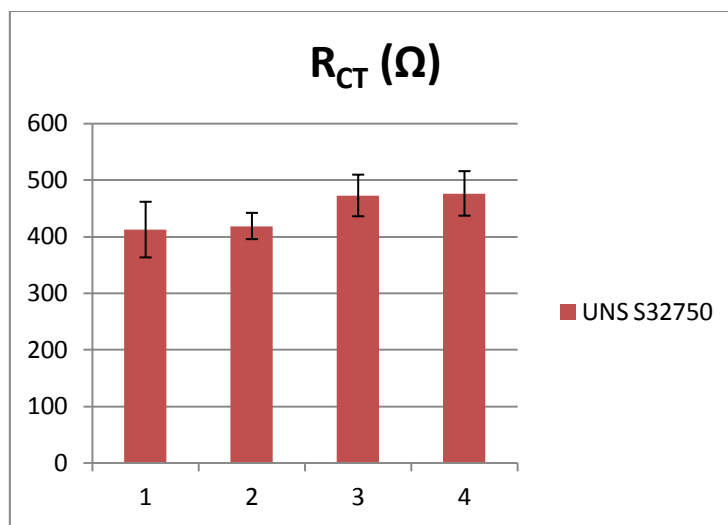


Figura 5.31 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: R_{CT}

Os resultados obtidos para o Rads são os mesmos para as amostras como recebido e tratada por 4 horas, aumenta 8% para a tratada por 8 horas, e continua aumentando 12% para a amostra tratada por 12 horas. A diferença entre os valores pode ser observada na Figura 5.32.

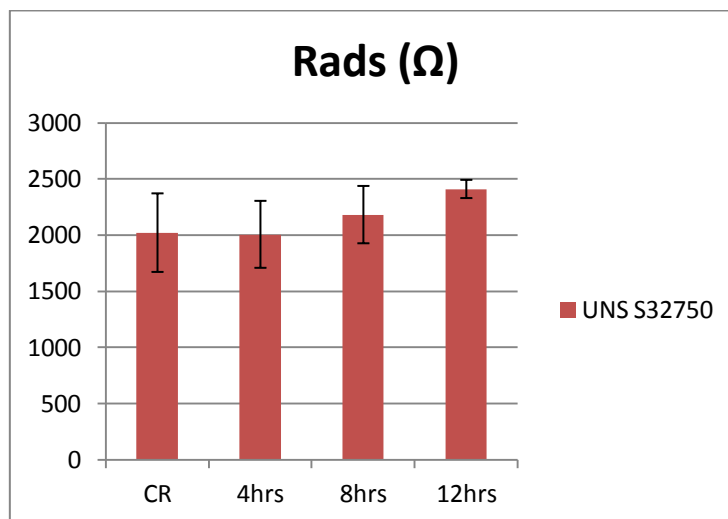


Figura 5.32 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: Rads

O valor de L, não teve mudanças significativas para da amostra como recebida para a mostra tratada por 4 horas do aço UNS S32750 para a amostra tratada por 8 horas,

aumentou 21%, e subiu mais 18% para a amostra tratada por 12 horas. A Figura 5.33 apresenta o gráfico comparativo entre os resultados.

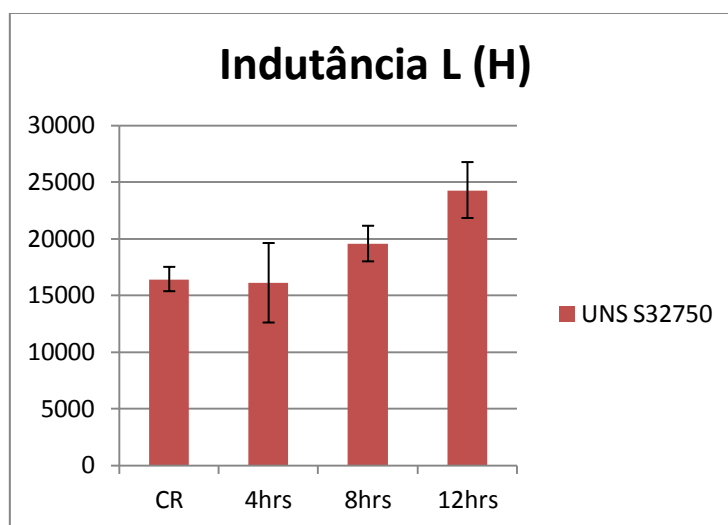


Figura 5.33 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: Indutância (L)

Para o material UNS S32750, as amostras que apresentam relativamente os piores resultados são a como recebido e a tratada por 4 horas, onde obtiveram valores muito próximos para todos os parâmetros. E a amostra submetida a 12 horas de tratamento apresenta a melhor resistência à corrosão localizada. Esses resultados não estão de acordo com o proposto anteriormente na análise gráfica de Nyquist.

