

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

PAULO VICTOR TOSO HELKER

**EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NA
CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS
S31803 AVALIADO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA
ELETROQUÍMICA**

VITÓRIA - ES

2015

PAULO VICTOR TOSO HELKER

**EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NA
CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS
S31803 AVALIADO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA
ELETROQUÍMICA**

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

Área de apresentação: Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo

VITÓRIA - ES

2015

HELKER, Paulo Victor Toso

**EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NA
CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803
AVALIADO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

/ Paulo Victor Toso Helker – 2015.

75 f.: il

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo

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

1. Aço Inoxidável Duplex UNS S31803. 2. Fases Deletérias. 3. Tratamento térmico em diferentes temperaturas. 4. DL-EPR. 5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. I. HELKER, Paulo Victor Toso. II. Universidade Federal Do Espírito Santo, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação Engenharia Mecânica. III **EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NA CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803 AVALIADO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

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

**EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NA
CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS
S31803 AVALIADO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA
ELETROQUÍMICA**

PAULO VICTOR TOSO HELKER

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

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

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

Vitória-ES, 18 de Setembro de 2015.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que sempre foi a força maior em minha vida, me conduzindo por todos os momentos de dificuldade.

Agradeço a toda minha família, por todo o apoio, carinho e amor. Em especial, agradeço aos meus pais Mauro e Teresa, que nunca mediram esforços para me oferecer o que há de melhor.

Agradeço a minha companheira Bruna pela compreensão, amor e paciência.

Agradeço ao professor Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo pela orientação, oportunidade oferecida e por todo o conhecimento transmitido.

Agradeço aos colegas de pós graduação e aos demais professores e funcionários do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo.

Agradeço a equipe do Laboratório TRICORRMAT.

Agradeço a CAPES e ao programa **PRH-29 da Petrobras** , pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foram avaliados comparativamente os resultados obtidos através das técnicas de DL-EPR e de espectroscopia de impedância eletroquímica, em termos do comportamento a susceptibilidade à corrosão localizada do aço inoxidável duplex UNS S31803. Também se buscou a relação entre os tratamentos térmicos, microestruturas e sensitização.

Para isto amostras foram tratadas termicamente nas temperaturas 645°C, 820°C, e 960°C durante 12 horas além da amostra na condição “como recebida”. Estes tratamentos provocaram a precipitação da fase sigma.

Foram realizados ensaios de DL-EPR em uma solução 2M H₂SO₄ + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl, a fim de quantificar o nível de sensitização após os tratamentos térmicos, e ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica na mesma solução, porem no potencial de circuito aberto (OCP) e no potencial de +350 mV_{sce} onde as amostras se encontram passivas, afim de verificar se os resultados eram consistentes com os obtidos por DL-EPR.

As amostras sofreram uma considerável mudança na proporção de ferrita-austenita devido ao tratamento térmico. Assim, os resultados de EIE foram avaliados de maneira a considerar que as áreas efetivamente atacadas sofreram grande variação, e por esta razão necessitam ser devidamente compensadas antes da avaliação dos resultados. Para isto, duas propostas de correção da área foram sugeridas, sendo uma relacionada com a fração volumétrica de sigma e outra com a variação da fração volumétrica de ferrita.

Palavras-chave: aço inoxidável duplex UNS S31803. Fases deletérias. Tratamento térmico. DL-EPR. EIS.

ABSTRACT

This study evaluated the comparative results obtained from the DL-EPR techniques and electrochemical impedance spectroscopy, in terms of behavior susceptibility to localized corrosion of UNS S31803 duplex stainless steel. Also sought the relationship between the heat treatment, microstructure and sensitization.

For these samples were heat treated at the temperatures 645 ° C, 820 ° C and 960 ° C for 12 hours besides the sample under the condition "as received". These treatments resulted in the precipitation of sigma phase.

DL-EPR tests were conducted in a 2 M H₂SO₄ solution + 0.5M NaCl + 0.01 M KSCN in order to quantify the degree of sensitization after heat treatment, and testing electrochemical impedance spectroscopy in the same solution, however the open circuit potential (OCP) and the potential of +350 mV_{sce} where the samples are passive, in order to verify that the results were consistent with those obtained with DL-EPR.

The samples suffered a considerable change in the proportion of ferrite-austenite due to heat treatment. Thus, the EIS results were evaluated with caution, in order to consider that effectively attacked areas experienced great variation, which should be appropriately compensated before evaluating the results.

Keywords: Duplex Stainless Steel UNS S31803. Deleterious phases. Heat treatment. DL-EPR. EIS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Fotomicrografia do aço inoxidável UNS S 32205	14
Figura 2.2: Diagrama TTT esquemático, mostrando as fases presentes em AIDs.....	18
Figura 2.3: Curva de transformação isotérmica de precipitação em DIN – W.Nr. 1.4462 (2205 / UNS S31803) após solubilização a 1050°C	18
Figura 2.4: Variação da tenacidade com o percentual de fase sigma.....	20
Figura 2.5: Diagrama esquemático mostrando a formação de fase sigma em um AID por decomposição eutetóide da fase ferrita.....	21
Figura 2.6: Representação esquemática da precipitação da fase χ em aço inoxidável duplex	22
Figura 2.7: Variação do grau de sensitização com o tempo de tratamento a 800°C	25
Figura 2.8: Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) para o aço inoxidável do tipo AISI 304 sensitizado	27
Figura 2.9: Arranjo experimental típico para medida de impedância em sistemas eletroquímicos.	28
Figura 2.10: Diagramas de Bode, módulo e fase.	30
Figura 2.11: 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 ($-Z_{imag}$)	31
Figura 2.12: Representação típica dos elementos com seus respectivos valores de impedância....	32
Figura 2.13: Estrutura da dupla camada elétrica.....	34
Figura 2.14: Representação de Nyquist de um processo com impedância de Warburg.....	36
Figura 3.1: Potenciostato PGSTAT 302N Autolab, célula eletroquímica e computador.	40
Figura 3.2: Porta eletrodo	40
Figura 3.3: Politriz utilizada.....	41
Figura 4.1: Curvas do ensaio DL-EPR do aço UNS S31803 submetido a 12 horas de tratamento térmico a) CR; b) F3 (960°C); c) C3 (645°C); d) D3 (820°C).....	44
Figura 4.2: DL -EPR curva de ativação amostra D3	45
Figura 4.3: Modelos de circuito eletroquímico equivalente: amostra no OCP (a), amostras passivas (b) e (c).	45
Figura 4.4: Diagramas de Nyquist e os diagramas de Bode para amostra conduzidas no OCP a) CR; b) F3 (960°C); c) C3 (645°C); d) D3 (820°C)	47
Figura 4.5: Comparação dos diagramas de Nyquist a, b, c, d para as amostras conduzidas no OCP.	48
Figura 4.6: Parâmetros de simulação para amostras conduzidas no OCP.....	50
Figura 4.7: Diagramas de Nyquist e os diagramas de Bode para amostra conduzidas no potencial de passivação a) CR; b) F3 (960°C); c) C3 (645°C); d) D3 (820°C).....	53
Figura 4.8: Comparação dos diagramas de Nyquist para as amostras passivadas.	55
Figura 4.9: Parâmetros de simulação dos dados experimentais obtidos para as amostras ensaiadas no potencial de passivação	57
Figura 4.10: Parâmetros de simulação obtidos para amostras ensaiadas no OCP após correção da área pela fração volumétrica de fase sigma	60
Figura 4.11: Comparação dos diagramas de Nyquist para as amostras ensaiadas no OCP corrigidos pela fração volumétrica de fase sigma	62
Figura 4.12: Parâmetros de simulação para os dados experimentais obtidos para amostras ensaiadas no OCP após correção da área por fração relativa de ferrita.	63
Figura 4.13: Comparação dos resultados da representação dos diagramas de Nyquist obtidos para as amostras ensaiadas no OCP corrigidos por fração relativa de ferrita.....	65

Figura 4.14: Comparação entre Rct não corrigido a) Rct corrigido b) e Rfilm c) 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1: Propriedades mecânicas dos aços duplex	15
Tabela 2-2: Principais graus aços inoxidáveis duplex comerciais	16
Tabela 2-3: Fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex e super duplex	19
Tabela 2.4: Correlação entre processos físicos e os elementos de circuito elétrico.....	32
Tabela 3-1: Composição do aço inoxidável DUPLEX 2205.....	38
Tabela 3-2: Tratamentos térmicos de envelhecimento realizados entre 645 e 960°C.....	39
Tabela 4-1: Fração volumétrica das fases identificadas por difração de raios-X e quantificadas por análise Rietveld.	42
Tabela 4-2: Resultados do ensaio de DL-EPR.....	43
Tabela 4-3: Parâmetros obtidos para amostra conduzidas no OCP Circuito a) R(QR[RL])	49
Tabela 4-4: Indicador de qualidade da simulação.....	50
Tabela 4-5: Parâmetros obtidos para amostra conduzidas em + 350 mV _{SCE} circuito b) R(QR)(QR)...	56
Tabela 4-6: Parâmetros obtidos para amostra conduzidas em + 350 mV _{SCE} circuito c) (Q[RW])	56
Tabela 4-7: Indicador de qualidade da simulação para amostra conduzidas em +350mV _{SCE}	56
Tabela 4-8: Parâmetros obtidos para amostras ensaiadas no OCP após correção da área por fração volumétrica de sigma.	60
Tabela 4-9: Parâmetros obtidos para amostras ensaiadas no OCP após correção da área por fração relativa de ferrita.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS

AID	Aço Inoxidável Duplex
DOS	<i>degree of sensitization</i> (Grau de sensitização)
C	Carbono
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DL-EPR	<i>Double-Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation</i> (Reativação Potenciodinâmica Eletroquímica de Ciclo Duplo)
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
Mo	Molibdênio
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
Ni	Níquel
OCP	<i>Open Circuit Potential</i> (Potencial de Circuito Aberto)
P	Fósforo
PRE	Resistência à Corrosão por pite
S	Enxofre
Si	Silício
SL-EPR	Reativação Potenciodinâmica Eletroquímica de Ciclo Simples (<i>Single-Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation</i>)
UNS	<i>Unified Numbering System</i>
α	Ferrita
α'	Fase Alfa linha
γ	Austenita
γ_2	Austenita Secundária
σ	Fase Sigma
Ω	Ohm
χ	Fase Chi

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1	Aços inoxidáveis	13
2.2	Aços inoxidáveis duplex	14
2.2.1	Generalidades do aço inoxidável duplex (AID)	14
2.2.2	Tratamentos térmicos em aços inoxidáveis duplex	17
2.2.3	Precipitação de fases intermetálicas.....	19
2.3	EFEITO DAS FASES PRECIPITADAS SOBRE A CORROSÃO	24
2.4	CORROSÃO INTERGRANULAR	24
2.5	REATIVAÇÃO POTENCIOCINÉTICA ELETROQUÍMICA (EPR)	25
2.5.1	DL-EPR	26
2.6	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)	27
2.6.1	Definição de impedância.....	28
2.6.2	Representações gráficas.....	30
2.6.3	Análise dos resultados.....	31
2.6.4	Transformadas kramers-kronig (k-k).....	37
2.6.5	Aplicações da espectroscopia de impedância eletroquímica	37
3.	METODOLOGIA E DESENVOLVIMENTO.....	38
3.1	Material Estudado.....	38
3.2	Ensaio eletroquímico	39
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1	DL-EPR	42
4.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	45
4.2.1	Ensaio conduzido no OCP.....	46
4.2.2	Ensaio conduzido no potencial de passivação	52
4.2.3	Ajustes do modelo.....	59
5.	CONCLUSÃO	67
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
7.	ANEXO	69
8.	BIBLIOGRAFIA	70

1. INTRODUÇÃO

Em diversos setores como, por exemplo, nas indústrias química, petroquímica e nuclear, a aplicação de materiais com boa resistência à corrosão, aliada a tenacidade e elevada resistência mecânica é fundamental. Neste cenário, os aços inoxidáveis duplex (AID's) surgem como uma importante classe de materiais que atendem a estes requisitos (MICHALSKA, 2006).

Os aços inoxidáveis duplex (AID) possuem microestrutura contendo frações volumétricas aproximadamente iguais de ferrita e austenita, o que proporciona uma combinação entre boas propriedades mecânicas e boa resistência à corrosão em meios agressivos (POHL; STORZ; GLOGOWSKY, 2007).

Entretanto, é inevitável que durante a fabricação ou aplicação, sejam submetidos a aportes térmicos de variadas temperaturas. Nestes casos o balanço das fases ferrita e austenita se modifica, e novas fases podem surgir como as fases: sigma (σ), chi (χ) e alfa linha (α') (SHEK; WONG; LAI, 1997). A precipitação de algumas destas fases pode tornar o aço inoxidável duplex susceptível à corrosão seletiva (GUNN, 1997).

Algumas técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação da susceptibilidade de aços inoxidáveis duplex a corrosão intergranular. Dentre elas, a técnica da reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR), que avalia de maneira quantitativa o grau de sensitização (DOS) (LOPEZ *et al.*, 1997) de aços e ligas de níquel (ČÍHAL; ŠTEFEC, 2001). Já a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica não destrutiva, que utiliza perturbações de pequena amplitude não modificando o equilíbrio do sistema eletroquímico, revelando assim os fenômenos que ocorrem entre a interface metal/solução (BARD; FAULKNER, 1980). Esta técnica pode fornecer mais informações sobre a susceptibilidade de corrosão intergranular nos aços inoxidáveis duplex.

O objetivo do presente trabalho é avaliar o comportamento em termos de susceptibilidade à corrosão seletiva do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente em diferentes temperaturas por 12 horas através das técnicas eletroquímicas não destrutivas de DL-EPR e de EIE. Também, é realizada uma análise comparativa das respostas fornecidas pelas duas técnicas. Finalmente, os resultados obtidos são relacionados com as microestruturas formadas nas diferentes temperaturas de tratamento térmico e os respectivos graus de sensitização medidos.

Para atingir tais objetivos as amostras foram tratadas termicamente nas temperaturas 645°C, 820°C, e 960°C durante 12 horas, de modo a provocar o aparecimento da fase sigma além de diferentes níveis de sensitização, uma vez que esses parâmetros são favoráveis à cinética de precipitação. Foram realizados ensaios de DL-EPR, a fim de quantificar o grau de sensitização após os tratamentos térmicos, e ensaios de impedância eletroquímica no potencial de circuito aberto (OCP) e no potencial de passivação a fim de verificar a sua relação com os diferentes níveis de sensitização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são aços de alta liga que possuem boa resistência à corrosão em diversos meios (atmosférico, aquoso ou orgânico). Devido à presença de cromo livre na matriz forma-se uma película superficial aderente, não porosa e auto regenerativa denominada película passiva. Esse filme é responsável por proteger o aço dos agentes corrosivos e conferir a ele grande resistência à corrosão. O teor de cromo livre na matriz comumente é considerado superior a 11%, mas alguns autores divergem entre 10,5% a 12% (SEDRICKS, 1996) (CALLISTER, 2007).

Os aços inoxidáveis podem ser classificados de acordo com suas microestruturas em: ferríticos, austeníticos, martensíticos e duplex. Posteriormente surgiram também os aços inoxidáveis super-austeníticos ou super-duplex (PADILHA; PLAUT; RIOS, 2007); (GUNN, 1997); (WASHKO; AGGEN, 1998); (KARLSSON, 2005).

O aço inoxidável ferrítico possui propriedades mecânicas similares ao aço carbono, porém a adição de 11-17% de cromo confere a ele melhor resistência à corrosão. Já os austeníticos recebem ainda um teor mínimo de níquel de 7%. Devido a sua estrutura austenítica podem ser aplicados em ampla escala de temperaturas de serviço, pois não sofrem transição dúctil-frágil, também são mais dúcteis e de melhor soldabilidade que os ferríticos (KARLSSON, 2005).

Os aços martensíticos usualmente contém um teor de carbono maior em relação aos ferríticos e podem ser tratados termicamente por têmpera e revenimento. Essa família contém normalmente, 11-13% de cromo e tem uma resistência à corrosão moderada (KARLSSON, 2005).

Os aços inoxidáveis duplex (AID) tem seu nome derivado da presença de ferrita e austenita em proporções similares, são ligas obtidas através de uma combinação de cromo, níquel, nitrogênio e molibdênio. Apresentam resistência mecânica superior aos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos além de melhor resistência à corrosão. Esta melhora está relacionada com o aumento de elementos estabilizadores da austenita em aços duplex como molibdênio e nitrogênio (KARLSSON, 2005).

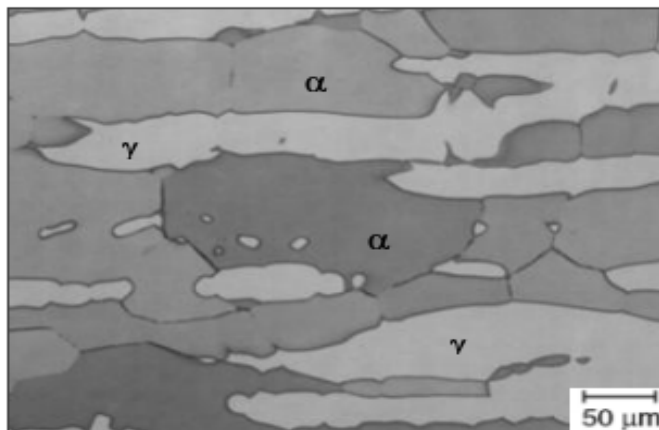
2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

2.2.1 Generalidades do Aço Inoxidável Duplex (AID)

A microestrutura dos aços inoxidáveis duplex é composta por frações volumétricas aproximadamente iguais de austenita (estrutura cristalina cúbica de face centrada) e ferrita (estrutura cristalina cúbica de corpo centrado) (CHAVES *et al.*, 2005).

A figura 2.1 mostra uma micrografia típica do aço inoxidável duplex na condição comercial mostrando a fase ferrita (cinza escuro) e a fase austenita (cinza claro).

Figura 2.1: Fotomicrografia do Aço Inoxidável UNS S 32205



Fonte: (HANDBOOK ASM INTERNATIONAL, 2004)

A combinação das propriedades dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, resulta em características como boa resistência à corrosão, aliada a tenacidade e elevada resistência mecânica. Estas ligas representam atualmente uma importante classe de materiais, e têm sido amplamente utilizadas em diversos setores como, por exemplo, nas indústrias química, petroquímica e nuclear (MICHALSKA, 2006).

A tabela 2.1 faz um pequeno comparativo de algumas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex e austeníticos. Nota-se que o limite de escoamento é duas vezes maior nos aços inoxidáveis duplex em relação aos aços inoxidáveis austeníticos. Além disso, a dureza e resistência à tração também são maiores. Uma vez que os aços inoxidáveis duplex possuem menor teor de níquel, melhores propriedades mecânicas e resistência à corrosão similar a dos aços inoxidáveis austeníticos, se projetam como uma alternativa interessante ao se considerar o alto custo do níquel (ALVAREZ-ARMAS, 2008); (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007).

Tabela 2-1: Propriedades mecânicas dos aços duplex

AISI / UNS	Resistência ao escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento mínimo (%)	Dureza Vickers	Microestrutura
304L	210	515-680	45	155	Austenita
316L	220	515-690	40	160	Austenita
S 32304	400	600-820	25	230	Duplex
S 31803	450	680-880	25	260	Duplex
S 32750	550	800-1000	25	290	Duplex

Fonte: (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007)

As classificações comerciais atuais contém entre 22 a 26% de cromo, 4 a 7 % de níquel 0,08 a 0,35% de nitrogênio e até 3,3% de molibdênio, podendo ainda algumas ligas possuir 0,2% de cobre e tungstênio (VAN NASSAU; MEELQUER. H; HILKES, 1993).

Na tabela 2.2 estão alguns dos principais AIDs comerciais, sendo o grau UNS S31803 mais conhecido como liga 2205. Essas ligas combinam boa capacidade de conformação além de ótima resistência à corrosão com um custo menor comparado a outros AIDs (KOVACH, 2000).

Tabela 2-2: Principais graus aços inoxidáveis duplex comerciais

FABRICANTE DO MATERIAL	CLASSE SEGUNDO FABRICANTE	COMPOSIÇÃO %							Valor Típico PRE	Classe
		Cr	Ni	Mo	N	Cu	Outro			
FE-23CR-4NI-0.1N										
AVESTA	2304	23	4	...	0.10	25	S32304	
CLI	UR 35 N	23	4	...	0.12	25	S32304	
SANDVIK	SAF 2304	23	4	...	0.10	25	S32304	
FE-22CR-5.5NI-3MO-0.15N										
ALLEGHENY LUDLUM	AL 2205	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803	
AVESTA	2205	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803	
BOHLER	A 903	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803	
CLI	UR 45 N	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803	
KRUPP	FALC 223	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803	
MANNESMANN	AF22	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803	
NIPPON KOKAN	NKCR22	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803	
SANDVIK	SAF 2205	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803	
SUMITOMO	SM22CR	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803	
THYSSEN	REMANIT	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803	
VALOUREC	VS22	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803	
BRITISH STEEL	HYRESIST	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803	
FE-25CR-5NI-2.5MO-0.17N-CU										
BOHLER	A 905	25.5	3.7	2.3	0.37	...	5.8	39	...	
CARPENTER	7-MO PLUS	27.5	4.5	1.5	0.25	37	...	
CLI	UR 47N	25	7	3.0	0.16	0.2	...	38	S31260	
CLI	UR 52N	25	7	3.0	0.16	1.5	...	38	S32550	
LANGLEY ALLOYS	FERRALIUM 225	26	5.5	3.3	0.17	2.0	...	39	S32550	
MATHER AND PLATT	ZERON 25	25	4	2.5	0.15	36	...	
SUMITOMO	DP-3	25	6.5	3.0	0.2	0.5	0.3 W	38	...	

Fonte: (Welding Brazing Soldering Vol. 6 - ASM Handbook apud LEITE, 2009)

A fabricação desses materiais ocorre pelo sistema AOD (*Argon Oxygen Decarburization*) ou por VOD (*Vacuum Oxygen Decarburization*) para garantir uma baixa concentração de carbono no aço. O baixo teor de carbono é importante, pois uma concentração superior a 0,03% de C pode gerar sensitização no aço através da redução local de cromo (DAVISON; REDMOND, 1991).

Além do controle no teor de carbono, é importante observar a relação de outros elementos de liga na resistência à corrosão por pites no AID, como molibdênio, cromo e nitrogênio. Uma maneira de quantificar empiricamente essa propriedade química é através da resistência equivalente à corrosão por pite, ou PRE (*Pitting Resistance Equivalent*). Esse parâmetro pode ser calculado de acordo com a norma ASTM A890/A890M, segundo a equação 2.1 (CHEN; YANG, 2001):

$$PRE = \%Cr + 3.3\%Mo + 1.65\%W + 16\%N \quad (2.1)$$

Assim, os aços inoxidáveis bifásicos (ferrítico/austenítico) cujos valores do PRE forem superiores a 40, constituem a família dos inoxidáveis superduplex (SATHIRACHINDA; PETTERSSON; PAN, 2009).

Os aços inoxidáveis duplex estão sujeitos a sofrerem precipitações de algumas fases em processos no qual o aporte térmico é necessário. Tratamentos térmicos e processos de soldagem podem provocar alterações na sua estrutura, assim como das suas características (DAVISON *et al.*, 1986).

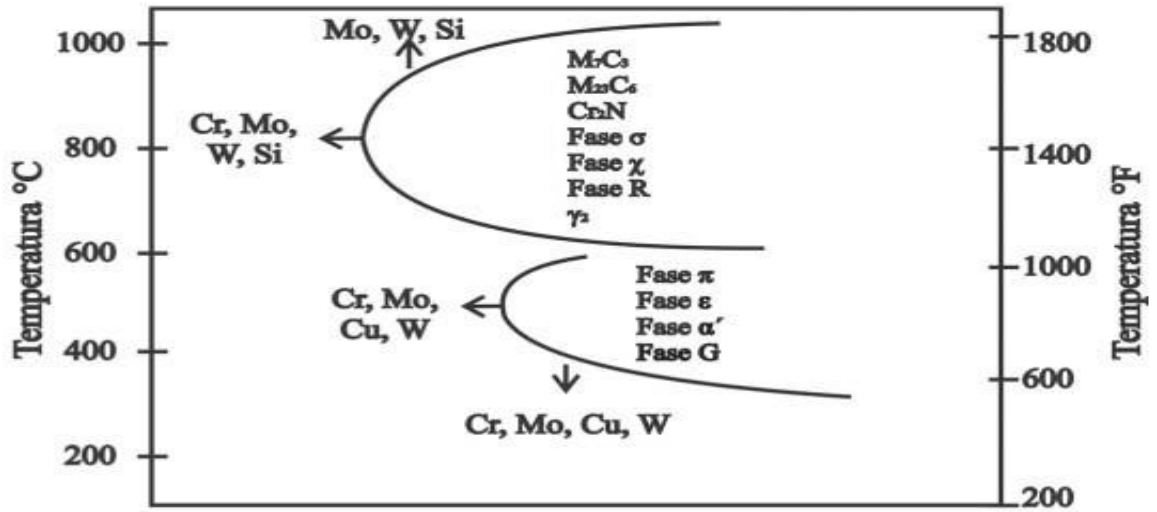
2.2.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Muitas mudanças estruturais que ocorrem em AID durante tratamentos isotérmicos, estão relacionadas à ferrita (α) devido à taxa de difusão nesta fase ser aproximadamente 100 vezes mais rápida do que na austenita (γ). Isto se deve principalmente ao menor parâmetro de rede da estrutura cristalina CCC. Além disso, a ferrita é enriquecida com Cr e Mo, responsáveis por promover a precipitação de fases intermetálicas. Como decréscimo da temperatura, a solubilidade destes elementos na ferrita é menor, assim, a probabilidade de precipitação destes compostos durante o tratamento térmico aumenta (GUNN, 1997).

Os diagramas temperatura – tempo – transformação (TTT), produzidos por tratamentos térmicos isotérmicos seguidos de solubilização, são frequentemente utilizados para descrever a susceptibilidade dos diferentes graus de fragilização (GUNN, 1997).

A figura 2.2 apresenta um diagrama TTT esquematizando quais fases podem ser precipitadas no AID de acordo com os elementos de liga nele contidos. Muitas dessas fases precipitadas fragilizam a liga e devem ser evitadas (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

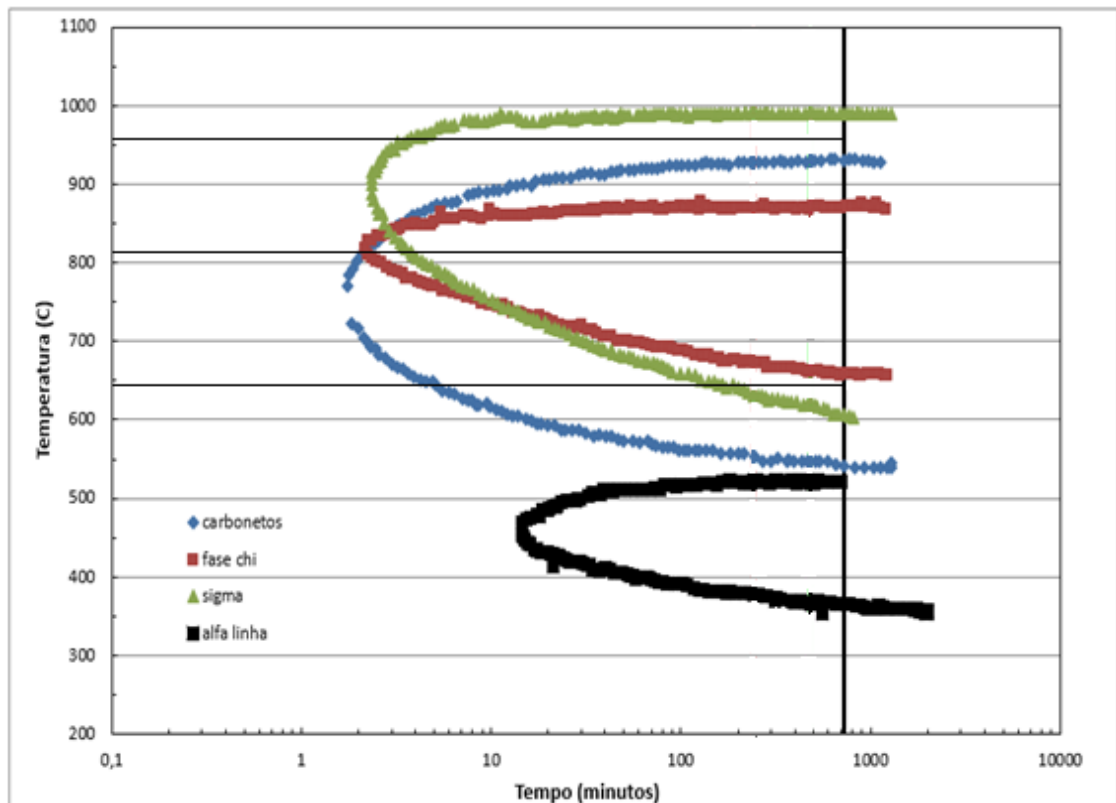
Figura 2.2: Diagrama TTT esquemático, mostrando as fases presentes em AIDs



Fonte: Adaptado de LIPPOLD; KOTECKI, (2005).

Na figura 2.3 estão representadas as curvas temperatura, tempo e transformação (TTT) do aço duplex UNS S31803. A linha vertical indica o tempo enquanto as linhas horizontais indicam as temperaturas para o tratamento térmico das amostras utilizadas neste trabalho.

Figura 2.3: Curva de transformação isotérmica de precipitação em DIN – W.Nr. 1.4462 (2205 / UNS S31803) após solubilização a 1050°C



Fonte: Adaptado de COSTA E SILVA; MEI, (2010).

2.2.3 PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS

Os AID após passarem por tratamentos térmicos de altas temperaturas se tornam instáveis e o balanço das fases ferrita e austenita é modificado, formando outras fases que podem ser deletérias às propriedades do material (SHEK; WONG; LAI, 1997); (ESCRIBA *et al.*, 2006).

A precipitação de fases intermetálicas normalmente provoca consequências indesejáveis, como perda de tenacidade e diminuição da resistência à corrosão (CHEN; YANG, 2001); (FARGAS; ANGLADA; MATEO, 2009).

Vários estudos vêm sendo feitos no processo de precipitação de fases secundárias em temperaturas entre 300 °C e 1000 °C (CHEN; YANG, 2001); (FARGAS; ANGLADA; MATEO, 2009); (BORBA; MAGNABOSCO, 2008); (GOSH; MONDAL, 2008); (ESCRIBA *et al.*, 2009); (SATHIRACHINDA; PETERSSON; PAN, 2009).

A tabela 2.3 apresenta as fases secundárias mais comuns dos AID e AISD. Estas fases são responsáveis por grandes mudanças não só nas propriedades mecânicas como também na resistência à corrosão (PADILHA; PLAUT; RIOS, 2007).

Tabela 2-3: Fases encontradas nos aços inoxidáveis duplex e super duplex

Fase	Fórmula química	Estrutura cristalina	Temperatura de precipitação (°C)
Sigma (σ)	Fe-Cr-Mo	Tetragonal de Corpo Centrado	600-1000
Nitreto de Cromo	Cr ₂ N	Hexagonal	700-950
Nitreto de Cromo	CrN	Cúbica	
Chi (χ)	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	Cúbica de Corpo Centrado	700-900
Carboneto	M ₇ C ₃		950-1050
Carboneto	M ₂₃ C ₆	Cúbica de Face Centrada	600-950
α'		Cúbica de Corpo Centrado	350-750
Austenita Secundária		Cúbica de Face Centrada	650-900
R ou Laves	Fe-Cr-Mo	Romboédrica ou Hexagonal	550-650
Pi	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	Cúbica	550-600

Fonte: Adaptado de PARDAL, (2009).

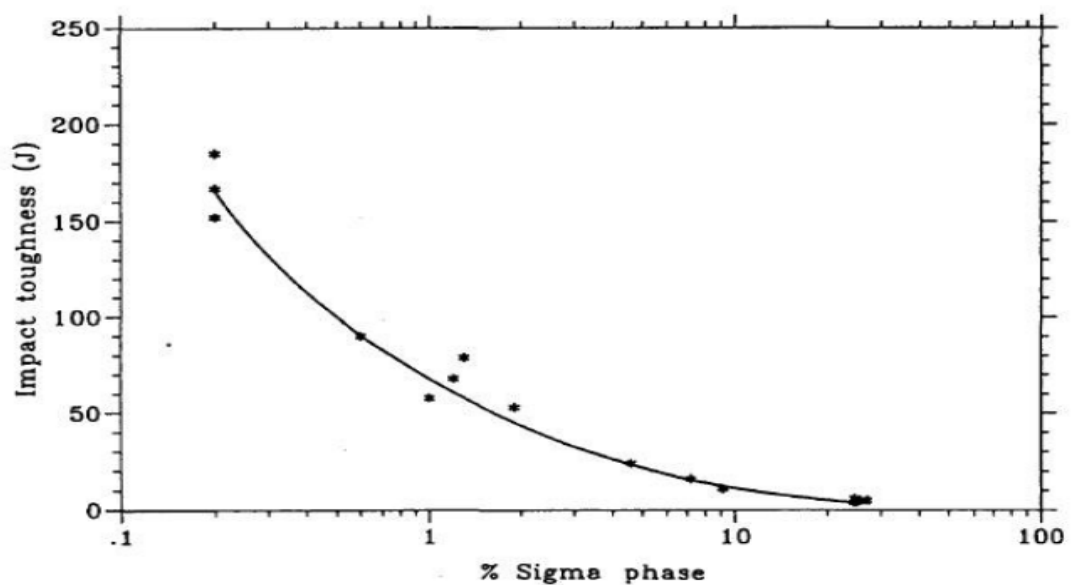
A seguir, uma revisão das principais fases que podem ser encontradas no material que foi objeto de estudo deste trabalho.

2.2.3.1 Fase Sigma (σ)

A fase sigma é a fase intermetálica que apresenta maior fração volumétrica, sendo também a mais deletéria nos aços inoxidáveis duplex. Esta fase é rica em Cr, Mo e Si, onde o Cr é elemento em maior quantidade (HUANG; SHIH, 2005); (SATHIRACHINDA; PETTERSSON; PAN, 2009); (SHEK; WONG; LAI, 1997). Deste modo, a precipitação desta fase provoca o empobrecimento destes elementos nas regiões adjacentes HUANG; SHIH (2005), diminuindo assim a resistência a corrosão nos AID (NASCIMENTO, A. M., ET AL., 2003).

A fase sigma tem estrutura tetragonal, é dura e frágil (HUANG; SHIH, 2005); (SHEK; WONG; LAI, 1997); (SOUZA JR. *et al.*, 2007); (ELMER; PALMER; SPECHT, 2007). A existência dessa fase, mesmo em pequenas quantidades, provoca efeitos adversos na ductilidade do aço (GOSH; MONDAL, 2008); (SHEK; WONG; LAI, 1997) nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão (ELMER; PALMER; SPECHT, 2007). É possível observar na figura 2.4 a influencia do percentual de fase Sigma na tenacidade do aço (TAVARES *et al.*, 2010).

Figura 2.4: Variação da tenacidade com o percentual de fase sigma



Fonte: (TAVARES *et al.*, 2010)

A formação da fase pode ocorrer por resfriamento contínuo e lento a partir de 1000°C (ESCRIBA *et al.*, 2006); (TAVARES *et al.*, 2010), ou por exposição isotérmica no intervalo

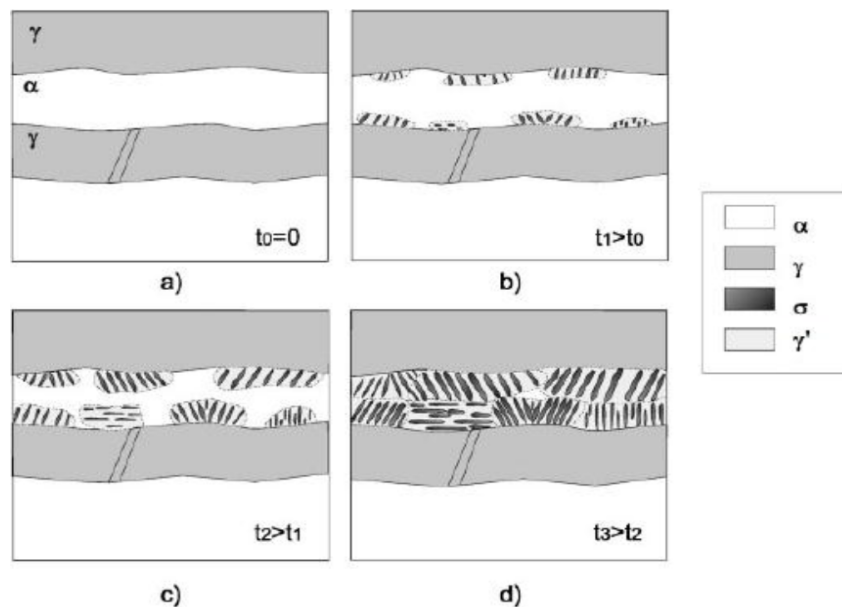
de 600°C a 1000°C, (REICK; POHL; PADILHA, 1998); (KOBAYASHI; WOLYNEC, 1999); (ESCRIBA *et al.*, 2006); (BORSATO, 2006); (VILLANUEVA *et al.*, 2006); (POHL; STORZ; GLOGOWSKY, 2007) sendo mais rápida na faixa de 700°C a 900°C (KOBAYASHI; WOLYNEC, 1999); (ESCRIBA *et al.*, 2006); (VILLANUEVA *et al.*, 2006); (TAVARES, M.S.S. ET. AL., 2006), por meio da reação eutetóide:



Onde a ferrita (α) decompõe-se em fase sigma (σ) e austenita secundária (γ_2) com disposição lamelar ou então dissociada (TAVARES, M.S.S. ET. AL., 2006); (ESCRIBA *et al.*, 2006); (BORSATO, 2006); (POHL; STORZ; GLOGOWSKY, 2007).

A fase sigma forma-se inicialmente ao longo das interfaces ferrita/austenita e/ou nos contornos de grãos ferrita/ferrita e cresce para o interior do grão de ferrita até praticamente o consumo total da ferrita, conforme ilustrado pela figura 2.5 (KOBAYASHI; WOLYNEC, 1999); (PADILHA; PLAUT; RIOS, 2007).

Figura 2.5: Diagrama esquemático mostrando a formação de fase sigma em um AID por decomposição eutetóide da fase ferrita



Fonte: (PADILHA; PLAUT; RIOS, 2007)

A 850°C, três diferentes mecanismos podem ocorrer na formação da fase sigma: nucleação e crescimento a partir da ferrita inicial, decomposição eutetóide da ferrita que também forma a austenita secundária e formação a partir da austenita após o consumo total da ferrita inicial (MAGNABOSCO, 2009).

Uma maneira de minimizar a formação de fase σ , é através da adição de Al, Zr, Sn e W, pois são capazes de reduzir a taxa de precipitação da fase. A segunda é utilizar um procedimento de resfriamento que minimize o tempo de precipitação da fase secundária no intervalo de 650-1.000°C (YOO *et al.*, 2010).

2.2.3.2 Fase Chi (χ)

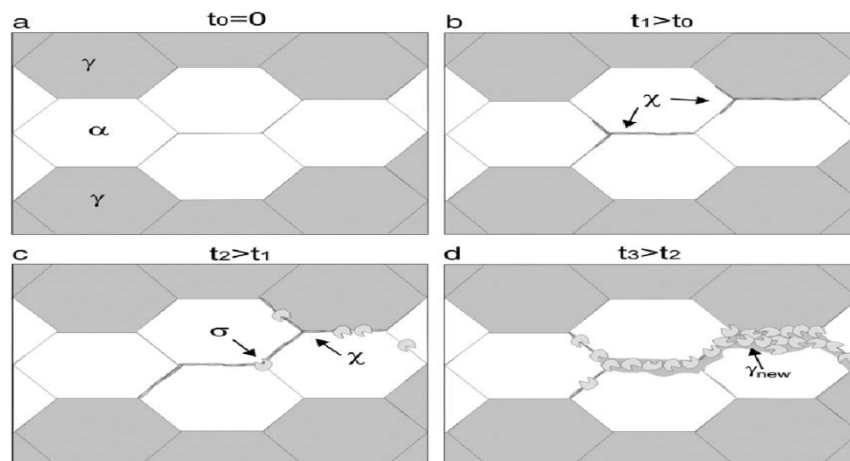
A formação da fase Chi (χ) ocorre em temperaturas entre 700°C e 900°C. Esta fase apresenta características similares à fase σ , como a diminuição da tenacidade ao impacto e da resistência à corrosão (POHL; STORZ; GLOGOWSKY, 2007); (ESCRIBA *et al.*, 2009).

A precipitação da fase Chi está relacionada com a presença de Mo, elemento presente em maior teor nesta se comparado com a fase sigma. A precipitação ocorre nos contornos de grãos ferrita-ferrita e precede a precipitação da fase sigma (MAGNABOSCO, 2009); (ESCRIBA *et al.*, 2009); (PADILHA; PLAUT; RIOS, 2007); (POHL; STORZ; GLOGOWSKY, 2007).

Essa fase pode ser considerada menos importante que a fase sigma, pois sua ocorrência é menos frequente nas ligas e ocorrem em menor teor volumétrico se comparado a sigma. (ESCRIBA *et al.*, 2009); (SHEK; WONG; LAI, 1997).

ESCRIBA *et al.* (2009) representou esquematicamente (figura 2.6) o crescimento da fase sigma consumindo a fase Chi durante o processo de precipitação da fase sigma a partir de 2 horas de exposição na faixa de temperatura de 700°C.

Figura 2.6: Representação esquemática da precipitação da fase χ em aço inoxidável duplex



Fonte: (ESCRIBA *et al.*, 2009)

2.2.3.3 Fase Alfa Linha (α')

A formação da fase α' provoca o endurecimento dos aços inoxidáveis duplex, devido a partículas finamente dispersas desta fase α' na fase ferrita original. O aumento da dureza dos aços, em virtude da formação da fase α' , é acompanhado pela diminuição da tenacidade (BORBA; MAGNABOSCO, 2008).

A precipitação da fase alfa linha (α'), mais rica em cromo que ferro, ocorre entre 300°C e 550°C. Na temperatura de 475°C seu efeito é potencializado e provoca uma diminuição brusca da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis bem como a fragilização do mesmo. Assim foi originado o termo “fragilização a 475°C” (SHEK; WONG; LAI, 1997). Essa fase possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) (FONTES *et al.*, 2008).

Já que a precipitação da fase alfa linha ocorre por um processo de difusão, a taxa de precipitação pode ser diminuída através da substituição parcial do molibdênio pelo tungstênio, que possui uma velocidade de difusão de 10 a 100 vezes menores que a do molibdênio em ligas de ferro, reduzindo desta maneira a fragilização do material (PARK; KWON, 2002).

No entanto, segundo (NEWELL, 1946), a remoção da fase alfa linha pode ser feita através de tratamento térmico a 582°C durante 5 horas.

2.2.3.4 Austenita Secundária (Υ_2)

A austenita secundária formada na reação eutetóide é mais pobre em Cr, Mo e N do que a austenita, isto provoca uma redução considerável na resistência à corrosão do aço (MAGNABOSCO, 2009).

Durante a precipitação da fase σ , o cromo é absorvido e o níquel é rejeitado para regiões adjacentes dentro da ferrita, portanto, a formação de Υ_2 é possível em regiões próximas as regiões empobrecidas de cromo (enriquecidas de níquel) dentro da fase ferrita (SHEK; WONG; LAI, 1997).

O aumento da temperatura de recozimento de 1.050°C a 1.250°C favorece a precipitação da austenita secundária intergranular Υ_2 nos estágios iniciais do envelhecimento, devido ao atraso na formação da fase σ . O atraso é causado pela diluição dos elementos formadores de σ na região da ferrita e pela diminuição do número de contornos de grãos, que são os locais preferenciais para a precipitação de σ (BADJI *et al.*, 2008).

2.3 EFEITO DAS FASES PRECIPITADAS SOBRE A CORROSÃO

Nos aços inoxidáveis duplex, durante o processo de precipitação da fase sigma, ocorre o enriquecimento desta fase em cromo e também em molibdênio. Assim, durante a formação da fase sigma, esses elementos são capturados das regiões adjacentes. Uma vez que estes elementos atuam como base de sustentação da resistência à corrosão do aço inoxidável duplex, as regiões que sofrem deficiência dos mesmos tomam-se susceptíveis à corrosão seletiva. Por exemplo, a diminuição dos teores de cromo e molibdênio ocorre em regiões vizinhas à fase sigma conforme observado por ADHE, (2007). Além disso, KOBAYASHI e WOLYNEC (1999) mostraram que a austenita secundária é pobre em cromo e isenta de molibdênio, o que explica a sua severa corrosão seletiva.

Outros compostos precipitados possuem efeito semelhante ao da fase sigma, em particular a fase Chi (χ) que, remove da matriz o cromo e uma apreciável quantidade de molibdênio. Deste modo, a resistência à corrosão fica comprometida além de algumas propriedades mecânicas. Contudo, o volume de precipitação da fase sigma é muito superior em relação às demais fases. Assim, praticamente todos os trabalhos na literatura têm sido direcionados para a investigação do efeito desta fase sobre a deterioração da resistência dos aços inoxidáveis duplex à corrosão (CHAVES *et al.*, 2005).