Como citado anteriormente para o aço UNS S31803, para o UNS S32750 também não foi possível ordená-los de acordo com melhor resistência à corrosão, devido às pequenas alterações dos resultados de cada material. Fontes e colaboradores (51) não conseguiram resultados conclusivos para análise de EIE no aço UNS S32520 tratado termicamente a 475 °C por tempos entre 0,5 horas e 1032 horas.

Analisando os parâmetros da forma proposta por Arutunow e Darowick (45), o valor de $Y_o \cdot R_{CT}$ reduz quase 5% da amostra como recebida para a tratada por 4 horas, aumenta 11% para a tratada por 8 horas, e sobe mais 1% para a amostra tratada por 12 horas conforme indicado na Figura 5.34.

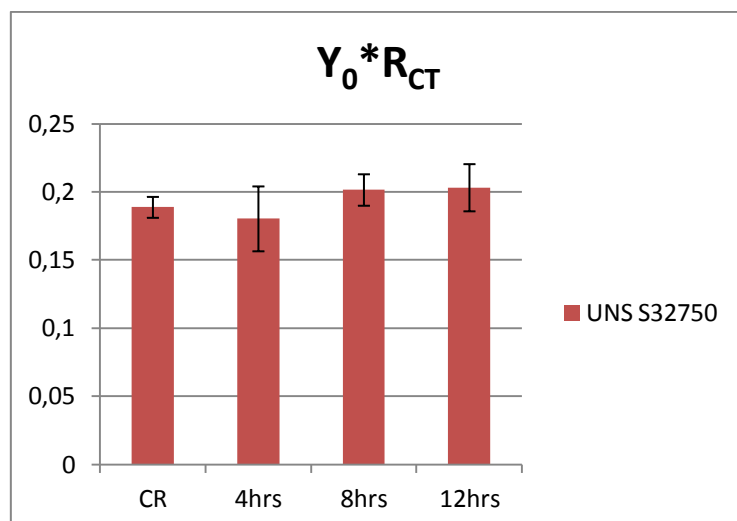


Figura 5.34 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: Rads*L

Realizando a análise do produto Rads*L do aço UNS S32750 apresentado na Figura 5.35, observou-se que houve a redução de 1% para a amostra tratada por 4 horas, o aumento de 29% para a tratada por 8 horas, e um acréscimo de mais 37% para a amostra tratada por 12 horas.

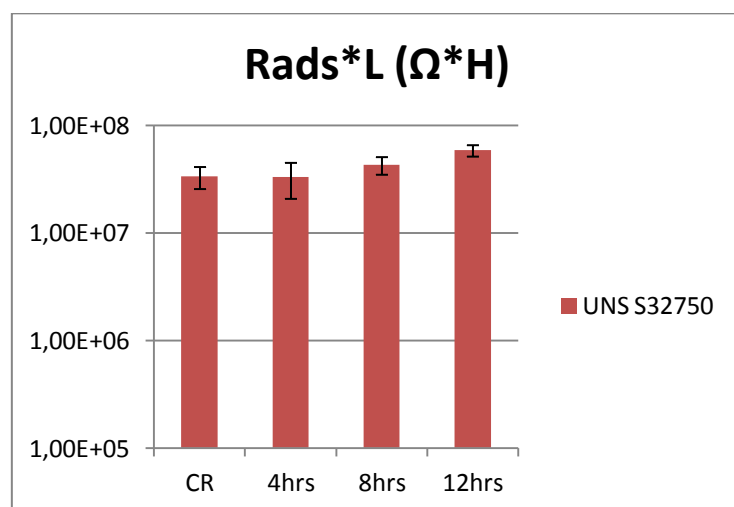


Figura 5.35 – Gráfico comparativo entre os resultados obtidos por simulação: Rads*L

5.3.5 Amostras Tratadas por 8 Horas

Assim como os diagramas de Nyquist e Bode das amostras como recebida, os diagramas das amostras tratadas por 8 horas também apresentaram similaridade em suas curvas, indicando que o processo corrosivo foi o mesmo para todos os materiais.

Pode-se observar na Figura 5.36, através da análise gráfica do diagrama de Nyquist, que o material UNS S32750 se manteve com a melhor resistência à corrosão entre os três materiais, com o maior diâmetro do arco capacitivo, seguido do UNS S31803 e por fim o UNS S32304 com menor diâmetro de arco.