2.4 CORROSÃO INTERGRANULAR

Nos aços inoxidáveis, a corrosão intergranular ocorre devido à formação de uma região depleta em cromo ao longo dos contornos de grão. Desta forma, os átomos de cromo que estavam em solução sólida no aço, se difundem para os contornos de grão e se precipitam como carbonetos de cromo neste local, ocasionando, a diminuição da resistência à corrosão (WOLYNEC, 2003).

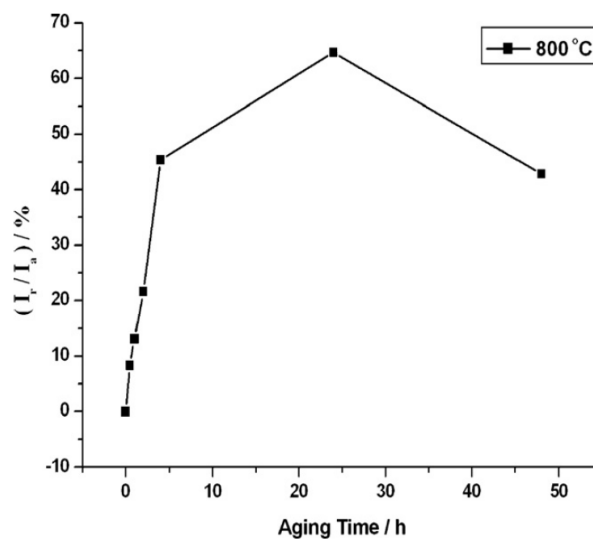
O fenômeno descrito anteriormente é denominado sensibilização e esta associando ao teor de carbono do aço inoxidável e ao tempo em que ele é exposto à determinada temperatura (GENTIL, 2011).

Na prática, a sensibilização pode ocorrer como resultado de tratamentos térmicos, soldagem, resfriamento lento através do intervalo de temperaturas de sensibilização ou de condições de trabalho neste intervalo (ZANETIC; FALLEIROS, 2001).

Quando não está sensitizado, o aço inoxidável terá uma camada passiva protetora eficiente. Caso o aço esteja sensitizado, as regiões depletadas em cromo irão provocar uma descontinuidade da camada passiva, sendo detectável uma elevada corrente de corrosão (WOLYNEC, 2003).

Ensaio de Reativação potenciodinâmica eletroquímica de ciclo duplo realizados por GONG *et al.*, (2010) sobre o aço UNS S31803 utilizando uma solução de 2M H₂SO₄ + 1M HCl, mostraram que à 800°C, o grau de sensitização variou consideravelmente com o tempo de tratamento (figura 2.7). Isto foi atribuído ao aparecimento de regiões depletadas de Cr e Mo, em virtude do crescimento da fase σ , favorecendo à corrosão localizada. A partir de 24 horas de tratamento, a relação I_r/I_a começou a diminuir. Isto se deve a recuperação das regiões depletadas de Cr e Mo por difusão destes elementos da fase σ para a fase γ_2 .

mento a 800°C



Fonte: (GONG *et al.*, 2010)

2.5 REATIVAÇÃO POTENCIOCINÉTICA ELETROQUÍMICA (EPR)

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

As técnicas de reativação potenciodinâmica são rápidas e não destrutivas além de serem suficientemente sensíveis para detectar mudanças na estrutura após o tratamento térmico (ČÍHAL; ŠTEFEC, 2001).

Os testes de EPR podem ser utilizados, para estabelecer a resistência dos aços inoxidáveis e ligas a susceptibilidade à corrosão intergranular e a corrosão sob tensão, também podem, auxiliar os estudos de precipitação nos contornos de grãos e outras alterações locais da estrutura e composição da liga. Pelo teste EPR, a amostra (eletrodo de trabalho) é avaliada em soluções ácidas, na maioria das vezes compostas por uma mistura de ácido sulfúrico (0,01-5 MH_2SO_4) e tiocianato de potássio (0,001-0,1M KSCN) (ČÍHAL *et al.*, 2007).

Dentre as técnicas de reativação podem ser citadas:

- SL-EPR: *Single-loop electrochemical potentiodynamic reactivation* (Reativação potenciodinâmica eletroquímica de ciclo simples);
- DL-EPR: *Double-loop electrochemical potentiodynamic reactivation* (Reativação potenciodinâmica eletroquímica de ciclo duplo).

O método SL-EPR apresenta algumas desvantagens, sendo elas: necessidade de polimento do corpo-de-prova até $1\mu\text{m}$, medição do tamanho de grão, efeitos de inclusões não metálicas e aumento do grau de sensitização devido a pites formados na superfície do corpo-de-prova. Estas desvantagens podem ser atenuadas pelo método DL-EPR, pois o mesmo é insensível a estas variáveis, uma vez que a etapa de ativação provoca a limpeza da superfície.

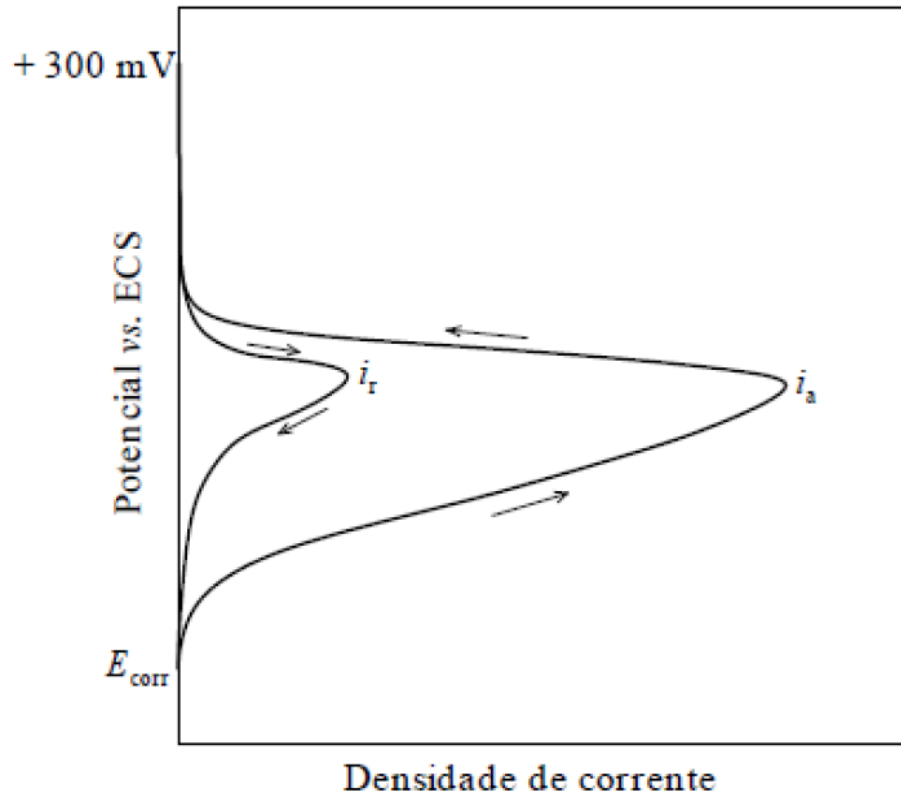
Em baixos graus de sensitização, o método DL-EPR é mais indicado que o SL, pois é mais sensível. Também apresenta melhor reprodutividade, além da vantagem de ser independente do acabamento superficial. Por fim, a melhor vantagem desta técnica é que ela obtém um valor quantitativo do grau de sensitização ao invés de apenas uma apreciação qualitativa com ataques metalográficos (LOPEZ *et al.*, 1997).

2.5.1 DL-EPR

O ensaio consiste em polarizar anodicamente a amostra (eletrodo de trabalho), a partir do potencial de circuito aberto (E_{ocp}), até um potencial pré-determinado que esteja na região de passivação, fazendo uso de uma taxa de varredura constante V/s. Uma vez que este potencial seja atingido, o ensaio é revertido e a amostra é polarizada novamente até o potencial de circuito aberto. Como resultado, se o material estiver sensitizado, dois picos de densidade de corrente anódica podem ser obtidos: um pico de ativação I_a , e outro de

reativação, I_r como mostrado na figura 2.8. Quanto maior a razão I_r/I_a , maior o grau de sensitização do material.

Figura 2.8: Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) para o aço inoxidável do tipo AISI 304 sensitizado.



Fonte: (WOLYNEC, 2003)

2.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

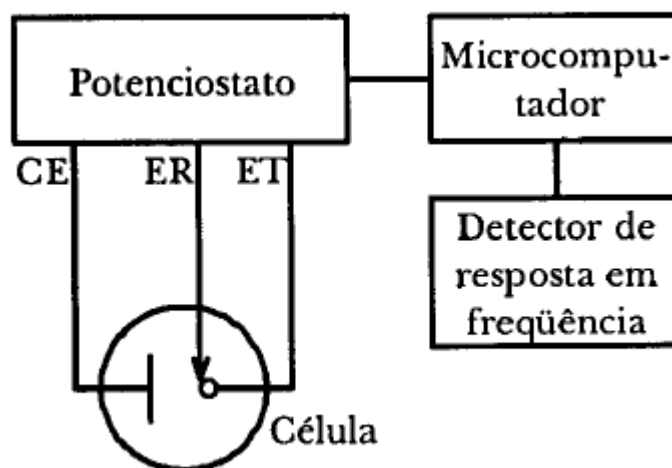
Através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é possível estudar o comportamento geral de um sistema, quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) obtém informações desde a resistência da solução na qual um metal encontra-se imerso, até sobre os processos de transferência de cargas na interface metal/solução (SILVA, 2009); (BECERRA, H. ET AL., 2000); (WOLYNEC, 2003); (BUENO *et al.*, 2003).

A técnica EIE consiste em aplicar uma perturbação ou estímulo elétrico (uma diferença de potencial ou corrente elétrica) ao sistema em estudo e observar a resposta resultante. O estímulo aplicado pode ser tanto em modo potencioestático como galvanostático.

No primeiro caso, aplica-se uma tensão alternada com uma dada frequência e a corrente é obtida como resposta, já no segundo caso, o estímulo aplicado é a corrente alternada e a resposta o potencial (WOLYNEC, 2003).

Um arranjo experimental típico pode ser observado na figura 2.9. O microcomputador processa e armazena os dados obtidos pelo potenciostato, que pode ou não, acumular a função do detector de resposta em frequência. O potenciostato aplica ao eletrodo de trabalho uma corrente alternada com uma determinada frequência, previamente programada no computador, com isto, recebe a resposta e encaminha ao microcomputador. As medições são realizadas em uma célula eletroquímica composta por: eletrodo de referência, contra-eleto-rodo e eletrodo de trabalho (WOLYNEC, 2003).

Figura 2.9: Arranjo experimental típico para medida de impedância em sistemas eletroquímicos



Fonte: (WOLYNEC, 2003)

Uma das grandes vantagens da técnica é utilizar perturbações de pequena amplitude, permitindo desta maneira que o equilíbrio do sistema não seja alterado. Desta forma os resultados permanecem muito próximos da situação real (BARD; FAULKNER, 1980).

2.6.1 Definição de impedância

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

$$e(t) = E_0 e^{j\omega t} \quad (3)$$

A resposta da corrente elétrica $i(t)$ a esta oscilação do potencial é vista na expressão 4 :

$$i(t) = I_0 e^{(j\omega t + j\varphi)} \quad (4)$$

Onde: E_0 - corresponde à amplitude do potencial, I_0 - corresponde à amplitude da corrente, ω - a frequência angular ($\omega = 2\pi f$) e φ - a diferença de fase entre a corrente $i(t)$ e o potencial $u(t)$.

Ao medir a corrente alternada que atravessa a célula eletroquímica, é possível relacionar o potencial com a corrente através de uma expressão semelhante à lei de Ohm

$$e(t) = Z \times i(t) \quad (5)$$

Onde Z é chamada de impedância.

Utilizando uma identidade matemática:

$$e^{j\varphi} = \cos \varphi + j \operatorname{sen} \varphi \quad (6)$$

Onde j é o número complexo, isto é, $j^2 = -1$, é possível representar a impedância como:

$$Z = \frac{e(t)}{i(t)} = |Z| e^{(j\varphi)} = |Z| \cos \varphi + |Z| j \operatorname{sen} \varphi \quad (7)$$

Ou

$$|Z| = Z_r + j Z_i \quad (8)$$

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

Assim, temos que:

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_i^2 \quad (9)$$

$$Z_r = |Z| \cos(\varphi) \quad (10)$$

$$Z_i = |Z| \operatorname{Sen}(\varphi) \quad (11)$$

$$\varphi = \operatorname{arctg} Z_i / Z_r \quad (12)$$

2.6.2 Representações gráficas

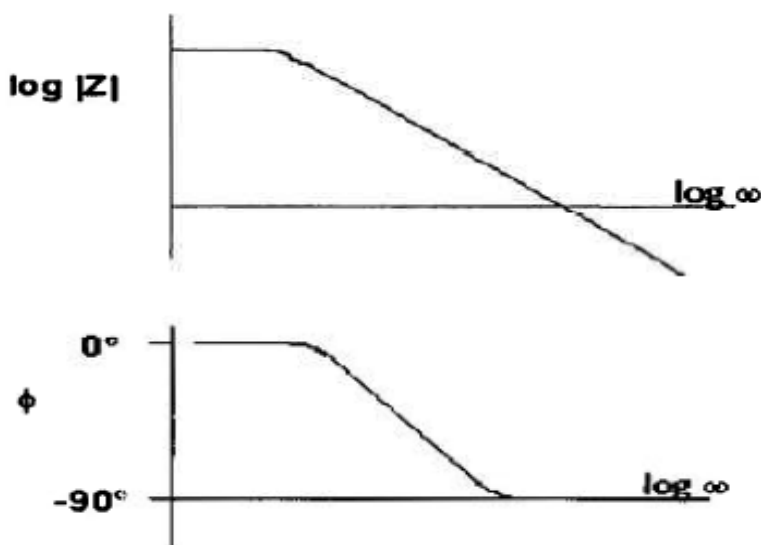
As medidas de impedância eletroquímica são apresentadas na forma de gráficos que relacionam a frequência de excitação (f), em Hz, com o ângulo de fase e a magnitude da impedância (Diagramas de Bode) e também as componentes real e imaginária da impedância (Diagrama de Nyquist) (WOLYNEC, 2003).

Estas representações são as mais utilizadas para avaliação do comportamento de proteção à corrosão de camadas passivas e filmes. Através destes diagramas são examinados a impedância absoluta, $|Z|$, e o ângulo de fase (θ) da impedância, ambos em função da frequência (MANSFELD, 1990); (LASIA, 2002); (WOLYNEC, 2003); (MACDONALD, 1987).

2.6.2.1 Representação de Bode

Os diagramas de Bode (figura 2.10) apresentam 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. Outra é pelo fato do diagrama de Bode representar a magnitude de $|Z|$ em escala logarítmica, podendo ser representado por vasta faixa de limites de impedância em um eixo (LASIA, 2002).

Figura 2.10: Diagramas de Bode, módulo e fase.

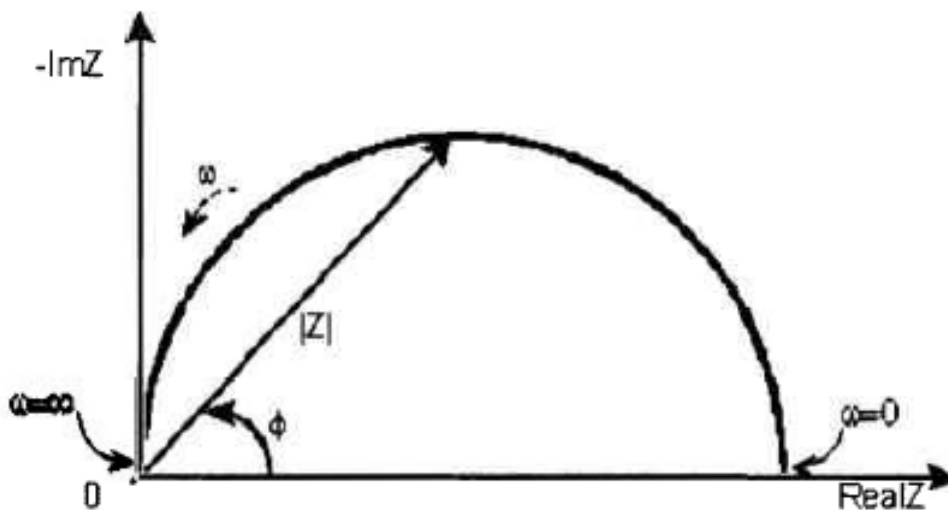


Fonte: (SANTOS, 2007)

2.6.2.2 Representação de Nyquist

O diagrama de Nyquist (Figura 2.11), também conhecido como representação de Argand ou Cole-cole, é construído lançando-se no eixo das ordenadas os valores experimentais de $Z_i(\omega)$ e no eixo das abscissas os valores de $Z_r(\omega)$, sendo desta forma, representados em um gráfico de $-Z_i$ versus Z_r . A impedância é 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, à esquerda. Uma das características principais deste diagrama é a clareza com que podem ser visualizados os efeitos da resistência no sistema (WOLYNEC, 2003).

Figura 2.11: 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 ($-Z_{imag}$)



Fonte: (SANTOS, 2007)

2.6.3 Análise dos resultados

A partir dos dados de impedância, a interface metal-eletrólito de um eletrodo, pode ser modelada como um circuito elétrico equivalente. Assim, elementos utilizados em eletrotécnica como o resistor (R), capacitor (Q) e indutor (L) podem ser associados em série ou paralelo para criar um circuito elétrico representativo dos fenômenos. (LASIA, 1999); (WOLYNEC, 2003).

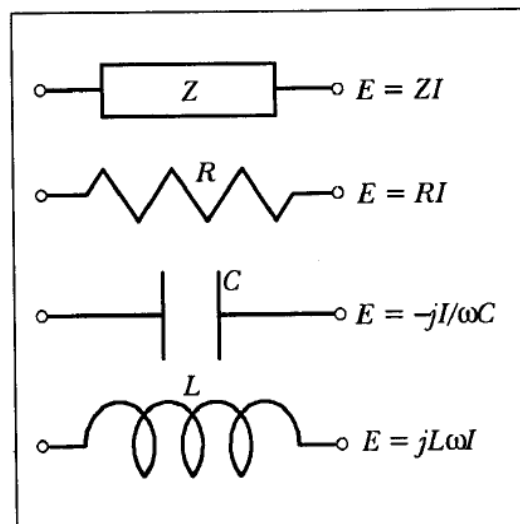
O circuito elétrico representativo é criado relacionando os elementos de circuito de acordo com os diferentes processos físicos que ocorrem durante a corrosão, como mostrado na tabela 2.4.

Tabela 2.4: Correlação entre processos físicos e os elementos de circuito elétrico.

Processo físico	Elemento de circuito
<ul style="list-style-type: none"> • transferência de carga • dupla camada elétrica • camadas superficiais dielétricas (revestimentos orgânicos e óxidos) • adsorção • transporte de massa 	<ul style="list-style-type: none"> • resistores R_e, R_p • capacitor C_{dc} • capacitor C • pseudocapacitor C_θ e resistor R_θ • pseudocapacitor C_w e pseudo-resistor R_w

Fonte: (WOLYNEC, 2003)

Figura 2.12: Representação típica dos elementos com seus respectivos valores de impedância.



Fonte: (WOLYNEC, 2003)

2.6.3.1 Resistor

O resistor é um elemento linear e sua impedância não está condicionada à frequência (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005).

$$Z_r = R \quad (13)$$

A impedância de um resistor é uma resistência ôhmica, assim no diagrama de Nyquist aparece somente como um ponto sobre o eixo real (abscissa) (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005).

2.6.3.2 Capacitor

O capacitor é um componente que armazena energia em um campo elétrico, acumulando um deslocamento interno de carga elétrica. Tal elemento consiste de duas placas que armazenam cargas opostas; estas são condutoras e são separadas por um isolante ou dielétrico. Devido ao fato de cada placa armazenar cargas iguais, porém opostas, a carga total no dispositivo é sempre nula (SILVA, 2013); (WOLYNEC, 2003).

2.6.3.3 Indutor

Um indutor é um dispositivo elétrico passivo que armazena energia na forma de campo magnético. Geralmente é construído como uma bobina de material condutor. A indutância é a grandeza física associada aos indutores, e é simbolizada pela letra L, medida em Henry (H), e representada graficamente por um fio helicoidal (SANTOS, 2007)

2.6.3.4 Elementos em Série e Paralelo

Os elementos que compõem uma célula eletroquímica, podem se comportar de maneira semelhante a resistores, capacitores e indutores. Estes elementos podem estar em série ou em paralelo e assim pode-se montar um modelo representativo para o fenômeno em estudo (SOUZA, 2013); (WOLYNEC, 2003); (LASIA, 1999); (BORSATO, 2006).

Quando os elementos estão associados em série, a impedância equivalente é obtida através da soma das impedâncias de cada elemento, como está descrito na equação 14

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots + Z_n \quad (14)$$

Uma vez associados em paralelo, a impedância equivalente é obtida de acordo com a equação 15

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \dots + \frac{1}{Z_n} \quad (15)$$

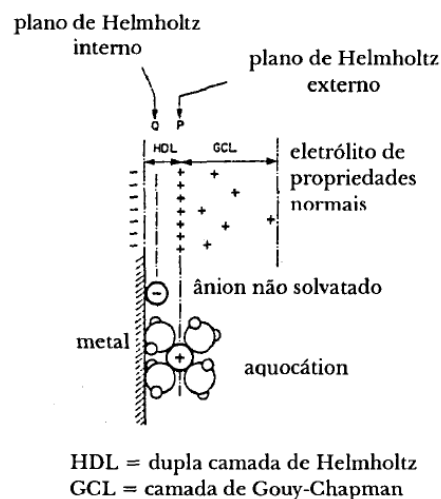
2.6.3.5 Resistência do Eletrólito

A resistência do eletrólito (R_{el}) é a resistência associada ao fluxo de corrente no eletrólito (condutor iônico). Na medida de impedância com 3 eletrodos, o eletrólito é o responsável pela condução elétrica entre os dois eletrodos (anodo e catodo). Em princípio esta resistência depende da solução iônica (espessura e tipo da membrana), da concentração de íons, do tipo de íons e da temperatura (SILVA, 2013); (SOUZA, 2013).