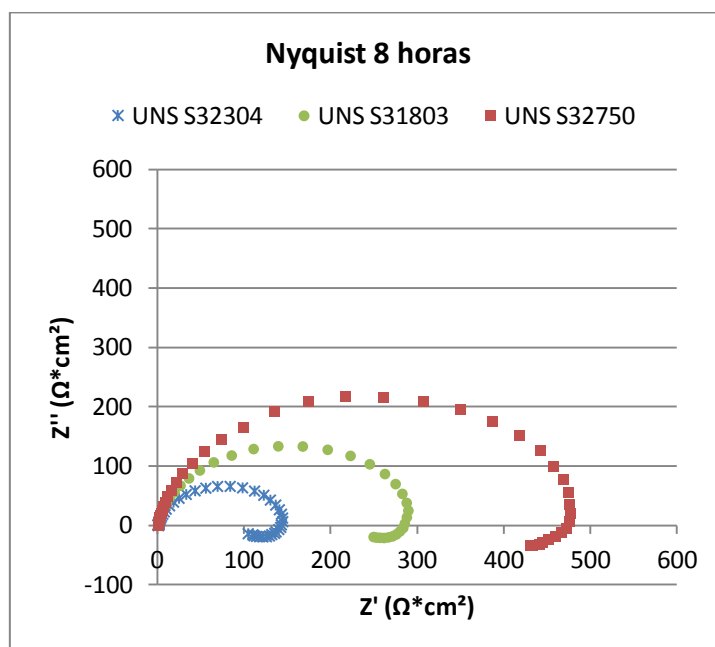


Figura 5.36 – Comparativo dos diagramas de Nyquist para as amostras tratadas por 8 horas.

Para uma segunda análise da resistência à corrosão das amostras tratadas por 8 horas a 475 °C serão utilizados os parâmetros obtidos pelas simulações, disponíveis na Tabela 5.9, juntamente com os resultados obtidos para as amostras como recebida, disponíveis na Tabela 5.5. Estes valores estão em função das áreas do eletrodo de trabalho exposta a solução durante a realização do ensaio eletroquímico, assim como o diagrama de Nyquist da figura anterior.

Tabela 5.9 - Parâmetros obtidos por simulação para as amostras tratadas por 8 horas a 475 °C.

8 horas	UNS S32304		UNS S31803		UNS S32750	
	Média	Desv Pad	Média	Desv Pad	Média	Desv Pad
Rsol (Ωcm^2)	1,28	0,18	1,29	0,12	1,40	0,14
CPE Y_0 ($1/(\Omega\text{cm}^2\text{s}^n)$)	5,40E-04	6,98E-05	5,53E-04	6,20E-05	4,29E-04	5,40E-05
n	9,23E-01	6,24E-04	9,26E-01	1,08E-03	9,27E-01	1,35E-03
$R_{CT}(\Omega\text{cm}^2)$	142	17	330	43	472	37
Rads(Ωcm^2)	315	39	1455	262	2181	255
Indutância(Hcm^2)	1674	213	8957	2068	19560	1570
$Y_0 * R_{CT}$	7,56E-02	1,13E-03	1,81E-01	2,87E-03	2,02E-01	1,15E-02
Rads*L	5,33E+05	1,28E+05	1,34E+07	5,58E+06	4,29E+07	8,00E+06
χ^2	0,067	0,071	0,013	0,003	0,013	0,002

Avaliando os resultados da Tabela 5.5 e da Tabela 5.9, pode-se observar que o crescimento dos valores de R_{CT} , Rads e L em relação ao material UNS S32304, foram mais acentuados para as amostra tratada por 8 horas em comparação com a amostra como recebida.

O valor do Y_0 aumentou 2% para o material UNS S31803, e teve uma queda de 20% para o material UNS S32750, comparado com o UNS S32304, para as amostras tratadas por 8 horas.

Em relação à amostra como recebida, o valor de Y_0 aumentou quase 9% para o material UNS S31803, e reduziu 20% e 7% para os materiais UNS S32304 e UNS S31803 respectivamente, conforme observado na Figura 5.37.

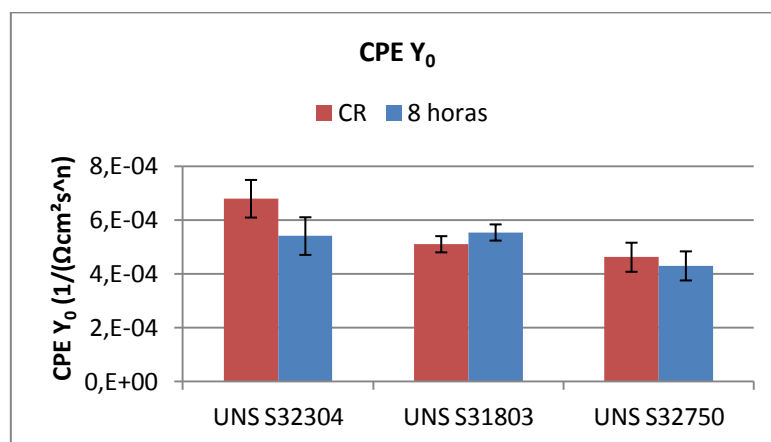


Figura 5.37 – Gráfico comparativo entre as amostras como recebida e tratadas por 8 horas, obtidos por simulação : CPE Y_0 .

O valor de R_{CT} aumentou 134% para o material UNS S31803, e 234% para o material UNS S32750, para as amostras tratadas por 8 horas em relação ao UNS S32304. Esse resultado foi semelhante ao da amostra como recebida.

Pode-se observar na Figura 5.38, que para o material UNS S32304 houve a redução do valor de R_{CT} , da amostra como recebida para a amostra tratada por 8 horas. O valor de R_{CT} do aço UNS S32304 reduziu 4%, já para os outros materiais ocorreu o inverso, o valor da amostra tratada é superior ao da amostra como recebida. O valor de R_{CT} da amostra tratada do aço UNS S31803 é 3% maior que a como recebida, e do UNS S32750, cerca de 15% maior.

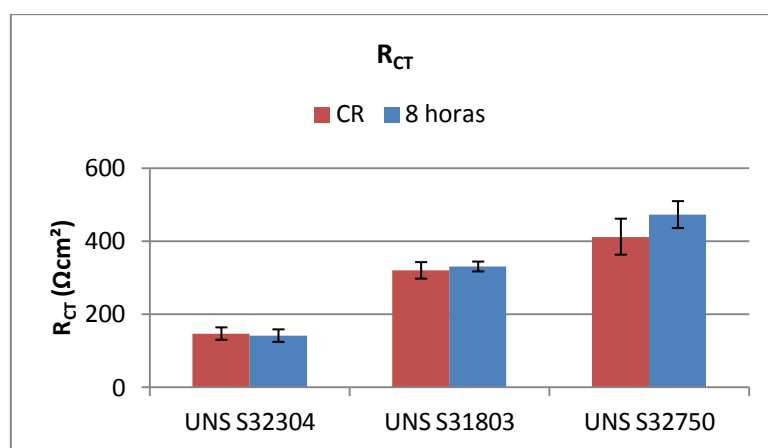


Figura 5.38— Gráfico comparativo entre as amostras como recebida e tratadas por 8 horas, obtidos por simulação : R_{CT} .

Para o parâmetro Rads, o valor aumentou 362% para o material UNS S31803, e 592% para o material UNS S32750, para as amostras tratadas por 8 horas em relação ao UNS S32304. Este também é semelhante aos encontrados para as amostras como recebida.

Através da Figura 5.39 pode-se observar que os resultados são semelhantes ao do parâmetro R_{CT} , onde houve a redução do valor de Rads para o material UNS S32304, e o inverso para o material UNS S31803 e UNS S32750. A redução foi de 12%, enquanto para os outros materiais o acréscimo foi de 4 e 8% respectivamente.

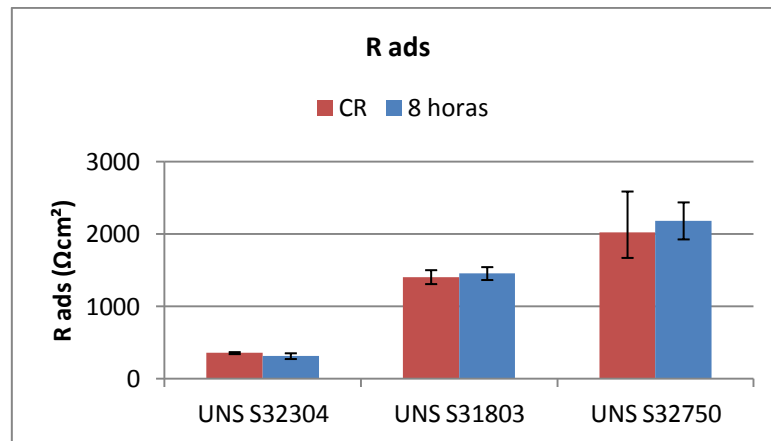


Figura 5.39 – Gráfico comparativo entre as amostras como recebida e tratadas por 8 horas, obtidos por simulação : Rads.

O valor de indutância do material UNS S31803 aumentou 435% em relação ao UNS S32304, já o L do UNS S32750 foi mais de 10 vezes maior.

Em relação às amostras como recebida, a mesma tendência observada no R_{CT} e no Rads foi observada para a indutância, como ilustrado na Figura 5.40. Houve uma redução do L para o material UNS S32304, e para os materiais UNS S31803 e UNS S32750 o valor da indutância foi superior ao da amostra como recebida. A redução foi de 7%, enquanto os materiais UNS S31803 e UNS S32750 o aumento foi de 21 e 19% respectivamente.