2.6.3.6 Capacitância da Dupla Camada Elétrica

A capacitância da dupla camada elétrica representa a distribuição de cargas no espaço, separadas por um dielétrico. De um lado as cargas do metal (q_m) e de outro as cargas dos íons (q_e) no plano de Helmholtz externo e na camada de Gouy-Chapman (figura 2.13). Como $q_m + q_e = 0$ a eletroneutralidade é mantida, e qualquer adição de carga no metal irá induzir uma carga igual dentro do eletrólito (WOLYNEC, 2003).

Figura 2.13: Estrutura da dupla camada elétrica

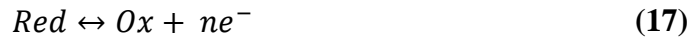


Fonte: (WEST, 1970 apud WOLYNEC, 2003)

2.6.3.7 Resistência de Transferência de Carga

A resistência de transferência de carga (R_{ct}) está relacionada à 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 (SANTOS, 2007):



Quando ocorre uma troca de elétrons em um metal o correspondente íon metálico é transferido ao eletrólito.

2.6.3.8 Impedância de Warburg

O controle parcial ou total do transporte de massa nos processos corrosivos em uma célula eletroquímica, quando por difusão, esta associado à impedância de Warburg. O termo é reservado ao caso especial de difusão linear semi-infinita. Nas frequências mais comumente utilizadas (10 kHz a 0,1 Hz) esta impedância pode ser relativamente pequena, porém com a diminuição da frequência haverá mais tempo para ocorrência dos processos difusivos caracterizando um aumento desta. Na representação de Nyquist, fica caracterizada por uma reta formando 45° com o eixo real (figura 2.14). Pode ser provocada por outros fenômenos além do transporte de massa (WOLYNEC, 2003).

Neste caso a impedância de Warburg é dada por Taylor e Gilead (1995) apud Wolyneec (2003):

$$Z_w = r\omega^{-1/2} - jr\omega^{-1/2} \quad (18)$$

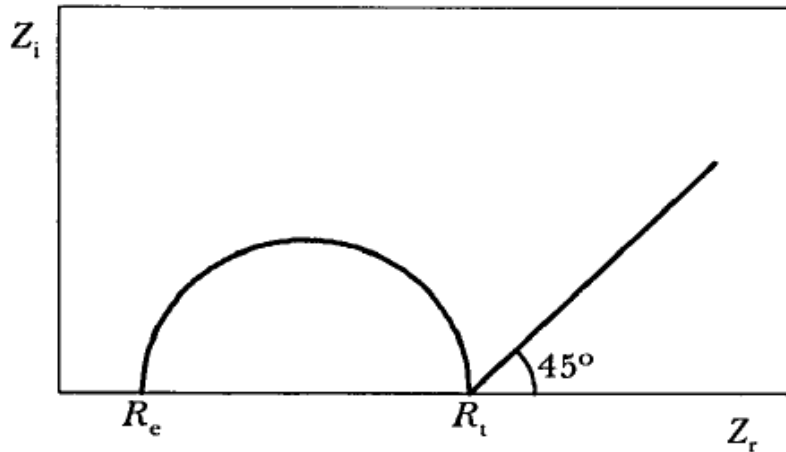
Onde, r é o coeficiente de Warburg que depende do potencial de difusão das espécies e não da frequência:

$$r = \left(\frac{1}{2^{1/2}} \right) \left[\frac{RT}{(zF)^2} \right] \left(\frac{1}{C_{ox}^0 D_{ox}^{1/2}} + \frac{1}{C_r^0 D_r^{1/2}} \right)_w \quad (19)$$

Onde: C^{ox} e C^r - concentrações iniciais das espécies oxidadas e reduzidas respectivamente; D_{ox} e D_r - coeficientes de difusão dessas espécies.

A impedância de Warburg dada pela equação (18) vale somente para uma camada de difusão semi-infinita.

Figura 2.14: Representação de Nyquist de um processo com impedância de Warburg



Fonte: (WOLYNEC, 2003)

2.6.3.9 Elemento de Fase Constante

A impedância não somente determina os elementos de resistência, capacitores e indutores, mas gera um deslocamento de fase entre corrente e potencial, que é condicional á frequência. De acordo com MACDONALD; BARSOUKOV (2005) a impedância eletroquímica do elemento de fase constante pode ser equacionada como:

$$Z = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (20)$$

O elemento de fase constante (do inglês, Constant Phase Element, CPE) pode ser uma resistência ideal, onde $Y_0 = R$ e $n = 0$. Quando estes elementos forem capacitores ideais, teremos $Y_0 = 1/C$ e $n = 1$. Se os elementos forem indutores ideais, teremos $Y_0 = L$ e $n = -1$. Também pode vir a ser $n = 0,5$ se existir Warburg entre os elementos (MACDONALD; BARSOUKOV, 2005).

Em princípio, a impedância do CPE é útil para descrição da dupla camada elétrica de um eletrodo de camada irregular. Em uma célula real, temos a capacitância da dupla camada elétrica como um CPE e não como um capacitor (SANTOS, 2007).

2.6.4 Transformadas Kramers-Kronig (K-K)

A validação dos dados experimentais para estes serem interpretados em termos de modelos lineares baseados em análogos elétricos representa um problema enfrentado em toda análise de impedância. Este problema pode ser solucionado usando as transformações de Kramers-Kronig (K-K). Isto implica em definir um sistema causal onde cada perturbação caracteriza uma única resposta. Portanto, se um sistema eletroquímico pode ser representado por um análogo elétrico ele deve ser transformável via K-K (SILVA, 2013).

Em sistemas eletroquímicos, além da linearidade, as condições de maior interesse verificadas pelas transformações K-K são a causalidade e a estabilidade. O termo causalidade implica que a resposta não pode preceder a perturbação, enquanto que a estabilidade demanda que o sistema perturbado retorne ao seu estado original após a remoção da perturbação (LASIA, 1999).

Do ponto de vista prático, a aplicação do teste de K-K é feita através do emprego de um software de ajuste onde se faz o uso de uma combinação de elementos passivos com comportamento linear, sendo o número de elementos relacionado com o número de pontos experimentais. Assim, visto que tal circuito é sempre linear, um bom ajuste deste circuito aos dados experimentais implica na satisfação das condições de linearidade, reciprocidade e causalidade (SILVA, 2013).

A qualidade dos dados experimentais é verificada em termos do chi-quadrado (χ^2) onde na maioria dos casos valores de $\chi^2 < 10^{-3}$ são indicativos de um bom ajuste, ou seja, existe uma representatividade física do modelo empregado, frente ao sistema sob investigação, pode-se dizer que o mesmo descreve com grande precisão o sistema investigado (SILVA, 2013).

2.6.5 Aplicações da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma importante ferramenta na investigação de sistemas eletroquímicos sendo aplicada aos estudos dos fenômenos de corrosão, evolução de camadas protetoras, baterias, eletrodeposição e semicondutores (RESEARCH, 2008). A sua eficiência vem sendo comprovada pelo crescente número de estudos publicados, sendo que, dentre as técnicas de caracterização eletroquímica, (galvanostáticas e potenciostáticas, por exemplo), esta técnica tem mostrado sensibilidade

superior às demais na detecção dos fenômenos investigados (WOLYNEC, 2003); (GROUP, 1990).

Como exemplo disto, a técnica EIE teve sua eficácia evidenciada no monitoramento de corrosão por microorganismos em metais e em compósitos poliméricos (DONG GU *et al.*, 1997). Os resultados destes estudos tornaram-se de essencial importância nas indústrias alimentícia e aeroespacial (MERTENS *et al.*, 1997); (BONNEL; LE PEN; PEBERE, 1998), aonde a técnica já vem sendo normalmente aplicada.

Outro importante aspecto da espectroscopia de impedância eletroquímica está na possibilidade de seu uso como ferramenta para a caracterização de materiais, relacionando aspectos da microestrutura com características eletroquímicas. Se comparada com as técnicas convencionais de caracterização, a EIE pode fornecer como aquelas, informações para análise individual de características dos materiais ou então, é possível associar as informações obtidas pela EIE com as fornecidas pelas técnicas convencionais (MACDONALD, 1987).

3. METODOLOGIA E DESENVOLVIMENTO

3.1 Material Estudado

Neste trabalho o material estudado é o aço inoxidável duplex UNS S31803, também denominado comercialmente de 2205. A composição química do material estudado é mostrada na Tabela 3.1.

Tabela 3-1: Composição do aço inoxidável DUPLEX 2205

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

Fonte: (SILVA, 2014)

As amostras utilizadas neste trabalho são as mesmas chapas de aproximadamente 12x12x1,2mm caracterizadas e tratadas termicamente por SILVA (2014). A tabela 3.2 evidencia as amostras de fato utilizadas.

Tabela 3-2: Tratamentos térmicos de envelhecimento realizados entre 645 e 960°C.

Temperaturas de tratamento (°C)	Tempo de tratamento 12 horas
CR	-
645	C3
820	D3
960	F3

Fonte: Elaborado pelo autor

O objetivo do tratamento térmico em diferentes temperaturas era a obtenção de amostras com diferentes microestruturas.

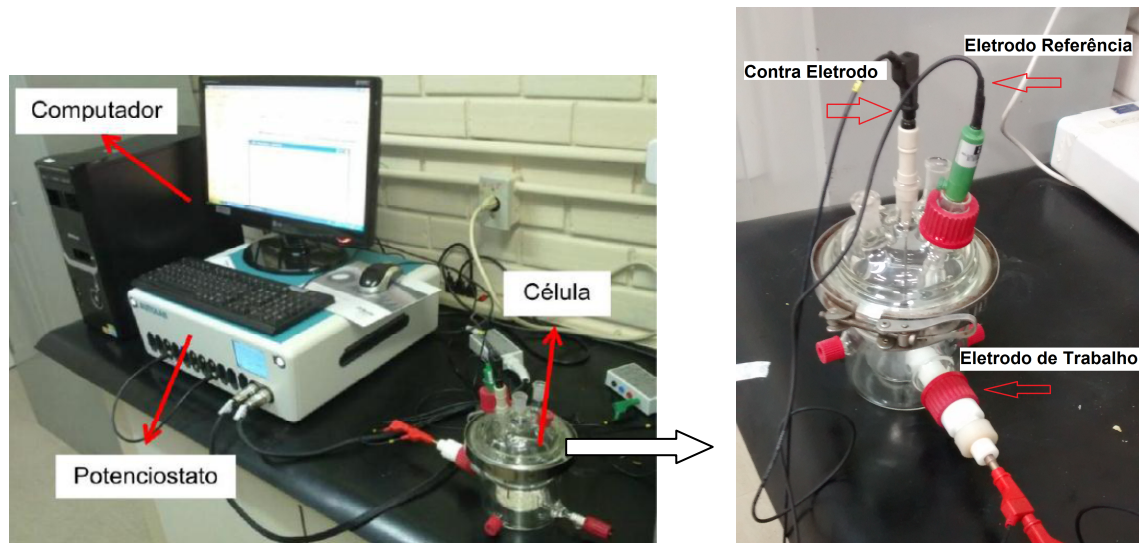
3.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os ensaios de polarização eletroquímica de reativação de ciclo duplo (DL-EPR) e impedância eletroquímica foram efetuados com o auxílio do potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N, no laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo.

O equipamento foi configurado para utilização conforme apresentado na figura 3.1. A célula eletroquímica consiste em um eletrodo de trabalho (WE), um contra eletrodo de platina (CE) e um eletrodo de referência de calomelano saturado (RE), submersos em um eletrólito (figura 3.2).

Uma tensão pode ser imposta pelo potenciostato aos elementos da célula eletroquímica, fazendo circular uma corrente entre o eletrodo de trabalho (WE) e o eletrodo de platina (CE) através do eletrólito. A corrente e a tensão são medidas em relação ao eletrodo de referência (RE), e os dados obtidos armazenados no computador.

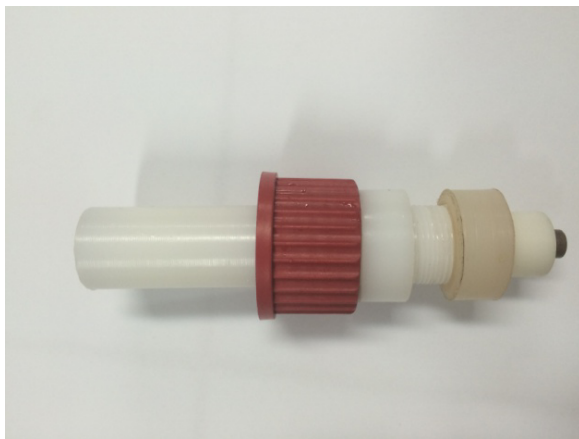
Figura 3.1: Potenciostato PGSTAT 302N Autolab, célula eletroquímica e computador.



Fonte: Elaborado pelo autor

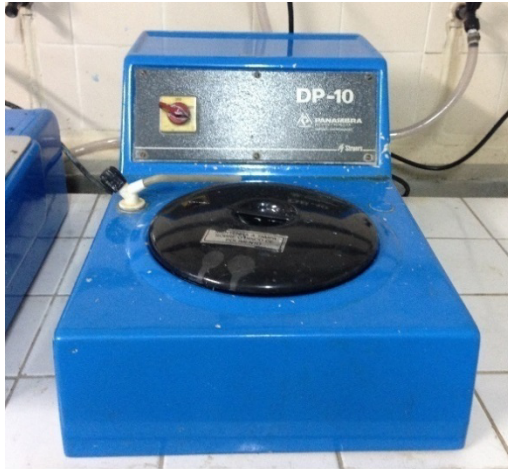
O eletrodo de trabalho (WE) consiste em uma amostra do aço inoxidável 2205 em forma de chapa cujas dimensões aproximadas são 12x12 mm e 1,2 mm de espessura, e esta inserido dentro do porta-eletrodo (figura 3.3). A área ensaiada se mantém próxima a 0,8 cm². A superfície foi lixada até #600 com auxílio da politriz DP-10 da Panambra (figura 3.4).

Figura 3.2: Porta eletrodo



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 3.3: Politriz utilizada.



Fonte: Elaborado pelo autor

A solução utilizada nos ensaios foi a mesma utilizada por CHAVES *et al.*(2005), 2M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN + 0,5M NaCl tendo a temperatura de 24 °C com variação de 1 °C para mais ou menos.

Após a célula eletroquímica estar conectada ao computador, o experimento tem início. A amostra fica imersa na solução por 30 minutos, tempo necessário para que o potencial de corrosão se estabilize. O último valor de potencial é adotado como sendo o potencial de corrosão ou OCP (*Open Circuit Potential* – Potencial de circuito aberto).

Os ensaios de corrosão foram divididos em 3 grupos. O DL-EPR constitui o Primeiro grupo e foi realizado com a taxa de varredura de 1,67 mV/s, até atingir um potencial de 750 mV_{SCE} maior que o OCP medido. Feito isto, a polarização foi invertida na direção catódica e a varredura foi feita até o OCP novamente.

No segundo grupo, os ensaios de impedância eletroquímica são realizados no OCP.

No terceiro grupo, após 30 minutos de OCP, foi realizado o DL-EPR, este porém, foi interrompido no momento da inversão da varredura permanecendo o ensaio neste potencial onde ocorre a inversão por 30 minutos a fim de garantir a formação do filme e sua estabilidade, após este tempo foi procedida às medidas de impedância eletroquímica no potencial de inversão.

As medidas de impedância eletroquímica 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 e os resultados foram modelados utilizando o software NOVA 1.8 para ensaios conduzidos no OCP e no software EIS analisado para ensaios conduzidos na passivação.

Os ensaios de corrosão foram repetidos por três vezes em cada amostra a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DL-EPR

Os ensaios de DL-EPR foram realizados com dois objetivos. O primeiro de verificar a sensitização das amostras tratadas termicamente, em virtude da presença de fase sigma, além da mudança da proporção de austenita e ferrita, mostrada na tabela 4.1. O segundo objetivo era formar o filme passivo para posterior análise do mesmo através da impedância eletroquímica.

Tabela 4-1: Fração volumétrica das fases identificadas por difração de raios-X e quantificadas por análise Rietveld.

Temperatura (°C)	Austenita (%)	Ferrita (%)	Sigma (%)
CR	55	45	-
645	47,65	42,49	9,86
820	59,09	8,84	32,07
960	48,51	34,48	17,01

Fonte: (SILVA, 2014)

Os resultados do ensaio DL-EPR são avaliados através da relação entre a corrente de reativação (I_r) e a corrente de ativação (I_a). A técnica eletroquímica de DL-EPR baseia-se no fato de que ao inverter o potencial aplicado ao material, a partir de uma condição onde este se encontra completamente passivado, haverá a quebra da película passiva preferencialmente nas zonas empobrecidas em Cromo.

A Tabela 4.2a seguir mostra os dados coletados nos ensaios. Todos os ensaios foram realizados nas mesmas condições, com uma solução de 2M H_2SO_4 + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl em temperatura de 24 °C.

Tabela 4-2: Resultados do ensaio de DL-EPR

Amostras	OCP Médio [V]	Desvio Padrão OCP [V]	Ir / Ia médio	Desvio Padrão Ir/Ia
CR	-0,402	0,002	2,00E-03	3,98E-04
C3	-0,413	0,003	5,98E-02	9,42E-03
D3	-0,399	0,004	4,68E-01	4,08E-02
F3	-0,404	0,002	2,37E-03	4,44E-04

Fonte: Elaborado pelo autor

Segundo o trabalho de LOPEZ; CID; PUIGGALI (1997), que avaliou o aço inoxidável duplex UNS S31803 por DL-EPR, envelhecido entre 675°C e 900°C em diversos tempos de tratamento na solução de 2M H₂SO₄ + 0,01M KSCN + 0,5 NaCl a 30°C, considera-se que o material é susceptível à corrosão intergranular quando Ir/Ia for maior que 0,05.

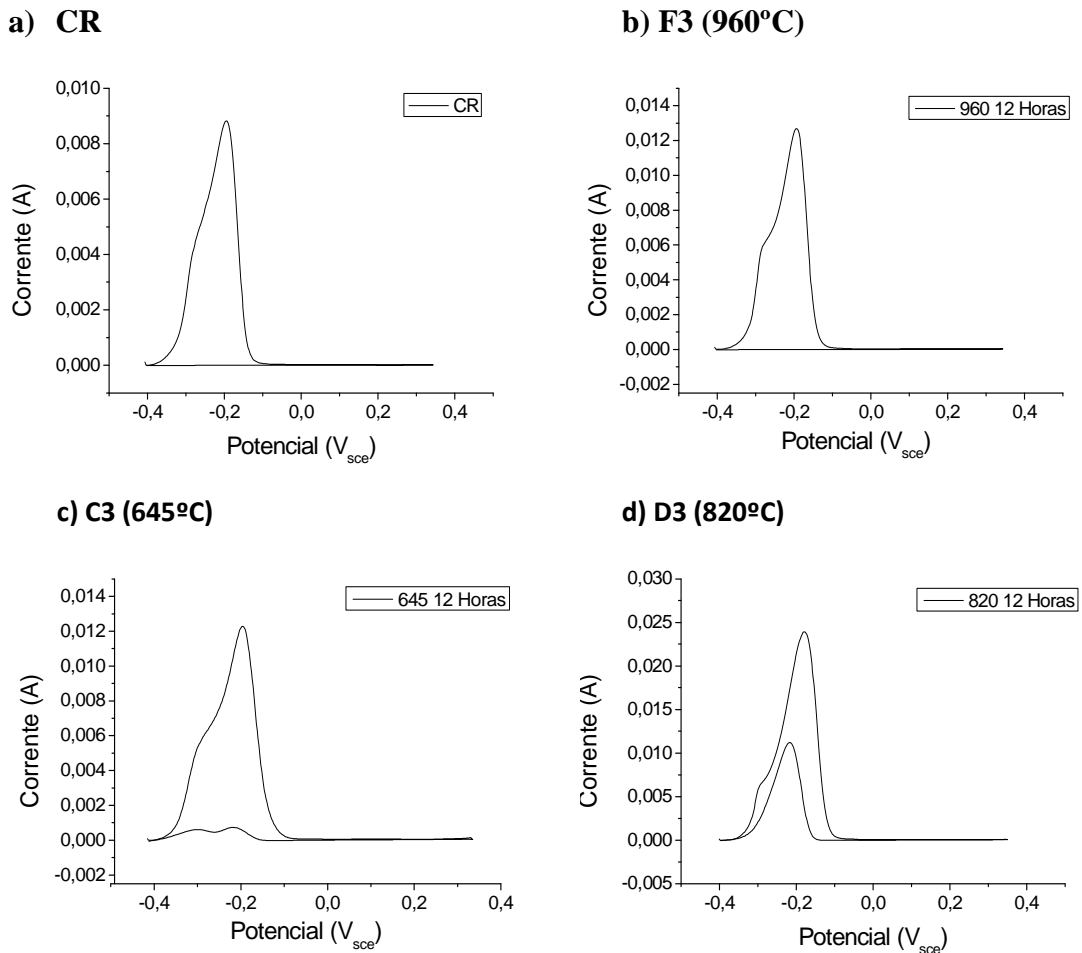
Os resultados para as amostras C3 e D3 indicam a sensitização do material, uma vez que a relação Ir/Ia supera o valor de referência (LOPEZ *et al.*, 1997). Deste modo, as formações de fases deletérias provocaram uma redução do cromo nos contornos de grão deixando o material susceptível a corrosão intergranular quando tratado nestas condições. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por CHAVES (2002) para tratamentos a 650C e 850 °C respectivamente, ambos por 10 horas. Também é possível notar, que a amostra D3 apresentou nível de sensitização bem superior a C3, o que indica que a maior presença de fase sigma contribuiu significativamente a este resultado.

A amostra F3, apesar de conter fases deletérias, não indicou através da relação Ir/Ia, que houve sensitização. Neste caso, a quantidade de fases deletérias não foi determinante para provocar susceptibilidade à corrosão intergranular. Isto é devido ao tempo e temperatura do tratamento, que permitiu o processo difusivo induzir uma recuperação das composições de Cr e/ou Mo, em um processo denominado “cura” ou dessensitização.

GONG *et al.* (2010) observou um resultado semelhante ao encontrado em F3 para o aço UNS S31803 utilizando uma solução de 2M H₂SO₄ + 1M HCl para amostras tratadas à 800°C em diferentes tempos. O grau de sensitização variou com o tempo de tratamento (figura 2.7). De 24 para 48 horas de tratamento, o Ir/Ia começou a cair devido à recuperação com a difusão de Cr e Mo para as zonas empobrecidas.

Os gráficos dos ensaios de DL-EPR estão demonstrados na figura 4.1 onde é possível confirmar que as amostras CR e F3 não sofreram sensibilização, uma vez que, para estas condições, a corrente máxima de reativação (I_r) foi aproximadamente zero.