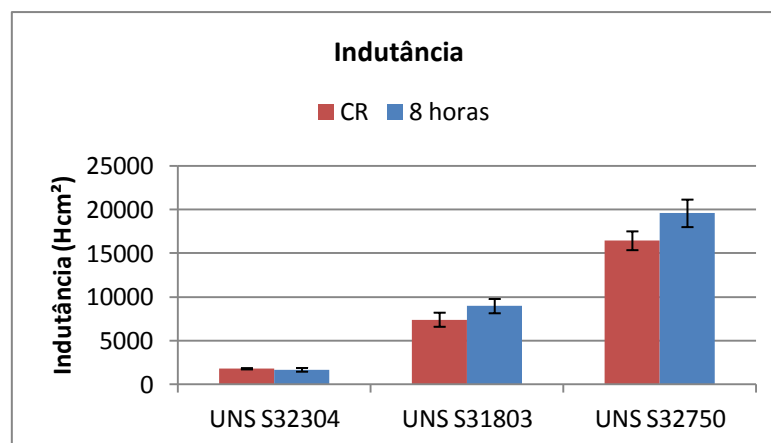


Figura 5.40– Gráfico comparativo entre as amostras como recebida e tratadas por 8 horas, obtidos por simulação : Indutância.

Pode ser observado nas análises anteriores que somente o material UNS S32304 apresentou uma redução na resistência à corrosão da amostra como recebida para a amostra tratada por 8 horas, essa redução foi observada anteriormente nos ensaios de RPE-CD. Já para o material UNS S31803 e UNS S32750, houve um aumento na

resistência à corrosão da amostra tratada por 8 horas. Esse aumento pode ser resultado da redução do volume de ferrita, através da precipitação da fase alfa linha por decomposição espinodal.

Analisando o produto de $Y_0 \cdot R_{CT}$ e $R_{ads} \cdot L$ conforme proposto por Arotunow e Darowicki (45), verifica-se que os valores reduzem da amostra como recebida, para a amostra tratada por 8 horas para o UNS S32304, e aumenta para os materiais UNS S31803 e UNS S32750.

O valor de $Y_0 \cdot R_{CT}$ reduz 25% da amostra como recebida para a amostra tratada por 8 horas, enquanto aumenta 11 e 7% para as amostras do aço UNS S31803 e UNS S32750 respectivamente. A Figura 5.41 apresenta o gráfico comparativo entre os resultados.

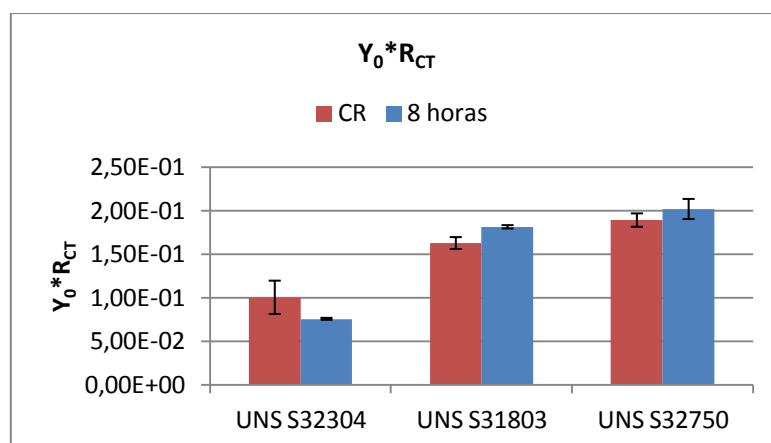


Figura 5.41– Gráfico comparativo entre as amostras como recebida e tratadas por 8 horas, obtidos por simulação : $Y_0 \cdot R_{CT}$

A Figura 5.42 apresenta graficamente os resultados obtidos. Os valores do $R_{ads} \cdot L$ das amostras do material UNS S31803 e SAF2507 aumentaram 28% da amostra como recebida para a amostra tratada por 8 horas, a redução do material UNS S32304 foi de 17%.