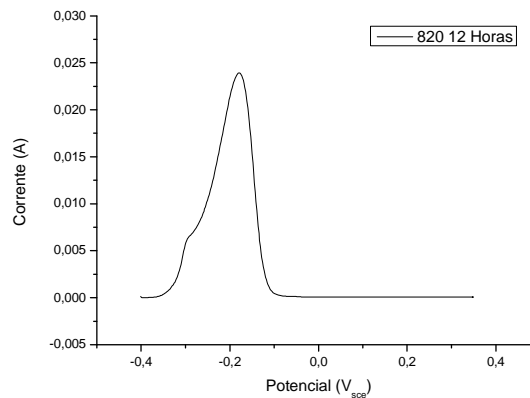
Figura 4.1: Curvas do ensaio DL-EPR do aço UNS S31803 submetido a 12 horas de tratamento térmico a) CR; b) F3 (960°C); c) C3 (645°C); d) D3 (820°C)



Fonte: Elaborado pelo autor

Os gráficos dos ensaios de DL-EPR que foram interrompidos antes da inversão da varredura, para posterior análise do filme através da impedância eletroquímica, podem ser representados pelo formato do gráfico da amostra D3 820°C demonstrado na figura 4.2.

Figura 4.2: DL -EPR curva de ativação amostra D3



Fonte: Elaborado pelo autor

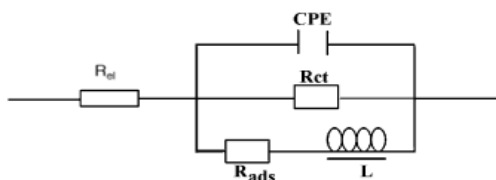
4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram conduzidos tanto no potencial de circuito aberto (OCP), como no potencial onde ocorre a inversão da varredura do ensaio de DL-EPR, em torno de +350 mV_{SCE}. Neste ultimo, o material já se encontrava passivado e foi possível avaliar a resposta do filme passivo utilizando EIE.

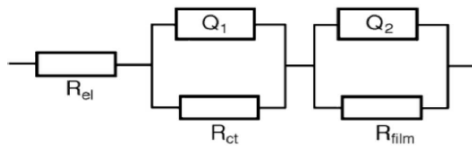
As análises dos resultados experimentais foram feitas utilizando modelos baseados em circuitos eletroquímicos equivalentes. O modelo adotado para amostras medidas no OCP foi o sugerido por GAO *et al.* (2009), que modelou com sucesso amostras do aço inoxidável duplex UNS S 32101, tratadas termicamente a 700°C de 0,5 a 100 horas, na solução 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN (figura 4.3 a). Já as amostras passivadas e avaliadas em torno do potencial de +350 mV_{SCE}, o modelo utilizado foi o sugerido por GOJIC; MARIJAN; KOSEC (2000), que utilizou o aço inoxidável duplex UNS S 31260 entre potenciais de -1 a 1 V_{SCE} em solução tampão de borato, para avaliar o comportamento do filme passivo ao longo dos potenciais (figura 4.3 b e c).

Figura 4.3: Modelos de circuito eletroquímico equivalente: amostra no OCP (a), amostras passivas (b) e (c).

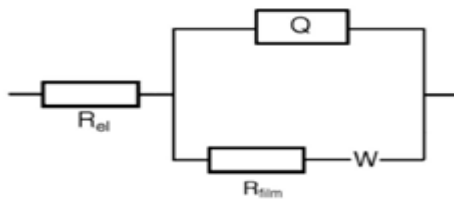
a) Circuito R(QR[RL])



b) Circuito R(QR)(QR)



c) Circuito R(Q[RW])



Fonte: (GAO *et al.*, 2009); (GOJIC; MARIJAN; KOSEC, 2000)

Em relação aos circuitos da figura 4.3 (a), R_{el} é a resistência da solução ou a resistência não compensada entre o eletrodo de referencia e o eletrodo de trabalho, CPE é o elemento de fase constante, R_{ads} a resistência de um intermediário adsorvido, L a indutância e R_{ct} a resistência à transferência de carga. R_{ct} representa duas resistências em paralelo, sendo a resistência das áreas depletadas de cromo e molibdênio e as a resistência das demais áreas. Como a resistência das áreas depletadas é muito menor, a outra resistência pode ser omitida (GAO *et al.*, 2009).

Já nos circuitos da figura 4.3 (b e c), R_{el} é a resistência da solução ou a resistência não compensada entre o eletrodo de referencia e o eletrodo de trabalho, Q é o elemento de fase constante e W é o elemento representando a impedância de Warburg. A resistência total R_t , é uma soma entre a resistência de transferência de carga R_{ct} e da resistência do filme R_{film} . R_{ct} representa a interface entre a superfície do aço inoxidável e o filme passivo, enquanto R_{film} a interface entre o filme passivo e o eletrólito (GOJIC; MARIJAN; KOSEC, 2000).

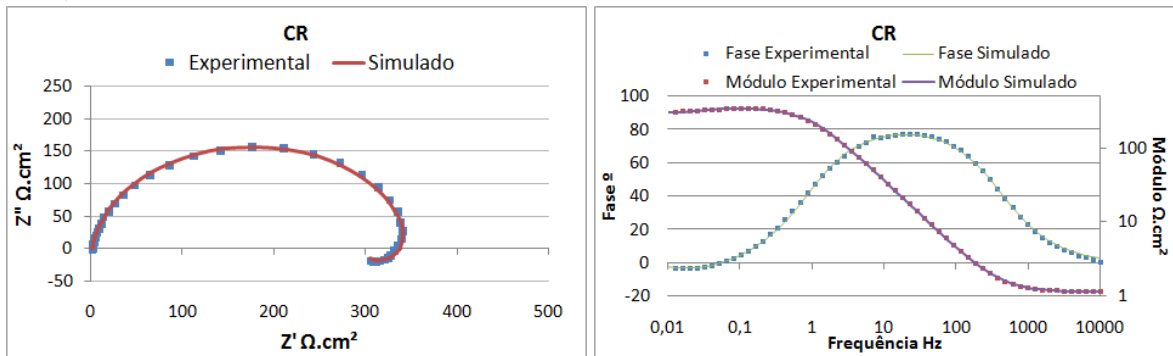
4.2.1 Ensaios conduzidos no OCP

Na Figura 4.4, são apresentados respectivamente os diagramas de Nyquist e os diagramas de Bode enquanto na figura 4.5 é apresentada a comparação dos resultados na representação de Nyquist para as amostras conduzidas no OCP. Observa-se uma forma similar nos diagramas para todas as amostras. As curvas apresentam um semicírculo capacitivo

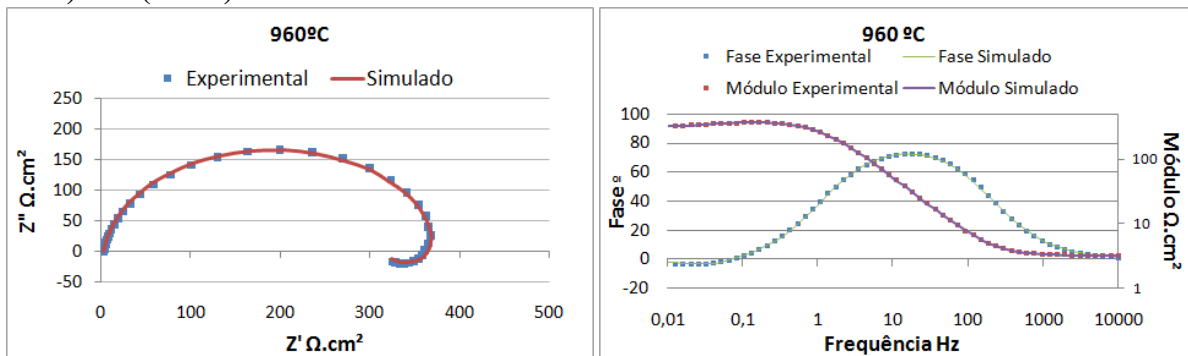
levemente achatado na alta frequência, e um semicírculo indutivo na baixa frequência com valores negativos no eixo da impedância imaginária. Desta forma, o mecanismo de corrosão foi o mesmo para todas as amostras.

Figura 4.4: Diagramas de Nyquist e os diagramas de Bode para amostra conduzidas no OCP a) CR; b) F3 (960°C); c) C3 (645°C); d) D3 (820°C)

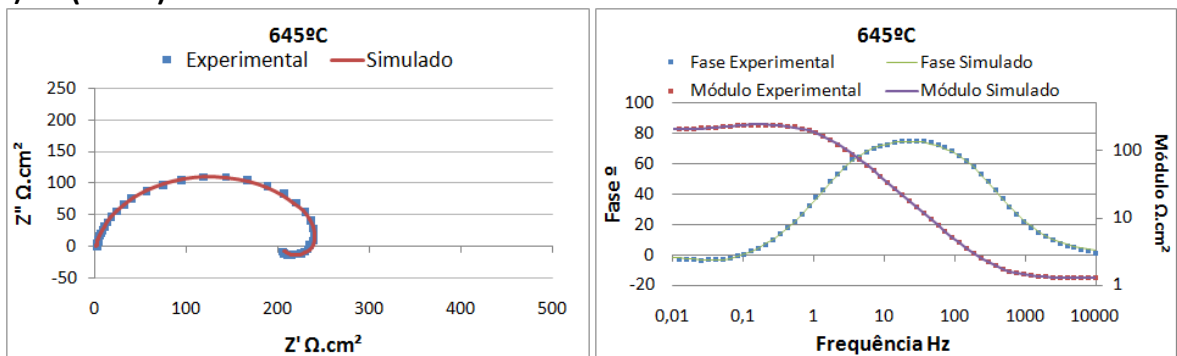
a) CR



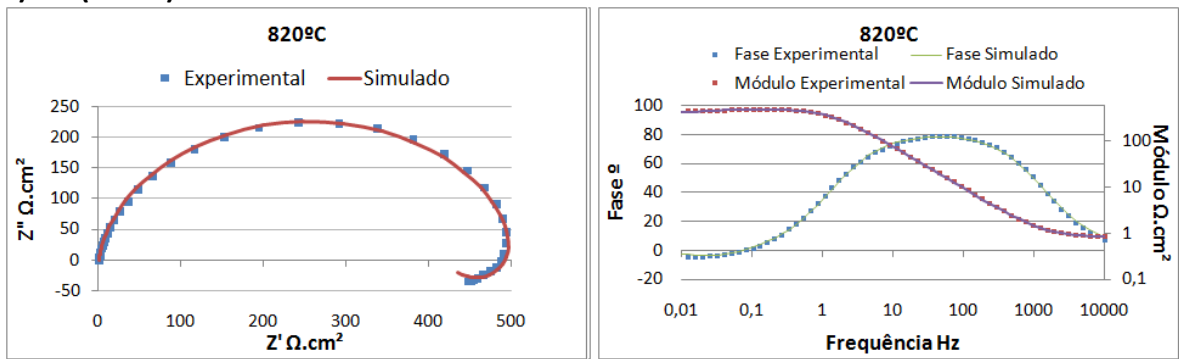
b) F3 (960°C)



c) C3 (645°C)

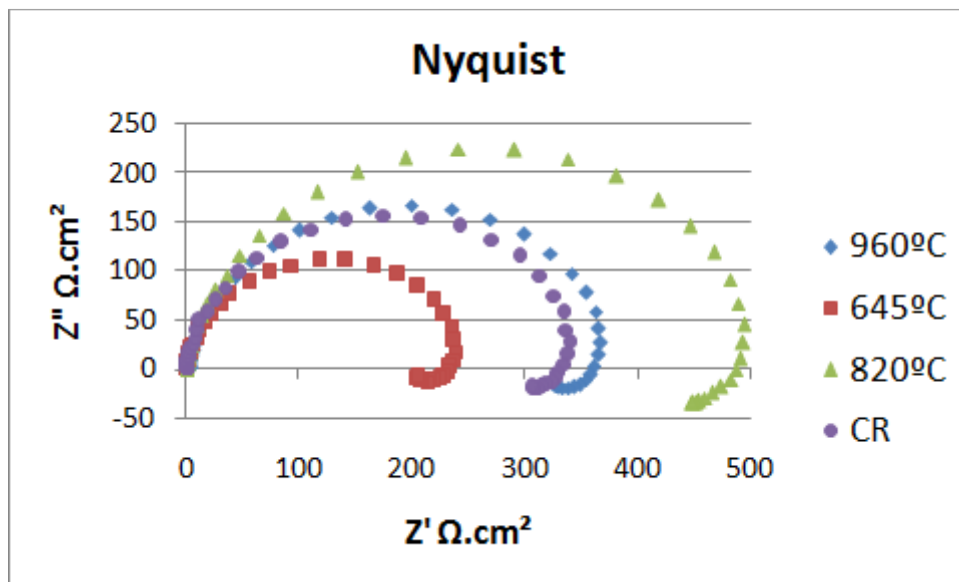


d) D3 (820°C)



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.5: Comparação dos diagramas de Nyquist a, b, c, d para as amostras conduzidas no OCP.



Fonte: Elaborado pelo autor

A capacitância da dupla camada (C) está relacionada com o semicírculo capacitivo levemente achatado, assim, pode ser substituída por um elemento de fase constante (CPE), que é um componente que descreve capacitâncias não ideais, geralmente relacionadas a superfícies heterogêneas (LEBRINI *et al.*, 2011); (SANTOS, 2007).

Já o semicírculo indutivo está associado à adsorção de compostos químicos intermediários na superfície do eletrodo de trabalho (GAO *et al.*, 2009). Esses compostos conferem um campo magnético ao eletrodo, resultando em um comportamento característico de um indutor (L) (HARRINGTON; DRIESSCHE, 2011).

A indutância pode ainda ser atribuída ao fato de que, nos estágios iniciais, o processo de corrosão do aço inoxidável duplex é controlado pela dissolução anódica do metal, gerando íons que permanecem adsorvidos na superfície. As reações que representam o mecanismo de corrosão são:



Sendo $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ o intermediário mais provável dentre outros que podem estar presentes (GAO *et al.*, 2009).

O tamanho do arco capacitivo pode ser relacionado com o grau de sensitização do material, sendo assim, o material mais sensitizado e conseqüentemente o que apresenta a menor resistência à corrosão intergranular, apresenta o menor arco (GAO *et al.*, 2009). Avaliando a figura 4.5 e comparando com os resultados de DL EPR da tabela 4.2, a amostra D3 que apresenta o maior índice de sensitização superou o arco da amostra CR, este resultado não corresponde ao encontrado por GAO *et al.*(2009), porem esta de acordo ao encontrado por CHAVES (2002).

Os parâmetros obtidos para o modelo proposto por GAO *et al.*(2009), para os resultados de impedância conduzidos no ocp, estão apresentados na Tabela 4.3 e na figura 4.6. Todos os resultados estão em função da área do eletrodo de trabalho, que foi exposta a solução. Os Valores de χ^2 são indicados na tabela 4.4. Uma vez que os valores de χ^2 das simulações são razoavelmente pequenos, existe uma boa qualidade nos ajustes propostos.

Na tabela A do anexo 1, os resultados das transformadas de kramers-kronig são exibidos. Valores de $\chi^2 < 10^{-3}$ para as transformadas k-k, garantiram a representatividade física do modelo empregado frente ao sistema sob investigação (SILVA, 2013).

Tabela 4-3: Parâmetros obtidos para amostra conduzidas no OCP Circuito a) R(QR[RL])

	CR		D3 - 820 °C		F3 - 960 °C		C3 - 645 °C	
	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Rsol(Ωcm^2)	0,979	0,349	0,896	0,419	2,276	0,797	1,067	0,434
Yo($\mu \Omega^{-1}\text{s}^{-n}\text{cm}^{-2}$)	534	87	261	19	439	41	571	16
N	0,925	0,005	0,918	0,004	0,921	0,002	0,924	0,002
Rct(Ωcm^2)	359	12	533	20	384	4	255	5
Yo*Rct	190982	25366	138838	4960	168898	17048	145580	1260
L(kHcm ²)	10,438	0,804	14,232	0,907	7,810	0,600	3,590	0,121
Rads(k Ωcm^2)	1,772	0,112	2,300	0,372	1,775	0,138	1,087	0,065
L*Rads	18,537	2,386	32,737	5,718	13,915	2,179	3,906	0,353
Área (cm ²)	0,81	0,02	0,82	0,04	0,82	0,01	0,80	0,001

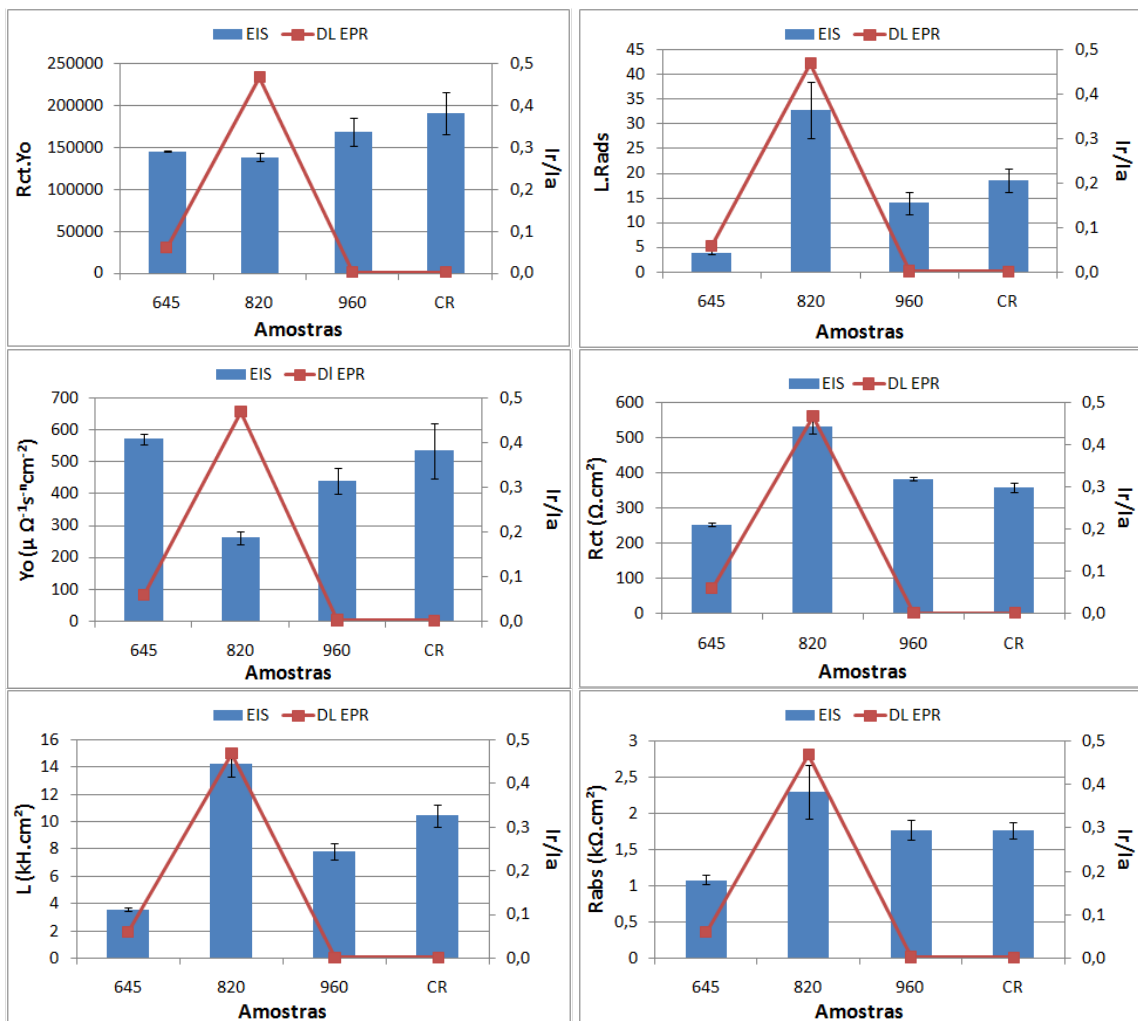
Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 4-4: Indicador de qualidade da simulação

	χ^2
Cr	0,013
D3 - 820 °C	0,0136
F3 - 960 °C	0,0058
C3 - 645 °C	0,0108

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.6: Parâmetros de simulação para amostras conduzidas no OCP



Fonte: Elaborado pelo autor

O primeiro arco corresponde ao efeito combinado entre o elemento de fase constante (CPE) e a dissolução do metal, enquanto a resistência à transferência de carga (Rct) se relaciona ao diâmetro do arco. A impedância do elemento de fase constante pode ser representada conforme a equação 20, onde Y_o representa a magnitude da admitância em $\Omega^{-1}cm^2s^{-n}$ (GAO *et al.*, 2009).

Um valor muito alto de Y_o significa que o transporte de íons aumentou através da dupla camada. Assim, uma capacitância maior aliada de uma menor resistência à transferência de carga indica menor resistência à corrosão seletiva. Deste modo, a formação de zonas depletadas em cromo e molibdênio (sensitizadas) podem melhorar o transporte de íons e acelerar a dissolução do aço. (GAO *et al.*, 2009).

GAO *et al.*, (2009) observou em seu trabalho que Y_o aumentava com a sensitização e R_{ct} diminuía, por outro lado os parâmetros L e R_{ads} , evoluíam ambos de forma oposta ao grau de sensitização, tendendo a valores menores de acordo com o maior nível de sensitização.

Avaliando a tabela 4.3 e a figura 4.6, é possível notar que os valores de Y_o , R_{ct} , L e R_{ads} não correspondem às tendências encontradas por GAO *et al.*(2009). Dado o nível de sensitização, a amostra D3 deveria apresentar Y_o superior às demais amostras, seguida por C3, F3 e CR respectivamente. Em relação ao parâmetro R_{ct} , a amostra CR é aproximadamente 32,6% menor que a amostra D3. Essa relação corresponde a encontrada por CHAVES (2002), que foi de 39%. Já L e R_{ads} apresentaram tendências opostas às observadas por GAO *et al.*(2009), uma vez que a amostra D3 apresentou os maiores valores entre todas as amostras.

Segundo ARUTUNOW e DAROWICKI (2008), os parâmetros Y_o , R_{ct} , R_{ads} e L não devem ser usados isoladamente para avaliar a taxa de dissolução, pois dependem da área atacada no contorno de grão. Para eliminar o problema, ARUTUNOW e DAROWICKI (2008) sugeriu um produto entre Y_o e R_{ct} e outro entre R_{ads} e L , deste modo, os produtos passam a representar respectivamente a constante de tempo da reação de transferência de carga e a constante de tempo do processo de adsorção do intermediário. Em seu trabalho, GAO *et al.*(2009) mostra a relação inversa dos produtos com os níveis de sensitização, sendo os menores valores dos produtos, associados aos maiores níveis de sensitização.