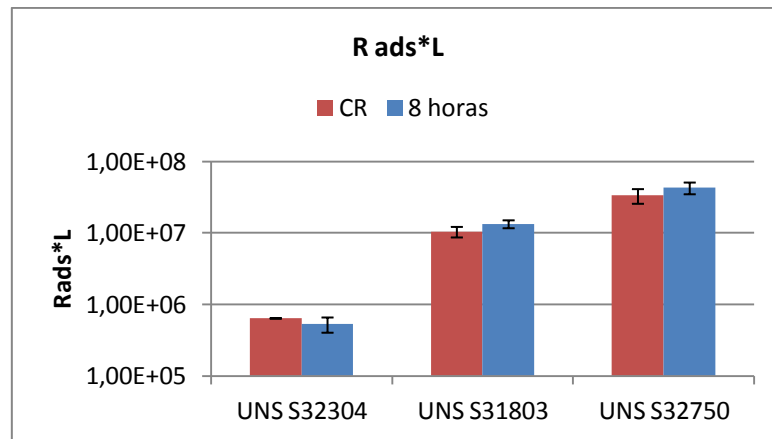


Figura 5.42– Gráfico comparativo entre as amostras como recebida e tratadas por 8 horas, obtidos por simulação : Rads*L

De acordo com o proposto por Arotunow e Darowicki (45), o único caso onde há a reduções na constante de tempo da relação de transferência de carga e na constante de tempo do processo de adsorção do intermediário é no aço UNS S32304.

6 CONCLUSÃO

Utilizando o modelo proposto para este estudo, os resultados obtidos por simulação, foram sensíveis para verificar a resistência à corrosão, quando utilizados aços com diferentes composições químicas, pois todos os parâmetros eletroquímicos analisados apresentaram sensibilidade com a mudança de material ensaiado, tanto para o material como recebido (solubilizado e resfriado em fábrica), quanto para o material tratado termicamente a 475 °C.

A presença de regiões sensitizadas foi verificada somente nos ensaios de RPE-CD das amostras tratadas por 8 horas a 475 °C do aço UNS S32304.

A presença de regiões sensitizadas no material UNS S32304 também pode ser observada através da análise das simulações obtidas por EIE, utilizando o modelo proposto pela literatura. Através da redução dos valores dos parâmetros R_{ads} , R_{CT} , L , $Y_0 \cdot R_{CT}$ e $R_{ads} \cdot L$ do material como recebido para o tratado termicamente, e através da redução do diâmetro do arco capacitivo para a análise gráfica do diagrama de Nyquist.

Através dos ensaios de *RPE-CD* foi possível observar a redução da densidade de corrente de ativação para formação da camada passiva, após o tratamento térmico realizado. Indicando que houve uma redução da qualidade da camada passiva.

A possível precipitação da fase deletéria alfa linha pode ser detectada através de ensaio de microdureza.

A análise de EIE para curtos tempos de envelhecimento à temperatura de 475 °C não foi sensível o suficiente para detectar as alterações microestruturais do material estudado, exceto quando ocorre sensitização do material.

Segundo os resultados obtidos pelos ensaios de EIE, a precipitação da fase alfa linha, na maioria dos casos, foi benéfica para a resistência à corrosão da liga, devido à redução do volume de ferrita, causada pela decomposição espinodal. A única amostra que apresentou redução da resistência à corrosão através do ensaio de EIE foi a amostra do material UNS S32304 tratada por 8 horas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar microscopia eletrônica de transmissão para verificar e quantificar a formação da fase alfa linha (α').
- Realizar tratamentos térmicos mais prolongados a 475 °C e verificar os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica, RPE-CD e microdureza, de acordo com o que foi feito neste trabalho.
- Modelar um circuito eletroquímico equivalente paralelo a fim de verificar e analisar as regiões de fase alfa linha (α'), juntamente com as regiões ricas em Fe (α_{Fe}). Considerando que este trabalho verificou somente as regiões ricas em Fe (α_{Fe}).
- Realizar ensaios de RPE-CD para as amostras do aço UNS S32304 com a solução utilizada no UNS S31803 e UNS S32750.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **TAVARES S. S. M., LOUREIRO A., PARDAL J. M., MONTENEGRO T. R. and DA COSTA V. C.** *Influence of heat treatments at 475 and 400 8C on the pitting corrosion resistance and sensitization of UNS S32750 and UNS S32760 superduplex stainless steels.* s.l. : Materials and Corrosion, 2012. Vol. 63.
2. **VALENTIM, B. L.** *Estudo da influência do tempo de tratamento térmico a 475°C nas propriedades mecânicas do aço UNS S32750. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal do Espírito Santo.* Vitória : s.n., 2013.
3. **SEDRIKS, J. A.** *Corrosions of stainless steels.* New york : John Wiley & Sons, 1996. Vol. 2ª ed.
4. **KARLSSON, L.** *Aços Inoxidáveis Passado, Presente e Futuro.* Contagem/MG : s.n., 2005.
5. **PADILHA, A. F., PLAUT, R. L. e RIOS, P. R.** *Stainless steel heat treatment. IN: TOTTEN, G. E. steel heat treatment HandBook.* Boca Raton, USA : USA:Taylor & Francis, 2007. pp. 695-739.
6. **CALLISTER, W.D.** *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.* 5ª Edição. São Paulo : LTC, 2002.
7. **EVANGELISTA, E., et al.** *Hot Workability of 2304 and 2205 Duplex Stainless Steels.* s.l. : Canadian Metallurgical Quarterly, 2004.
8. **INTERNATIONAL, HANDBOOK ASM.** *Metallography and microstructures.* Ohio EUA : ASM international, 2004. p. 1184.
9. **HANDBOOK, ASM.** *Alloy Phase Diagrams. ASM International.* 1992. Vol. 3. ISBN 0-87170-381-5.
10. **MATERIALS, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND. ASTM - A890/A890M-91.** *Standard practice for castings, iron-chromium-nickel-molybdenum corrosion resistant duplex (austenitic/ferritic) for general application. . V.01.02. Ferr.* Easton : Annual Book of ASTM Standards. Easton., 1999. pp. 556-569. Vol. 01.
11. **CVIJOVIC, Z. e RADENKOVIC, G.** *Microstructure and pitting corrosion resistance of annealed duplex stainless steel.* s.l. : Corrosion Science, 2006. p. 48.