Para o produto $Y_o.R_{ct}$, é possível observar uma tendência compatível com os resultados obtidos por DL-EPR. A amostra CR apresenta o maior valor $R_{ct}.Y_o$, indicando maior resistência a corrosão intergranular. Na seqüência, a amostra F3, apresenta um valor apenas 9% menor apesar da presença de 17% da fase sigma, este resultado se deve ao efeito da recuperação ou “cura” responsável por reduzir a depleção dos elementos de liga ao longo dos contornos de grão (GONG *et al.*, 2010). Os resultados do produto para as amostras C3 e D3 são aproximadamente 25% menor em relação à amostra CR, com uma diferença de 1% entre elas.

O resultado do produto L e Rads não é compatível ao encontrado por GAO *et al.*, (2009), uma vez que a amostra D3, a mais sensibilizada, apresenta o maior valor.

Apenas o produto Yo.Rct refletiu o efeito da sensibilização conforme o modelo proposto por GAO *et al.* (2009), os demais resultados, algumas vezes seguiram tendências opostas e não permitem uma conclusão mais apurada da relação entre os níveis de sensibilização e os parâmetros obtidos por impedância eletroquímica.

4.2.2 Ensaios conduzidos no potencial de passivação

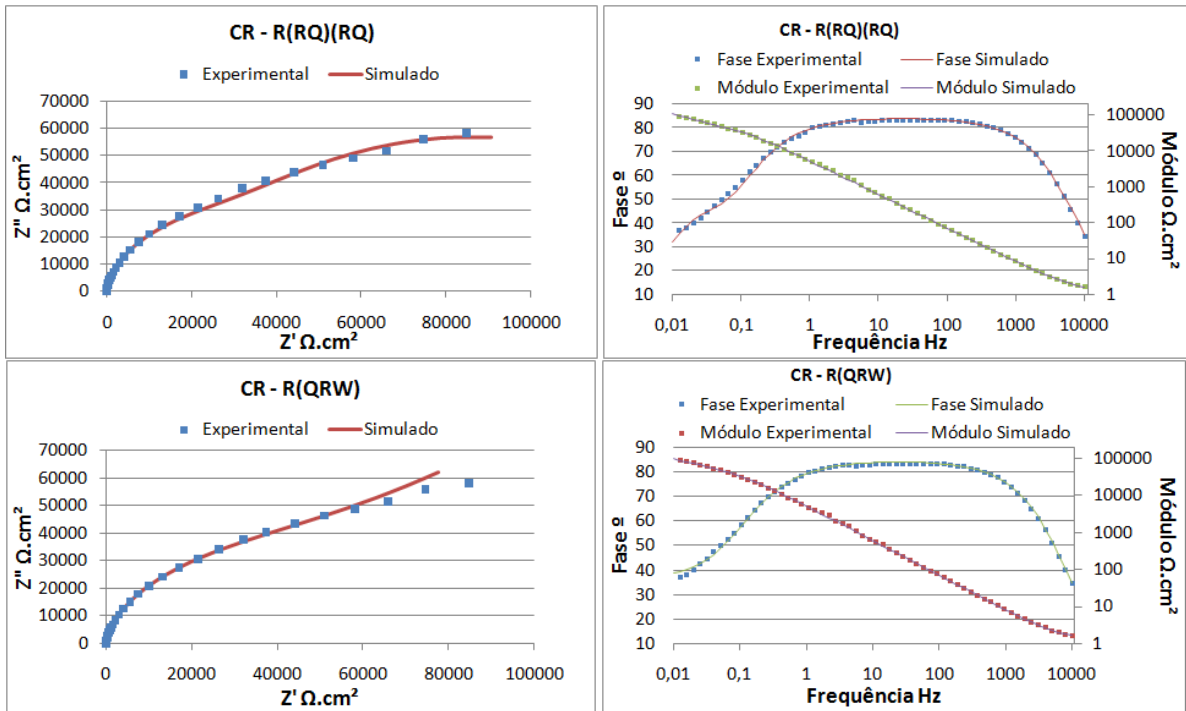
A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis está intimamente relacionada com o filme passivo formado na sua superfície. A eficácia deste filme passivo pode diminuir como consequência do processo de sensibilização dos aços devido a formação de regiões empobrecidas em Cromo (WOLYNEC, 2003); (N.E. HAKIKI, 1995); (J. PAN, 1998). Estas regiões empobrecidas podem favorecer a formação de defeitos na camada passiva que aumentam difusão ao longo do filme passivo (GAO *et al.*, 2009); (YAO *et al.*, 2009).

Na Figuras 4.7 são apresentados respectivamente os diagramas de Nyquist e os diagramas de Bode e as respectivas simulações de acordo com os circuitos da figura 4.3 b e c. Na figura 4.8 é apresentada a sobreposição dos diagramas de Nyquist para as amostras conduzidas no potencial de passivação em torno de + 350 mV_{SCE}. Observa-se que entre os diagramas das amostras CR e F3 e entre C3 e D3 são muito similares. Todas as curvas apresentam um arco capacitivo seguido de uma pequena mudança na inclinação nas baixas frequências, que fica mais evidente na amostra D3. As formas das curvas apresentadas são típicas de ligas ferro-cromo completamente passivadas, caracterizadas por elevados valores de impedância e comportamento capacitivo não-ideal (LEIVA-GARCÍA *et al.*, 2015). A mudança de inclinação nas baixas frequências indica o começo de um novo processo, provavelmente ligado a difusão (GOJIC; MARIJAN; KOSEC, 2000).

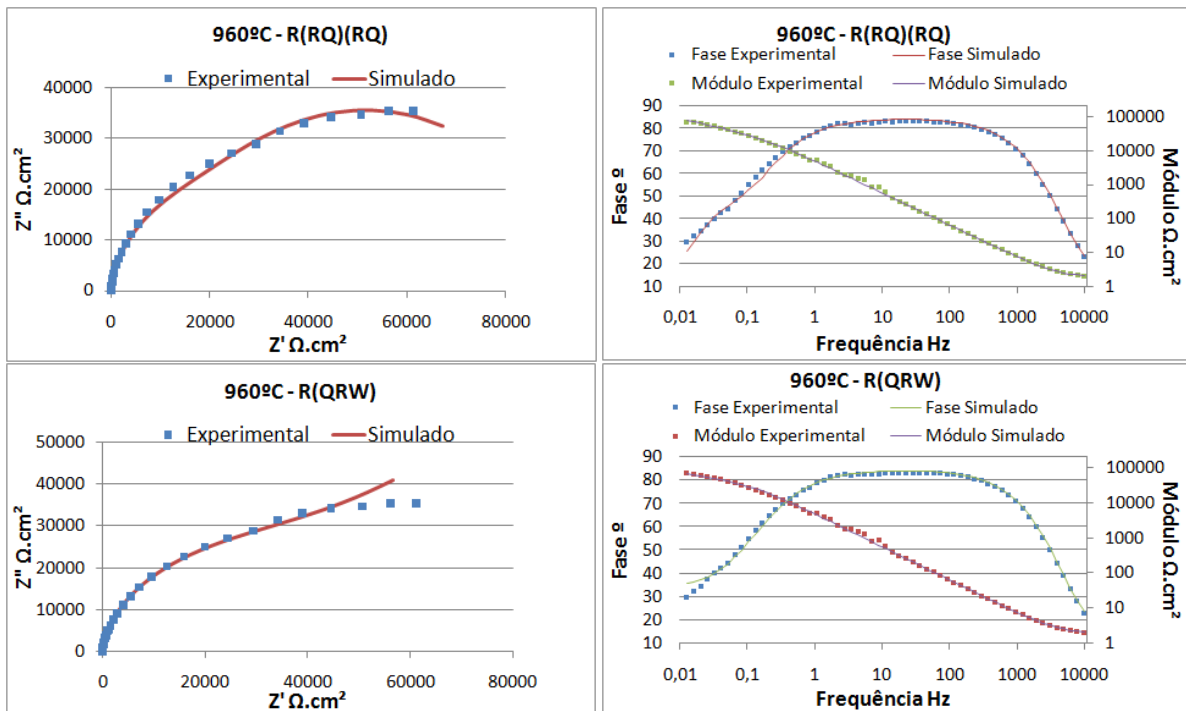
Na figura 4.8 nota-se que o arco de impedância da amostra CR é muito maior que as demais amostras que sofreram tratamento térmico. Além disso, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, provocando diferentes níveis de sensibilização, os tamanhos dos arcos diminuem. Este comportamento está de acordo com os resultados obtidos por outros autores que trabalharam com diferentes aços inoxidáveis (GAO *et al.*, 2009; (YAO *et al.*, 2009).

Figura 4.7: Diagramas de Nyquist e os diagramas de Bode para amostra conduzidas no potencial de passivação a) CR; b) F3 (960°C); c) C3 (645°C); d) D3 (820°C)

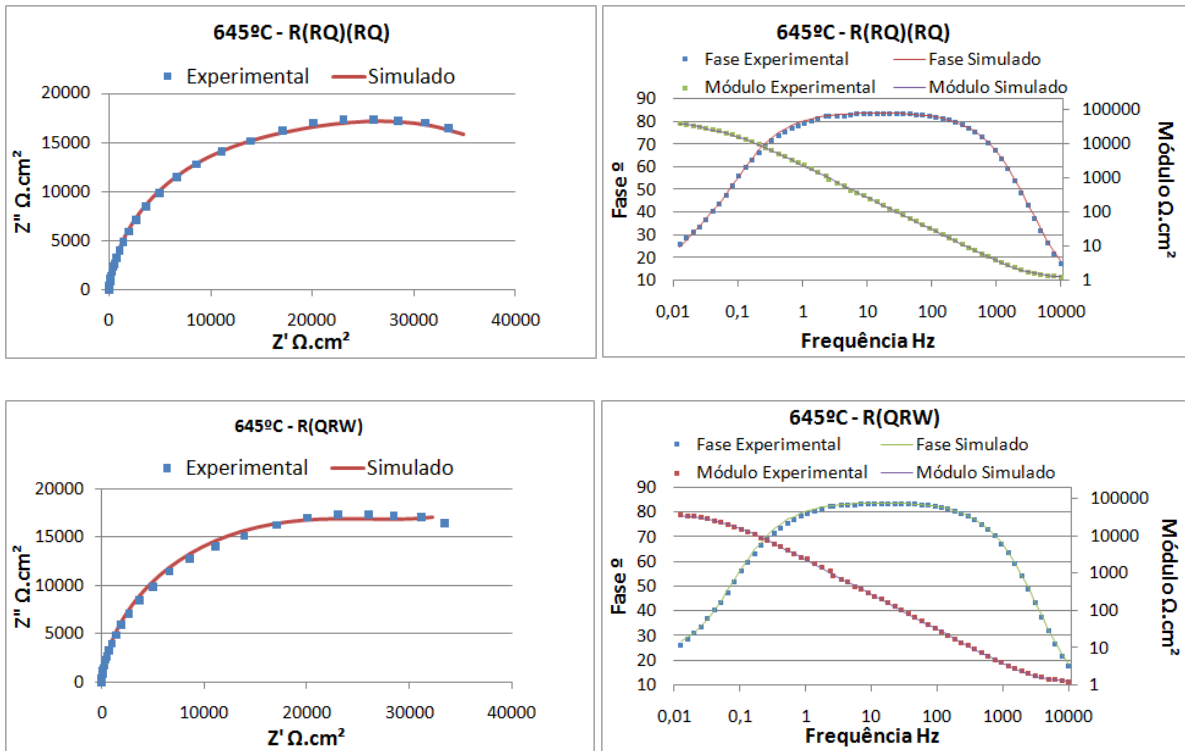
a) CR



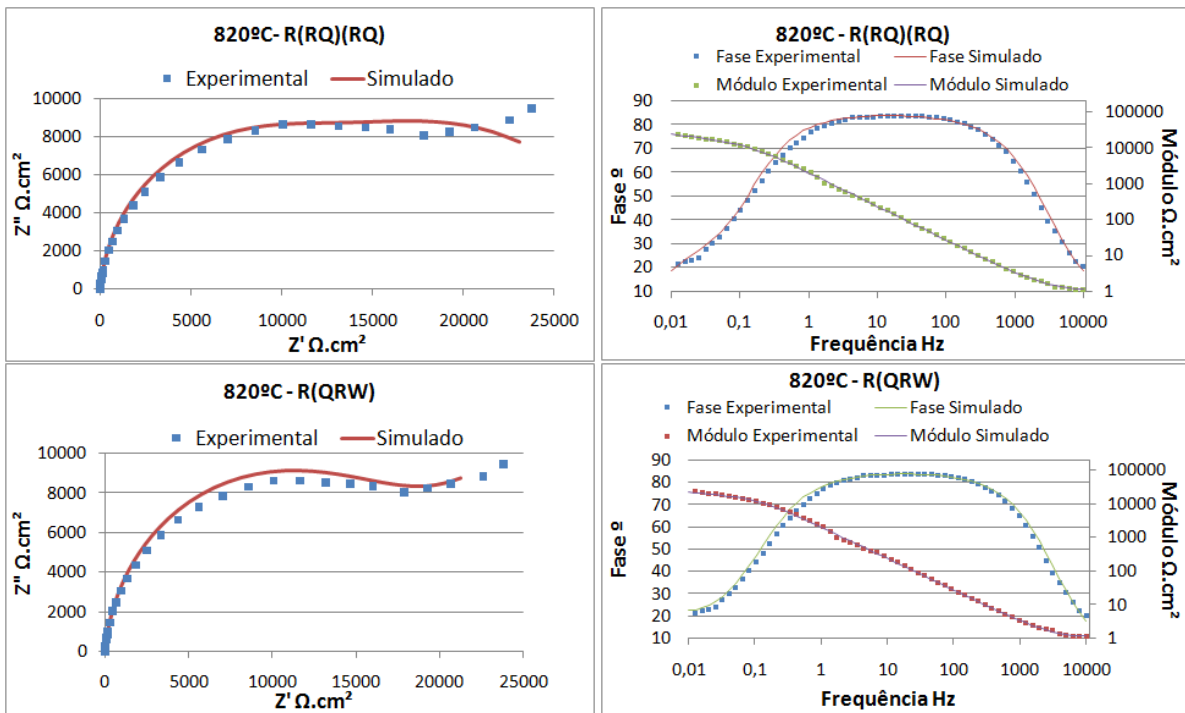
b) F3 (960 °C)



c) C3 (645°C)

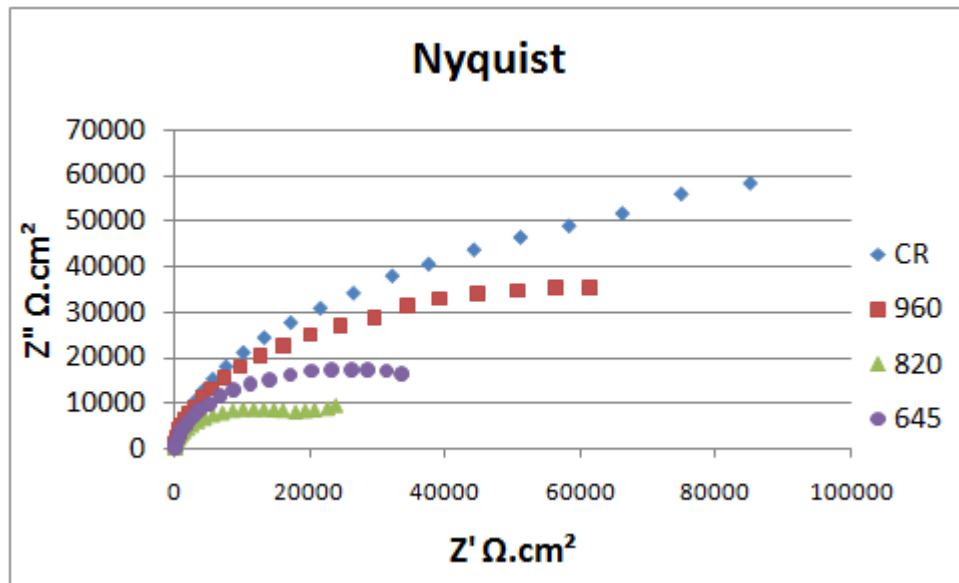


d) D3 (820°C)



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.8: Comparação dos diagramas de Nyquist para as amostras passivadas.



Fonte: Elaborado pelo autor

As amostras passivas foram modeladas segundo os circuitos da figura 4.3 b e c em virtude da indefinição de uma segunda constante de tempo, uma vez que o processo difusivo não ficou bem caracterizado. Os parâmetros obtidos para o modelo proposto por GOJIC; MARIJAN; KOSEC (2000) para os resultados de impedância conduzidos no potencial de passivação em + 350 mV_{SCE}, estão apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6 além da figura 4.9. Todos os resultados estão em função da área do eletrodo de trabalho que foi exposta a solução.

O elemento de Warburg (w) do circuito eletroquímico equivalente Q[RW] (figura 4.3 C) é avaliado através do coeficiente de Warburg (r) expresso pela equação 19.

Os Valores de χ^2 são indicados na tabela 4.7. Uma vez que os valores de χ^2 das simulações são razoavelmente pequenos, existe uma boa qualidade nos ajustes propostos.

Na tabela B do anexo 1, os resultados das transformadas de kramers-kronig são exibidos. Valores de $\chi^2 < 10^{-3}$ para as transformadas k-k garantiram a representatividade física do modelo empregado frente ao sistema sob investigação (SILVA, 2013).

Tabela 4-5: Parâmetros obtidos para amostra conduzidas em + 350 mV_{SCE} circuito b) R(QR)(QR)

	CR		F3 - 960 °C		D3 - 820 °C		C3 - 645 °C	
	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Rel (Ωcm^2)	1,07	0,31	1,77	0,001	1,12	0,02	1,17	0,01
Qct ($\mu\Omega^{-1}\text{s}^{-n}\text{cm}^{-2}$)	69	7	57	1	91	3	111	2
Nct	0,929	0,002	0,929	0,001	0,946	0,004	0,935	0,001
Rct ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	22,1	2,8	22,4	1,5	12,9	2,1	13,8	1,6
Rfilm ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	119,3	35,5	72,4	8,5	15,9	2,4	31,7	8,1
Qfilm ($\mu\Omega^{-1}\text{s}^{-n}\text{cm}^{-2}$)	106	48	114	8	558	70	206	16
Nfilm	0,944	0,002	0,943	0,002	0,939	0,025	0,946	0,002
Área (cm^2)	0,84	0,14	0,82	0	0,80	0	0,73	0

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 4-6: Parâmetros obtidos para amostra conduzidas em + 350 mV_{SCE} circuito c) (Q[RW])

	CR		F3 - 960 °C		D3 - 820 °C		C3 - 645 °C	
	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Rel (Ωcm^2)	1,18	0,28	1,78	0,015	1,13	0,01	1,16	0,01
Q ($\mu\Omega^{-1}\text{s}^{-n}\text{cm}^{-2}$)	36	6,4	37	1	77	0,9	70	3
N	0,937	0,003	0,935	0,001	0,946	0,001	0,94	0,001
Rfilm ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	55,0	11,1	42,2	3,4	16,0	1,8	26,9	3,6
r ($\text{k}\Omega\text{s}^{-0,5}\text{cm}^2$)	16,2	4,3	9,3	1,6	1,9	0,4	3,6	1,3
Área (cm^2)	0,84	0,15	0,82	0	0,8	0	0,74	0

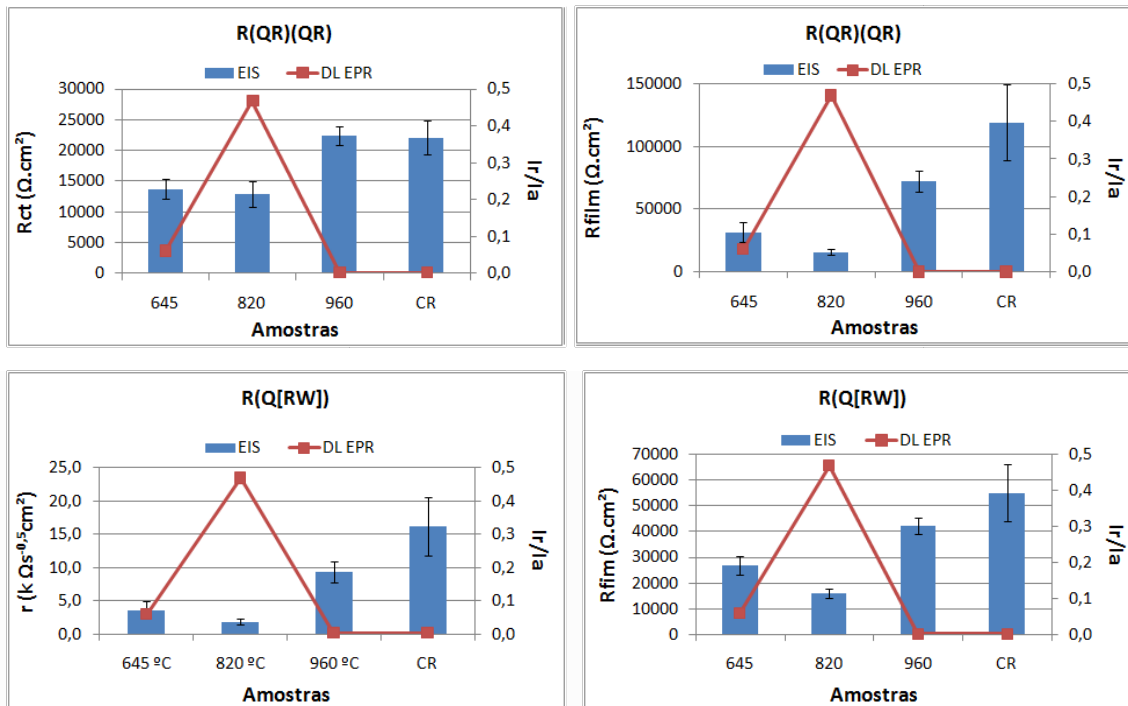
Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 4-7: Indicador de qualidade da simulação para amostra conduzidas em +350mV_{SCE}

	χ^2	χ^2
	R(QR)(QR)	R(Q[RW])
CR	2,74E-03	2,50E-02
F3 - 960 °C	2,20E-02	4,18E-02
D3 - 820 °C	3,51E-03	4,22E-03
C3 - 645 °C	9,20E-04	2,07E-02

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.9: Parâmetros de simulação dos dados experimentais obtidos para as amostras ensaiadas no potencial de passivação



Fonte: Elaborado pelo autor

Os dois modelos de circuito eletroquímico utilizados na simulação dos resultados de impedância das amostras passivas indicam a mesma tendência nos resultados. O valor de R_{ct} depende fortemente da existência de poros e outros defeitos nas quais o eletrólito pode penetrar, fornecendo assim uma indicação do aparecimento de tais defeitos no filme passivo. Se a camada é muito porosa, o valor de R_{ct} é próximo do valor da resistência da solução (BELO; HAKIKI; FERREIRA, 1999) apud (LEIVA-GARCÍA *et al.*, 2015), fato que não ocorreu no presente trabalho. Além disso, o valor de R_{ct} diminui como consequência da sensibilização provocada pelo tratamento térmico (LEIVA-GARCÍA *et al.*, 2015). Isto pode ser observado na tabela 4.5, uma vez que as amostras CR e F3 apresentam grande proximidade, sendo a amostra F3 não sensibilizada. Já as amostras C3 e D3 sensibilizadas, apresentam um menor valor de R_{ct} de acordo com os respectivos níveis de sensibilização.