12. **GUNN, R.N.** *Duplex Stainless steels. Microstructure, properties and applications.* Cambridge – England : Abington Publishing, 2003.
13. **MATERIALS, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND.** *Standards Specification for Seamless and welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Tubing for General Service.* 2008.
14. **WASHKO, S. D. e AGGEN, G.** *Wrought stainless steels. In: ASM handbook properties and selection: irons, steels, and high performance alloys. s.l. : ASM International, 1998. Vol. 1.*
15. **LIPPOLD, JOHN C.** *Welding metallurgy and weldability of stainless steels.* Hoboken, New Jersey : John C. Lippold, Damian J. Kotecki. John Wiley & Sons, 2005. Inc.
16. **COSTA E SILVA, A. L. V. e MEI, P. R.** *Aços e Ligas Especiais.* São Paulo : Blucher, 2010.
17. **SMUK, O.** *Microstructure and properties of modern P/M super duplex stainless steels. Tese de doutorado, Royal Institute of technology. Stockholm-Sweden : s.n., 2004.*
18. **NILSSON, J. O.** *Super Duplex Stainless Steels. Materials Science and Technology.* 1992.
19. **SOUZA, J.A.** *Avaliação da fragilização a 400 e 475°C do aço inoxidável ferrítico AISI 444 utilizado em torres de destilação de petróleo. (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Ceará. 2004.*
20. **SHARIQ, A., HATTESTRAND, M., NILSSON, J.O., GREGORI, A.** *Direct observation on quantification of nanoscale spinodal decomposition in super duplex stainless steel weld metals. Journal of nanoscience and nanotechnology 2009. pp. 3657-3664. Vol. 9.*
21. **GROBNER, P.J.** *The 885°F (475)°C Embrittlement of Ferritic Stainless Steels. Metallurgical Transactions. 1973. pp. 251-260. Vol. 4.*
22. **MÉLO, E. B.** *Corrosão por pite em solução 0,6M de cloreto de sódio do aço UNS S31803 em função do tempo de envelhecimento entre 300°C E 650°C. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro Universitário – Fundação Educacional Inaciana Padre Saboia de Medeiros. São Bernardo do Campo : s.n., 2009.*

23. **NOVIKOV, I.** *Teoria dos tratamentos térmicos dos metais*. Rio de Janeiro – Brasil : UFRJ Editora, 1994. p. 550.
24. **PARDAL, J.M.** *Efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, magnéticas e na resistência à corrosão de aços inoxidáveis superduplex*. Tese (Doutorado em engenharia mecânica) – Universidade Federal Fluminense. Niterói : s.n., 2009.
25. **T. de Nys, P. M. Gielen.** *Spinodal Decomposition in the Fe-Cr System*. Lovaina : s.n., 1971.
26. **GENTIL, V.** Rio de Janeiro : LTC, 2011.
27. **FRENKEL, G.S.** *Pittign Corrosion of Metals*. Columbus, Ohio USA : Editora Eletrochemical Society, Junho 1998. Vol. 145.
28. **ČIHAL, V. et al.** *Applications of electrochemical polarization reactivation method: EPR test*. Praga : s.n., 2007.
29. **WOLYNEC, S.** *Tecnicas Eletroquimicas em Corrosao*. São Paulo : Edusp, 2003. Vol. 49.
30. **SILVA, L. M.** *Introducao a analise de sistemas eletroquimicos no dominio da frequencia*. UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI. 2013.
31. **BUENO, P. R. et al.** *Nanostructured Li Ion Insertion Electrodes. 2. Tin Dioxide Nanocrystalline Layers and Discussion on “Nanoscale Effect”*. Agosto 2003. pp. 8878–8883.
32. **BARD, A. J. e FAULKNER, L. R.** *Eletrochemical Methods-fundamentals and applications*. s.l. : John Wiley e Sons, 1980.
33. **MANSFELD, F.** *Eletrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigating Methods of Corrosion Protection*. s.l. : Eletrochemical Acta, 1990. pp. 1533-1544. Vol. 35.
34. **LASIA, A.** *Applications of the Eletrochemical Impedance Spectroscopy to hydrogen adsorption, Evolution and Absorption into Metals*. New York : s.n., 2002. pp. 1 - 42. Vol. 35.