Por outro lado, os valores de R_{film} são muito maiores que os valores de R_{ct} , indicando uma película compacta. No entanto, nota-se o efeito do tratamento térmico porque os valores de R_{film} são claramente menores para as amostras C3 e D3 sensibilizadas, tanto pelos resultados da tabela 4.5 como da tabela 4.6. Os valores da capacitância do filme também

umentam de acordo com o nível de sensitização, indicando que o filme formado pode ser mais fino ou possuir uma maior área superficial, devido ao maior número de defeitos. As capacitâncias Q e Q_{film} de ambos os modelos, são maiores para C3 e D3 respectivamente e menores para CR e F3, sendo quase inexistente a diferença entre o modelo da tabela 4.6 e pequena no modelo da tabela 4.5 (LEIVA-GARCÍA *et al.*, 2015).

A impedância de Warburg pode estar relacionada ao começo do processo de difusão resultante da oxidação do Cromo(III) para outras espécies de cromo de maior Valência GOJIC; MARIJAN; KOSEC(2000). Segundo LEIVA-GARCÍA *et al.* (2015), regiões sensitizadas podem favorecer a formação de defeitos na camada passiva aumentando a difusão ao longo do filme passivo. Assim, avaliando a impedância de Warburg de acordo com a equação 19, é possível notar que o aumento do coeficiente de difusão implica na diminuição da impedância de Warburg. Deste modo percebe-se que, nos resultados da tabela 4.6, o coeficiente de Warburg (r) sofre influência do efeito do tratamento térmico, uma vez que D3, a amostra mais sensitizada, apresenta o menor valor para impedância de Warburg e Cr, o maior.

Os dois modelos de circuito eletroquímico utilizados na simulação dos resultados de impedância das amostras passivas indicaram ótima concordância para as amostras C3 e D3, onde R_{film} variou muito pouco entre os modelos. A discordância maior entre os modelos ocorreu entre as amostras CR e F3, onde a variação de R_{film} foi superior a 100% para a amostra CR. Este resultado pode ser relacionado à indefinição de uma segunda constante de tempo nas amostras CR e F3, uma vez que, nas amostras C3 e D3 a segunda constante que possivelmente indica a presença da difusão é mais bem definida.

Independente do modelo utilizado, os resultados indicam sensibilidade do filme em relação ao tratamento térmico, e são compatíveis aos resultados encontrados pelo ensaio de DL EPR e por (GAO *et al.*, 2009). Em virtude disto, é possível que a insensibilidade para os ensaios conduzidos no OCP esteja relacionada com a modificação da área efetivamente atacada entre as amostras com diferentes tratamentos térmicos, e que, não foi considerada na avaliação dos resultados. Com a formação do filme passivo, a área em análise garantidamente passa a ser compatível entre todas as amostras, pois a formação do filme ocorre sobre toda superfície atacada.

4.2.3 Ajustes do modelo

Como sugerido por ARUTUNOW; DAROWICKI (2008), os parâmetros eletroquímicos obtidos têm forte dependência da área atacada nos contornos de grão, assim, é possível que em virtude dos tratamentos térmicos que propiciaram grandes mudanças na composição das fases, o tamanho das áreas susceptíveis ao ataque ao longo dos contornos de grão, tenha sofrido grandes modificações entre as amostras, impossibilitando uma comparação direta entre os resultados.

4.2.3.1 Por fração de Sigma

Uma vez que a fase sigma apresenta grande fração volumétrica na amostra D3 (32%), sendo ela rica em Cr, Mo e Si, onde o Cr é elemento em maior proporção (HUANG; SHIH, 2005; SATHIRACHINDA; PETTERSSON; PAN, 2009; SHEK; WONG; LAI, 1997) a resistência à corrosão desta fase é muito maior que das demais, assim é razoável supor que a área ocupada por sigma deva ser excluída ao avaliar os resultados. Esta hipótese parece coerente ao observar os trabalhos de CHAVES (2002) e GAO *et al.* (2009), pois no primeiro foi observado que a amostra tratada a 850°C apresentou grande quantidade de fase sigma e sensitização, com Rp superior ao da amostra CR, enquanto no segundo, a amostra tratada termicamente que obteve maior nível de sensitização apresentou pouca fase sigma e o Rp desta foi inferior ao CR.

Assim, a nova área a ser considerada para avaliação dos resultados de impedância, seria o produto da área do eletrodo de trabalho exposta a solução pelo fator de correção, obtido através da equação 23:

$$A' = 1 - \sigma \quad \text{Eq.(23)}$$

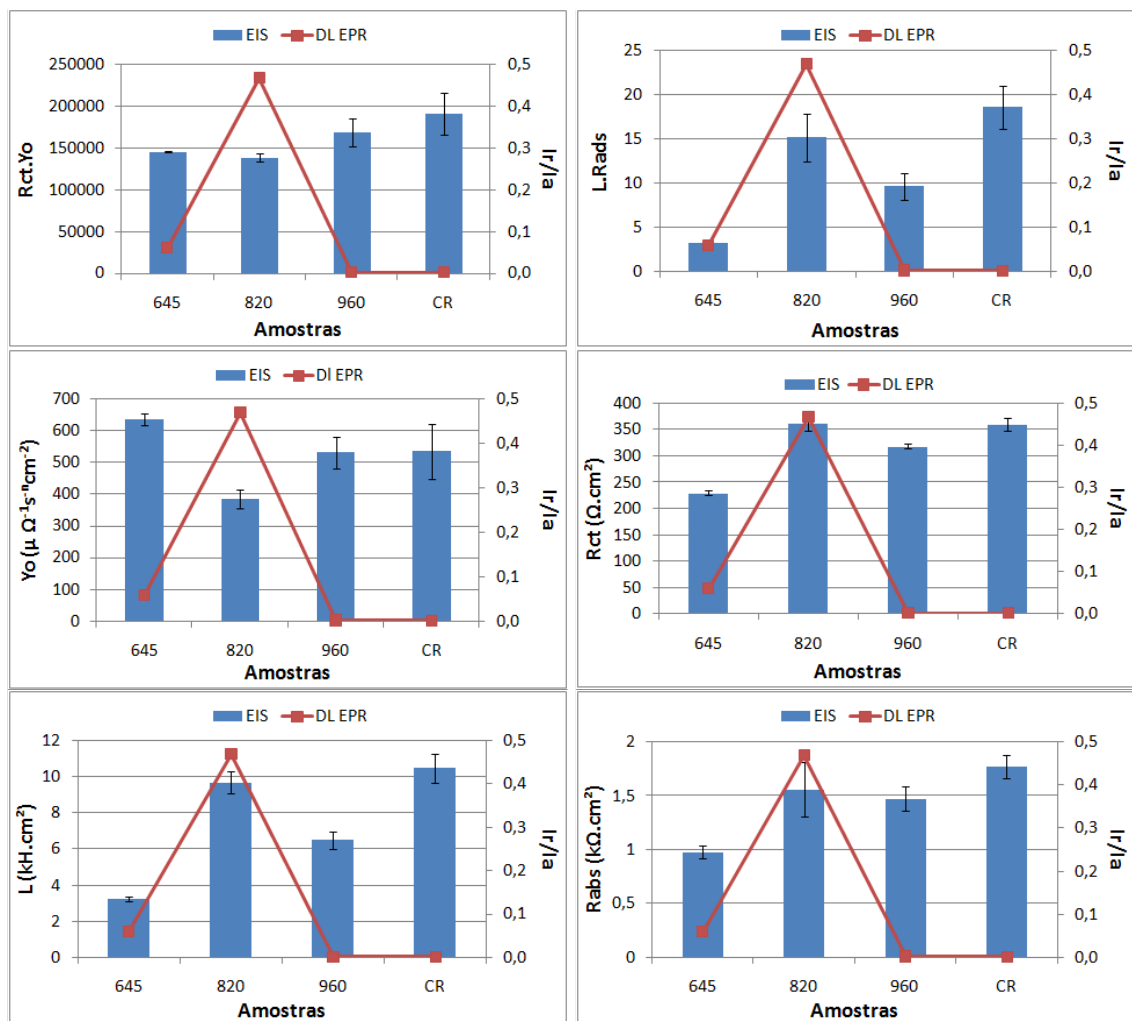
Onde A' é o fator para correção da área baseado na fração de sigma e σ é o percentual de sigma segundo a tabela 4.1.

Tabela 4-8: Parâmetros obtidos para amostras ensaiadas no OCP após correção da área por fração volumétrica de sigma.

	CR		D3 - 820 °C		F3 - 960 °C		C3 - 645 °C	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
Rsol (Ωcm^2)	0,979	0,349	0,609	0,285	1,88	0,661	0,961	0,391
Yo ($\mu\Omega^{-1}\text{s}^{-n}\text{cm}^{-2}$)	534	87	384	28	530	49	634	18
N	0,925	0,005	0,918	0,004	0,921	0,002	0,924	0,002
Rct (Ωcm^2)	359	12	362	14	319	4	230	5
Yo*Rct	190982	25366	138838	4960	168898	17048	145580	1260
L (kHcm^2)	10,438	0,804	9,668	0,616	6,482	0,498	3,236	0,109
Rads ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	1,772	0,112	1,562	0,253	1,473	0,114	0,980	0,058
L*Rads	18,537	2,386	15,107	2,639	9,584	1,501	3,174	0,287
Área (cm^2)	0,81	0,02	0,57	0,03	0,67	0,02	0,73	0,01

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.10: Parâmetros de simulação obtidos para amostras ensaiadas no OCP após correção da área pela fração volumétrica de fase sigma



Fonte: Elaborado pelo autor

Avaliando a tabela 4.8, é possível notar que os valores de Y_0 , Rct, L e Rads ainda não correspondem às tendências encontradas por GAO *et al.*(2009). Dado o nível de sensitização, a amostra D3 deveria apresentar Y_0 superior às demais amostras, seguida por C3, F3 e CR respectivamente. A amostra C3 permanece sendo a amostra com maior Y_0 . Em relação ao parâmetro Rct, as amostras CR e D3 não apresentam grandes diferenças. Essa relação de igualdade entre o Rct da amostra CR e D3 não corresponde nem a relação encontrada por CHAVES (2002) e nem a tendência encontrada por GAO *et al.* (2009). Já para os parâmetros L e Rads, a amostra D3 apesar da redução, segue muito superior à amostra C3, indicando novamente pouca correspondência entre os resultados e o nível de sensitização produzido pelo tratamento térmico.

O produto de Y_0 e Rct, como sugerido por ARUTUNOW e DAROWICKI (2008), mostra correspondência com os resultados obtidos por DL-EPR, enquanto o produto de L e Rads não. A amostra CR apresenta o maior valor Rct.Q, indicando maior resistência à corrosão intergranular. Na sequência, a amostra F3, apresenta um valor aproximadamente 12% menor, este resultado se deve ao efeito da recuperação ou “cura”. O resultado do produto para as amostras C3 e D3 é aproximadamente 23,7 e 27,3% menor em relação à amostra CR, com uma diferença de 4,3% entre elas. Já o produto L.Rads ainda indica superioridade da amostra D3 em relação às amostras, F3 não sensitizada e C3. Apesar de refletir melhor o efeito da sensitização no produto Rct e Y_0 , os demais resultados ainda não permitem uma conclusão mais apurada da relação entre os níveis de sensitização e os resultados obtidos por impedância eletroquímica.

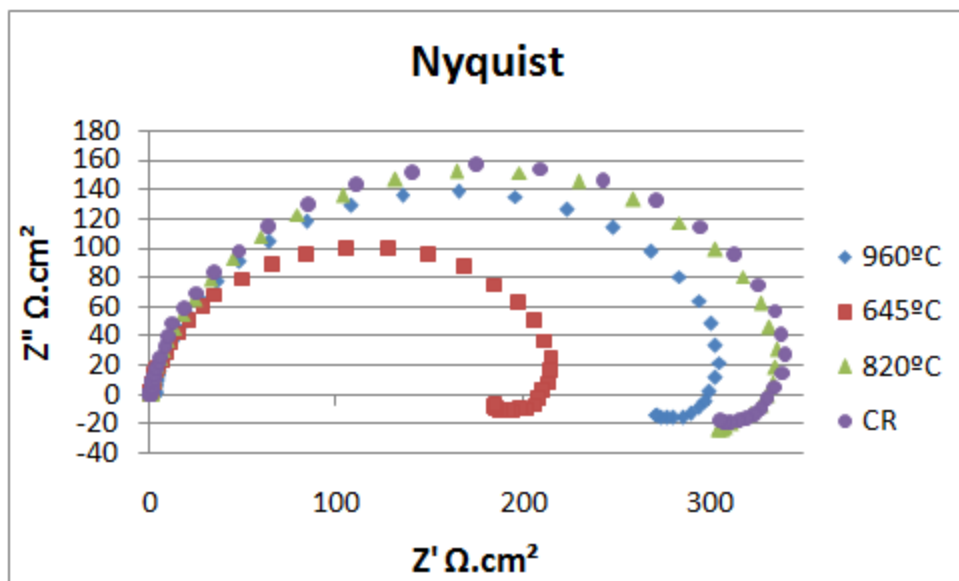
A quantidade de fase sigma das amostras D3 e F3, 17,01% e 32,07% respectivamente, bem como os respectivos níveis de sensitização encontrados pela relação Ir/Ia, 0,00237 e 0,468, indicam que apesar da presença de fase Sigma, ocorreu sensitização na amostra D3 mas não ocorreu na amostra F3. Assim, nem toda região do aço que contém fase sigma está empobrecida de cromo e molibdênio ao longo dos contornos de grãos. Desta forma, os números indicam que existe relevância não só na quantidade mas também na forma como as fases estão distribuídas. Então, apesar da correção considerar que a fração de área metálica é menor com aumento do teor de sigma (quantidade), não é possível relacionar com a influência da distribuição das fases (forma), o que possivelmente explica porque a correção não foi adequada.

Deste modo, alguma relação proporcional a área de contornos de grão seria mais interessante, uma vez que nessa região e adjacências é onde ocorre o empobrecimento em Cr

e Mo, relacionando assim, tanto a quantidade como a influência da forma que as fases foram distribuídas.

A figura 4.11 mostra a superposição dos gráficos de Nyquist após a correção sugerida. As amostras C3 e F3 confirmam as tendências encontradas por GAO (2009) bem como as encontradas para os ensaios conduzidos na passivação. Com exceção de D3, as amostras que apresentaram um filme de menor qualidade também apresentam um arco menor. Porém, a amostra D3 ainda não corresponde com nenhum resultado anterior.

Figura 4.11: Comparação dos diagramas de Nyquist para as amostras ensaiadas no OCP corrigidos pela fração volumétrica de fase sigma



Fonte: Elaborado pelo autor

4.2.3.2 Por fração relativa de ferrita

A grande mudança nos teores de ferrita entre a amostra CR e D3, além do surgimento preferencial de sigma nos contornos da ferrita PADILHA; PLAUT; RIOS, (2007) e KOBAYASHI; WOLYNEC (1999) sugerem que o tamanho da área inicial de contornos de grão relacionada ao ataque, pode ter variado proporcionalmente com os teores de ferrita obtidos em cada tratamento térmico. Assim, tomando como base o teor de ferrita da amostra CR (cerca de 45%), a área de contorno deve variar proporcionalmente em relação a este teor inicial. Logo, as áreas devem ser corrigidas de acordo com os teores de ferrita da tabela 4.1 aplicando a equação 23:

$$A'' = F/0,45 \quad \text{Eq.(23)}$$

Onde A'' é o fator para correção da área baseado na proporção de ferrita, F é o percentual de ferrita segundo a tabela 4.1 e 45 é o valor inicial da fração de ferrita.

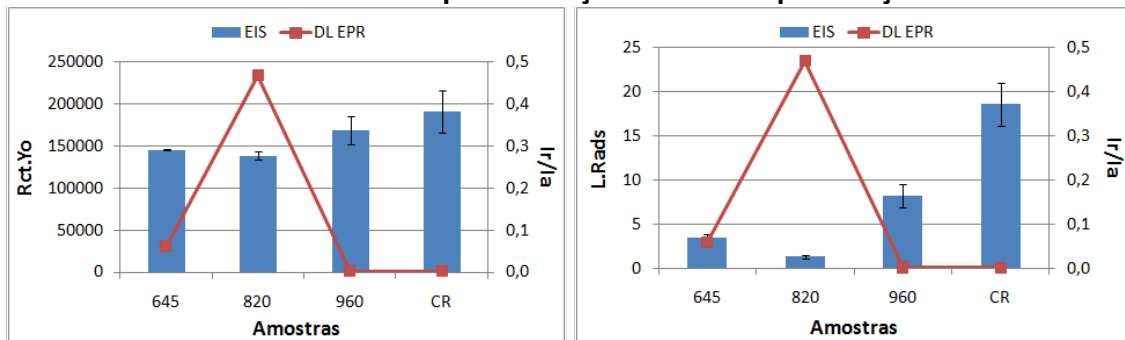
Ao multiplicar o fator de correção da área A'' , pela área do eletrodo de trabalho exposta a solução, temos como resultado a tabela 4.9.

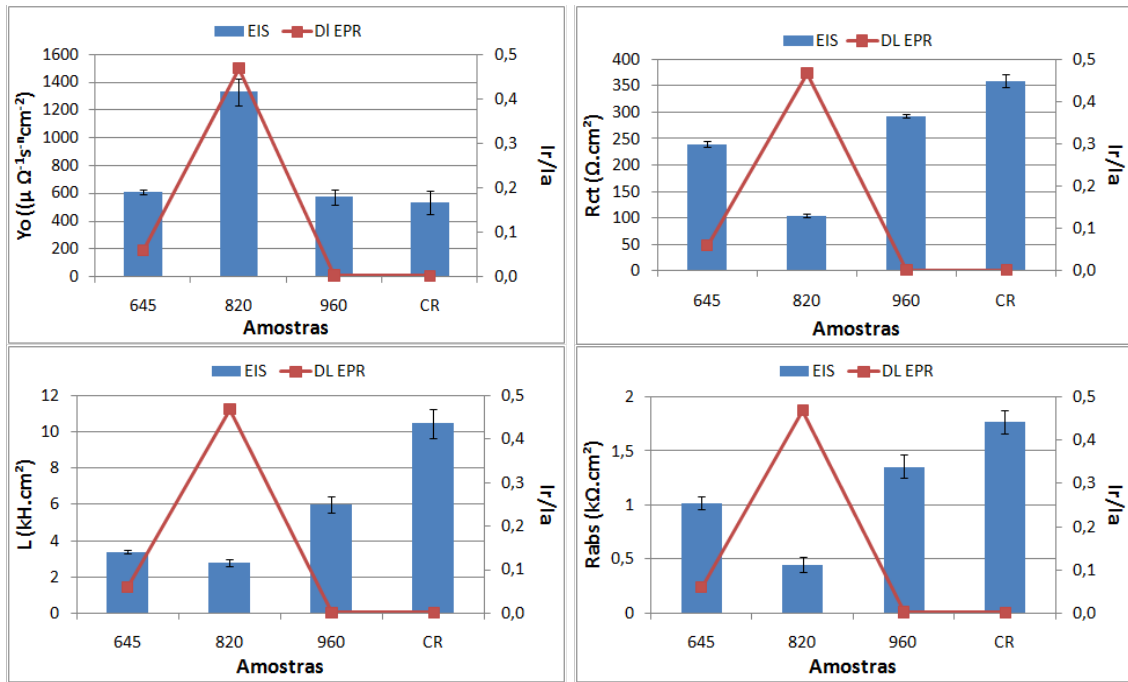
Tabela 4-9: Parâmetros obtidos para amostras ensaiadas no OCP após correção da área por fração relativa de ferrita

	CR		D3 - 820°C		F3 - 960 °C		C3 - 645 °C	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
$R_{sol}(\Omega cm^2)$	0,979	0,349	0,176	0,082	1,743	0,610	1,007	0,410
$Y_o (\mu\Omega^{-1}s^{-n}cm^{-2})$	534	87	1328	98	574	53	605	17
N	0,925	0,005	0,918	0,004	0,921	0,002	0,924	0,002
$R_{ct} (\Omega cm^2)$	359	12	105	4	294	3	241	5
$Y_o * R_{ct}$	190982	25366	138838	4960	168898	17048	145580	1260
$L (kHcm^2)$	10,438	0,804	2,795	0,178	5,983	0,459	3,390	0,115
$R_{ads} (k\Omega cm^2)$	1,772	0,112	0,452	0,073	1,359	0,106	1,026	0,061
$L * R_{ads}$	18,537	2,386	1,263	0,221	8,165	1,279	3,484	0,315
Área (cm^2)	0,80	0,02	0,16	0,01	0,62	0,02	0,77	0

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.12: Parâmetros de simulação para os dados experimentais obtidos para amostras ensaiadas no OCP após correção da área por fração relativa de ferrita.





Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados da tabela 4.9 e da figura 4.12 mostram que o parâmetro Y_o da amostra CR foi o menor dentre os demais, sendo assim, o transporte de íons ao longo da dupla camada foi pequeno, indicando que o seu processo de dissolução foi o mais lento. Em sequência, a amostra F3 apresentou um valor aproximadamente 7% maior, pois apesar de não estar sensibilizada segundo os ensaios de DL EPR, apresenta formação de fase sigma. As amostras C3 e D3 são superiores 13,3 e 148 % respectivamente, evidenciando um processo de dissolução acelerado devido à sensibilização (GAO *et al.*, 2009).

Os parâmetros R_{ct} , L e R_{ads} da amostra CR são superiores as demais amostras, isto indica que o material é menos susceptível a corrosão seletiva. A amostra F3, novamente apresenta valores inferiores aos obtidos para a amostra CR, provavelmente em virtude da presença de fase sigma, porém, em virtude de não estar sensibilizada, supera as amostras C3 e D3, que apresentaram respectivamente os menores valores (GAO *et al.*, 2009).