35. **MACDONALD, J. R. e BARSOUKOV, E.** *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2005.
36. **SANTOS, A. R.** *Análise por impedância eletroquímica "on-line" de conjuntos eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica*. São Paulo : s.n., ipen 2007.
37. **TAYLOR, S.R e GILEADI, E.** *Physical Interpretation of the Warburg impedance*. 1995.
38. **MACDONALD, J. R.** *Impedance Spectroscopy emphasizing solid materials and Systems*. New York : s.n., 1987.
39. **MILAGRE, M. X.** *Perfis de tensão residual do aço DUPLEX UNS 32304 submetido à processos de soldagem TIG e diferentes condições de tratamento térmico de tempera. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal do Espírito Santo*. Vitória : s.n., Maio de 2015.
40. **SILVA, C. H. P.** *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*. Vitória : s.n., 2014.
41. **CHAVES, R. et al.** *Evaluation of selective corrosion in UNS S31803 duplex stainless*. Cocoa Beach : Electrochimica Acta, 2006. pp. 1842–1846. Vol. 51.
42. **GAO, J. et al.** *Investigation of selective corrosion resistance of aged lean duplex stainless steel 2101 by non-destructive electrochemical techniques*. Shanghai : Electrochimica Acta, Maio, 2009. Vol. 54. ISSN 5830–5835.
43. **HELKER, P. V. T.** *Efeito da temperatura de tratamento térmico na corrosão localizada do aço inoxidável duplex UNS S31803 avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal do Espírito Santo*. Vitória : s.n., 2015.
44. **FARIA, E.S.** *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 de Mestrado) Universidade Federal do Espírito Santo*.

45. **ARUTUNOW, A. e DAROWICKI, K.** *DEIS assessment of AISI 304 stainless steel dissolution process in conditions of intergranular corrosion.* s.l. : Electrochimica Acta, Maio 2008. pp. 4387-4395. Vol. 53. ISSN 0013-4686.
46. **LOPEZ, N. et al.** *Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels.* *Materials Science and Engineering*:. 1997. pp. 123 - 128. Vol. 229.
47. **MERLO, P. P.** *Correlação entre a resistência à corrosão e as tensões residuais de um aço inoxidável lean duplex UNS S32304 submetido à processo de soldagem TIG e diferentes condições de tratamentos térmicos e resfriamento.* (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal. Vitória : s.n., 2016.
48. **MOREIRA, F. L., BARROS A. P., MACÊDO M. C. S., TAVARES S. S. M., MONFARDINI W.A.** *Influência do envelhecimento a 475°C por curtos períodos de tempo nas propriedades mecânicas e de corrosão do aço UNS S32750.* Fortaleza CE : s.n., INTERCORR 2014.
49. **WASSERMAN, F. G. ET al.** *Effects of low temperature aging on the mechanical properties and corrosion resistance of duplex and lean duplex stainless steels UNS S32205 and UNS S32304.* Ouro Preto, Minas Gerais : R. Esc, 2013. pp. 193-200.
50. **DIETER, G. E.** *Metalurgia Mecânica.* Rio de Janeiro : Guanabara Dois.
51. **FONTES, T.F, et al.** *Corrosion Versus Mechanical Tests for Indirect Detection of Alpha Prime Phase in UNS S32520 Super Duplex Stainless Steel.* pp. 045004-1 -045004-7.
52. **PARDAL, J. M., et al.** *Influência da Deformação Plástica a Frio na Dureza e na Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Superduplex Envelhecidos a 475 °C.* *Rev. Virtual Quim* 2015. pp. 1854-1865. Vol. 7.
53. **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.* Maio 2015. pp. 327-341. Vol. 94. ISSN 0010-938X.
54. **HARRINGTON, D. A. e DRIESSCHE, P. V. D.** *Mechanism and Equivalent Circuits in Electrochemical Impedance Spectroscopy.* s.l. : Electrochimica Acta, 2011. pp. 8005–8013. Vol. 56.