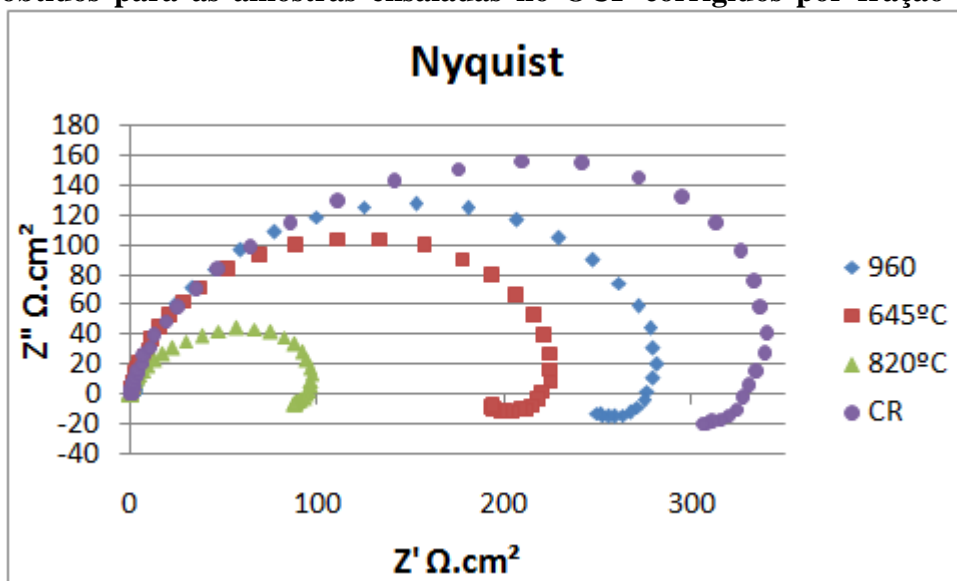
Os produtos $R_{ct}.CPE$ e $R_{ads}.L$ sugeridos por (ARUTUNOW; DAROWICKI, 2008), também indicam que as amostras D3 e C3 são mais susceptíveis a corrosão intergranular, em relação às amostra F3 e CR. Apesar do ensaio de DL-EPR ter medido um grau de sensibilização nulo para a amostra F3 em virtude do efeito de “cura”, o produto $R_{ads}.L$ além de R_{ct} , mostram que a EIE é capaz de quantificar que a zona recuperada da amostra F3 não tem a mesma propriedade que a amostra CR.

Os resultados obtidos com a correção da área por fração de ferrita são coerentes com os encontrados por GAO *et al* 2009, bem como confirmam as tendências obtidas ao avaliar o filme através dos modelos sugerido por (GOJIC; MARIJAN; KOSEC, 2000).

A figura 4.13 mostra a superposição dos resultados da representação de Nyquist após a correção sugerida. Todas as amostras confirmam as tendências encontradas por GAO *et al.*(2009), uma vez que, os arcos capacitivos estão dispostos de forma a mostrar que os materiais não sensitizados apresentam arcos maiores e conseqüentemente resistência á corrosão superior, indicando assim, sensibilidade dos resultados ao tratamento térmico. Em relação aos resultados encontrados para os ensaios conduzidos na passivação, as amostras que apresentaram um filme de menor qualidade também apresentam um arco menor.

O parâmetro $1/R_{\text{film}}$ para o circuito $R(QR[RL])$ das amostras passivadas e $1/R_{\text{ct}}$ das amostras conduzidas no OCP antes e após a correção está representado na 4.14. Através desta é possível notar que antes da correção não havia uma relação direta entre o parâmetro R_{ct} com os resultados de DL-EPR, sobretudo para a amostra D3. Ainda, é possível notar que após a correção o parâmetro R_{ct} segue a mesma tendência que o parâmetro R_{film} em relação aos resultados de DL-EPR evidenciando que a proposta apresentada esta de acordo não só com os resultados encontrados por GAO *et al.* 2009 como também com os resultados experimentais realizados no potencial de passivação.

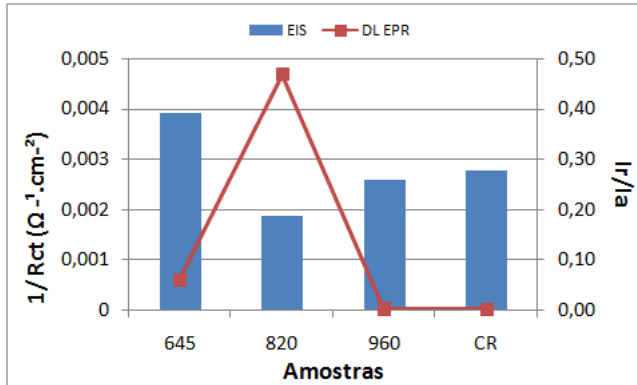
Figura 4.13: Comparação dos resultados da representação dos diagramas de Nyquist obtidos para as amostras ensaiadas no OCP corrigidos por fração relativa de ferrita



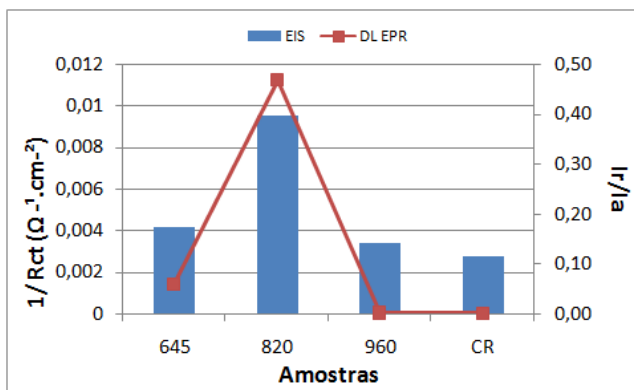
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.14: Comparação entre Rct não corrigido a) Rct corrigido b) e Rfilm c)

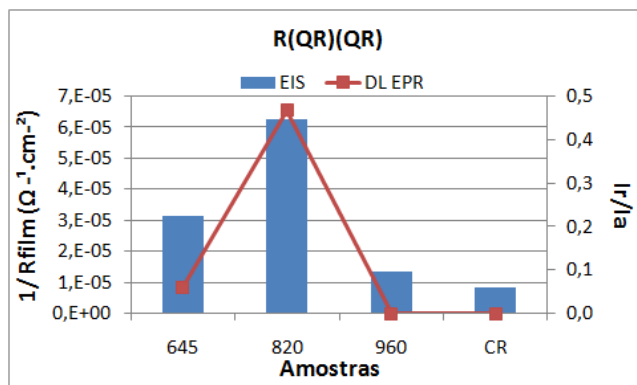
a) $1/R_{ct}$ não corrigido



b) $1/R_{ct}$ corrigido



c) $1/R_{film}$



Fonte: Elaborado pelo autor

5. CONCLUSÃO

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) mostram boa concordância com os resultados obtidos por DL-EPR, uma vez que, todos os parâmetros eletroquímicos avaliados (R_{ct} , R_{ads} , L , Y_0 , W , R_{film}) são sensíveis à variação do grau de sensitização. Os parâmetros também são sensíveis à microestrutura. Isso pode ser verificado através do parâmetro R_{ct} da amostra CR, obtido no OCP, ser muito superior ao da amostra F3 na mesma condição. Assim, mesmo a amostra F3 não estando sensitizada, o efeito da quantidade da fase sigma foi notado.

Os resultados de EIE para materiais tratados termicamente que sofrem grande mudança na proporção da microestrutura devem ser avaliados com cautela, de maneira que as áreas efetivamente atacadas podem sofrer grande variação, e devem ser devidamente compensadas antes da avaliação dos resultados.

Os resultados de EIE para aços inoxidáveis duplex tratados termicamente, sugerem que a área efetivamente atacada está mais fortemente relacionada à fração volumétrica de ferrita. Assim, quando os tratamentos térmicos provocam grandes mudanças na proporção das fases ferrita e austenita, os resultados devem ser corrigidos de maneira a considerar a variação na proporção de ferrita ao longo do tratamento.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar microscopia eletrônica de transmissão para identificar fases precipitadas em baixas frações volumétricas que não são facilmente detectadas por difração de raios-x.
- Realizar tratamento térmico entre as temperaturas de 645 a 820°C por tempo suficiente para ocorrer à recuperação, a fim de provocar apenas diferentes proporções de ferrita, para verificar a sua influência nos resultados.
- Realizar tratamento térmico entre temperaturas de 645 a 820°C por 12 horas, a fim de provocar diferentes proporções de ferrita com diferentes níveis de sensitização, para verificar os resultados obtidos neste trabalho.
- Realizar tratamentos térmicos em temperaturas acima de 750°C por tempo suficiente para que ocorra recuperação, a fim de verificar isoladamente a influência da fase sigma nos resultados.

7. ANEXO

Tabela A: Transformadas de kramers-kronig para amostras conduzidas no OCP.

	cr	820 °C	960 °C	645 °C
$\chi^2 (Z)$	2,37E-05	8,60E-06	7,90E-06	8,40E-06
$\chi^2 (Z')$	1,44E-05	4,60E-06	5,40E-06	5,40E-06
$\chi^2 (-Z'')$	9,37E-06	3,90E-06	2,50E-06	3,00E-06

Tabela B: Transformadas de kramers-kronig para amostras conduzidas em +350mV_{SCE}

	cr	820 °C	960 °C	645 °C
$\chi^2 (Z)$	6,850E-03	6,79E-03	9,71E-03	7,02E-03
$\chi^2 (Z')$	5,17E-03	2,67E-03	4,57E-03	5,76E-03
$\chi^2 (-Z'')$	1,65E-03	4,10E-03	4,86E-03	1,44E-03

8. BIBLIOGRAFIA

- ADHE, K. N. E. A. "Influence of sigma-phase formation on the localized corrosion behaviour of a duplex stainless steel". **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 5, p. 500-506, 2007.
- ALVAREZ-ARMAS, I. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering**, Rosario - Argentina, 2008.
- ARUTUNOW, A.; DAROWICKI, K. DEIS assessment of AISI 304 stainless steel dissolution process in conditions of intergranular corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 13, p. 4387-4395, Maio 2008. ISSN ISSN 0013-4686.
- BADJI, R. et al. Effect of solution treatment temperature on the precipitation kinetic of σ -phase in 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Science and Engineering: A**, v. 496, p. 447-454, 2008.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods-fundamentals and applications**. [S.l.]: John Wiley e Sons, 1980.
- BECERRA, H. ET AL. The corrosion of carbon steel in oil-in-water emulsions under controlled hydrodynamic conditions. **Corrosion Science**, v. 42, p. 561, 2000.
- BELO, M. D. C.; HAKIKI, N. E.; FERREIRA, M. G. S. Semiconducting properties of passive films formed on nickel-base alloys type Alloy 600: influence of the alloying elements. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 1, p. 2473 - 2481, March 1999. ISSN ISSN 0013-4686.
- BONNEL, K.; LE PEN, C.; PEBERE, N. **EIS Characterization of protective Coatings on Aluminum Alloys**. Anais do EIS 98. RIO DE JANEIRO: [s.n.]. 1998. p. 210-212.
- BORBA, R. M.; MAGNABOSCO, R. Alterações microestruturais entre 550°C e 650°C para o aço UNS S31803 (SAF 2205). **INOX**, São Paulo, n. 9, 2008.
- BORSATO, K. S. Avaliação das propriedades mecânicas, microestrutura e cinética de precipitação da fase sigma do aço inoxidável duplex UNS S31803. **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, n. Anais do 17º CBECIMAT, p. 5068-5079, 2006.
- BUENO, P. R. et al. Nanostructured Li Ion Insertion Electrodes. 2. Tin Dioxide Nanocrystalline Layers and Discussion on "Nanoscale Effect". **The Journal of Physical Chemistry B**, p. 8878-8883, Agosto 2003.
- CALLISTER, W. D. J. **Ciencia e engenharia de materiais**. 7ª. ed. Utah: John Wiley & Sons, 2007.
- CHAVES, R. **Investigação da corrosão seletiva do aço inoxidável duplex UNS S31803 através de técnicas eletroquímicas**. USP. São Paulo, p. 140. 2002.
- CHAVES, R. et al. **Evaluation of selective corrosion in UNS S31803 duplex stainless**, 2005.
- CHEN, T. H.; YANG, J. R. Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 Duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A311**, 08 Maio 2001. 28-41.
- ČÍHAL, V. et al. Applications of electrochemical polarization reactivation method: EPR test. **Journal of nuclear materials**, Praga, 2007.

ČÍHAL, V.; ŠTEFEC, R. On the development of the electrochemical potentiokinetic method. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3867–3877, 2001.

COSTA E SILVA, A. L. V.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2010.

DAVISON, R. M. et al. A review of worldwide developments in stainless steels, *Materials & Design*, v. 7, n. 3, p. 111–119, 1986. ISSN 0261-3069. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0261306986900014>>. Acesso em: 13 fev. 2015.

DAVISON, R. M.; REDMOND, J. D. A guide to using duplex stainless steels, *Materials & Design*, v. 12, p. 187-192, 1991. ISSN 0261-3069. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/026130699190162W>>. Acesso em: 08 jan. 2015.

DONG GU, J. et al. Fungal Degradation of Fiber-Reinforced Composite Materials. **Materials Performance**, v. 36, n. 3, p. 37-42, 1997.

ELMER, J. W.; PALMER, T. A.; SPECHT, E. D. In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel using synchrotron X-ray diffraction. **Materials Science and Engineering**, v. 459, 2007.

ESCRIBA, D. M. et al. Efeito do molibdênio na composição química da fase sigma em três tipos de aços inoxidáveis. In: **17º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu- PR, 2006.

ESCRIBA, D. M. et al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel, v. 60, n. 11, p. 1214-1219, 2009.

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

FONTES, T. F. et al. Avaliação da resistência à corrosão do aço inoxidável Superdúplex UR 52N+ envelhecido à 475°C. **18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Porto de Galinhas-PE, 2008.

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

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GOJIC, M.; MARIJAN, D.; KOSEC, L. Electrochemical Behavior of Duplex Stainless Steel in Borate Buffer Solution. **CORROSION**, v. 56, n. 8, Agosto 2000. ISSN 0010-9312.

GONG, J. et al. Evaluation of intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with an optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 18, p. 5077-5083, 2010. ISSN 0013-4686.

GOSH, S. K.; MONDAL, S. High temperature ageing behaviour of a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, West Bengal, India, v. 59, p. 1776–1783, Dezembro 2008.

GROUP, S. E. **Instrumental Methods in Electrochemistry**, London, Ellis Horwood, 251-283, 1990.

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

- HANDBOOK ASM INTERNATIONAL. **Metallography and microstructures**. Ohio: ASM international, 2004. 1184 p.
- HARRINGTON, D. A.; DRIESSCHE, P. V. D. Mechanism and Equivalent Circuits in Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 8005–8013, 2011.
- HUANG, C.; SHIH, C. Effects of nitrogen and high temperature aging on σ phase precipitation of duplex stainless steel. **Science direct**, Taiwan, v. 402, p. 66-75, 2005.
- J. PAN, C. L. R. F. A. J.-P. J. L. Characterization of high temperature oxide films on stainless steels by electrochemical-impedance spectroscopy. **Oxid. Met**, n. 50, p. 431–455, 1998.
- KARLSSON, L. Aços Inoxidáveis Passado, Presente e Futuro. **Revista Solução**, Contagem/MG, n. ESAB 100 anos, p. 45, Abril 2005.
- KOBAYASHI, D. Y.; WOLYNEC, S. Evaluation of the Low Corrosion Resistant Phase Formed During the Sigma Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels. **Materials Research**, v. 2, p. 239-247, 1999.
- KOVACH, C. W. **High Performance Stainless Steels**. v 11. ed. Canada: Nickel Development Institute, 2000.
- LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. New York: Modern Aspects of Electrochemistry, v. 32, 1999.
- LASIA, A. Applications of the Electrochemical Impedance Spectroscopy to hydrogen adsorption, Evolution and Absorption into Metals. **Modern Aspects of Electrochemistry**, New York, v. 35, p. 1 - 42, 2002.
- LEBRINI, M. et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy study of the Corrosion Behavior of Galvanized Steel and Electroplating Steel. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 3383–3387, 2011.
- LEITE, R. A. **Avaliação da tenacidade à fratura de uma junta soldada de um aço inoxidável super duplex com a utilização de proteção catódica**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2009.
- LEIVA-GARCÍA, R. et al. Study of the sensitisation process of a duplex stainless steel (UNS 1.4462) by means of confocal microscopy and localised electrochemical techniques. **Corrosion Science**, v. 94, p. 327-341, Maio 2015. ISSN 0010-938X.
- LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steel**, New Jersey, 2005.
- LOPEZ, N. et al. Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 229, n. 1-2, p. 123–128, Agosto 1997.
- MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy emphasizing solid materials and Systems**. New York: [s.n.], 1987.
- MACDONALD, J. R.; BARSOUKOV, E. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**. 2ª. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- MAGNABOSCO, R. Kinetics of Sigma Phase Formation in a Duplex Stainless Steel. **Materials Research**, v. 12, p. 321-327, 2009.

- MANSFELD, F. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigating Methods of Corrosion Protection. **Electrochemical Acta**, v. 35, p. 1533- 1544, 1990.
- MERTENS, S. F. et al. Short Term Deterioration of Polymer-Coated 55% Al-Zn – Part 1: Behavior of Thin Polymer Films. **Corrosion Journal**, v. 53, n. 5, 1997.
- MICHALSKA, M. . S. J. Qualitative and quantitative analysis of sigma and chi phases in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 56, p. 355-362, 2006.
- N.E. HAKIKI, S. B. B. R. M. D. C. B. The electronic structure of passive films formed on stainless steels. **Corrosion Sci**, v. 37, p. 1809–1822, 1995.
- NASCIMENTO, A. M., ET AL. Estudo das transformações de fases do aço inoxidável duplex UNS S31803 quando submetido a altas temperaturas. **Revista Tecnologia**, Fortaleza/ CE, v. 24, p. 13 - 22, 2003.
- NEWELL, H. D. Properties and characteristics of 27% chromium-iron. **Meta IProgress**, v. 50, p. 997-1035, 1946.
- PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R. Stainless steel heat treatment. In: IN: TOTTEN, G. E. **steel heat treatment Handbook**. 2. ed. Boca Raton, USA: Taylor & Francis, 2007. Cap. 12, p. 695-739.
- PARDAL, J. M. **Efeito dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, magnéticas e na resistência a corrosão de aços inoxidáveis**. UFF. Niterói, p. 411. 2009.
- PARK, C. J.; KWON, H. S. Effects of aging at 475°C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 44, p. 2817-2830, 2002.
- POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKY, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials characterization**, v. 58, p. 65-71, 2007.
- REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. Recrystallization-transformation combined reactions during annealing of a cold rolled ferritic-austenitic duplex stainless steel. **ISIJ International**, v. 38, p. 567–571, 1998.
- RESEARCH, P. A. Basics of electrochemical impedance spectroscopy: application note AC-1. **princeton appliedre search**, 2008. Disponível em: <<http://www.princetonappliedresearch.com/download.aspx?AttributeFileId=8406b254-b6d4-4341-9f48-87a04ce7ee3d>>. Acesso em: 2015 mar. 27.
- SANTOS, A. R. **ANÁLISE POR IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA "ON-LINE" DE CONJUNTOS ELETRODO/MEMBRANA (MEA) DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL A MEBRANA POLIMÉRICA**. ipen. São Paulo. 2007.
- SATHIRACHINDA, N.; PETTERSSON, R.; PAN, J. Depletion effects at phase boundaries in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS. **Corrosion Science**, 2009. ISSN 0010-938X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X09001966>>. Acesso em: 14 jan. 2015.
- SEDRIKS, J. A. **Corrosion of stainless steels**. 2ª. ed. New york: John Wiley & Sons, 1996.
- SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. **Revista Escola de Minas**, v. 60, 2007.

- SHEK, C. H.; WONG, K. W.; LAI, J. K. L. Review of temperature indicators and the use of duplex stainless steels for life assessment. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 19, p. 153 - 200, 1997.
- SILVA, C. H. P. E. **Estudo do efeito da temperatura de tratamento térmico na corrosão localizada do aço inoxidável duplex UNS S31803**. Ufes. Vitória, p. 99. 2014.
- SILVA, L. M. **Introdução a análise de sistemas eletroquímicos no domínio da frequência**. UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI - UFVJM. [S.l.], p. 108. 2013.
- SILVA, Y. P. Estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel empregando técnicas eletroquímicas e efeito das condições e tempo de estocagem em aço carbono. **Dissertação (Mestrado em Química) – UFRGS**, Porto Alegre, 2009.
- SOUZA JR., C. et al. The sigma phase formation in annealed UNS S31803 duplex stainless steel: Texture aspects. **Elsevier**, v. 59, p. 1301-1306, 2007.
- SOUZA, M. A. M. **MODELOS DE CIRCUITOS EQUIVALENTES PARA EXPLICAR ESPECTROS DE IMPEDANCIA DE DISPOSITIVOS DE EFEITO DE CAMPO**. usp. SÃO CARLOS. 2013.
- TAVARES, M.S.S. ET. AL. Detecção de pequenos teores de fase sigma e avaliação dos seus efeitos na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS 31803LEX UNS S31803. **Engevista**, v. 8, n. 2, p. 77 - 82, Dezembro 2006.
- TAVARES, S. S. M. et al. Magnetic detection of sigma phase in duplex stainless steel UNS S31803. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2010.
- TAYLOR,S.R ; GILEADI,E. Physical Interpretation of the Warburg impedance. **Corrosion**, 1995.
- VAN NASSAU, L.; MEELQUER. H; HILKES, J. Selection of wrought duplex stainless steels. in **:Welding, Brazing and soldering**, ASM HANDBOOK ,USA, v 6, n. ASM International, 10, 1993.
- VILLANUEVA, D. M. E. et al. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. **Materials Science and Engineering A**, v. 22, n. 9, p. 1098-1104, 2006.
- WASHKO, S. D.; AGGEN, G. Wrought stainless steels. In: **ASM handbook — properties and selection: irons, steels, and high performance alloys**, ASM International, V.1, 1998. Metals properties and performance collection CD-ROM.
- WEST, J. M.. In: WEST, J.. M. **Electrodeposition and corrosion processes**. 2. ed. Londres: van nostrand reinhold, 1970. p. 33-35.
- WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. [S.l.]: Edusp, v. 49, 2003.
- YAO, F. et al. Effects of cold work and sensitization treatment on the corrosion resistance of high nitrogen stainless steel in chloride solutions. **Electrochim. Acta**, n. 54, p. 1618–1629, 2009.
- YOO, Y.-H. et al. Effects of Ce, La and Ba addition on the electrochemical behavior of super duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1123-1129, 2010.
- ZANETIC, S. T.; FALLEIROS, N. A. **Determinação do grau de sensitização de aços Inoxidáveis Austeníticos pelo método DL-EPR**. Fatec. Sao Paulo. 2001.