



ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO SUPERDUPLEX UNS S32750 COM DIFERENTES  
PROPORÇÕES FERRITA/AUSTENITA EM SOLUÇÕES ÁCIDAS CONTENDO  
CLORETO

Rodrigo Roberto Alves Garcia

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Rio de Janeiro  
Maio de 2012

ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO SUPERDUPLEX UNS S32750 COM DIFERENTES  
PROPORÇÕES FERRITA/AUSTENITA EM SOLUÇÕES ÁCIDAS CONTENDO  
CLORETO

Rodrigo Roberto Alves Garcia

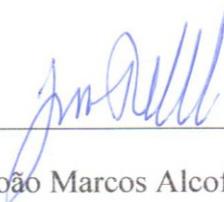
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:



---

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.



---

Prof. João Marcos Alcoforado Rebello, D.Sc.



---

Prof. Alain Laurent Marie Robin, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2012

Garcia, Rodrigo Roberto Alves

Estudo da corrosão do aço superduplex UNS S32750 com diferentes proporções ferrita/austenita em soluções ácidas contendo cloreto / Rodrigo Roberto Alves Garcia. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XXIII, 124 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012.

Referências Bibliográficas: pp. 113-124.

1. Impedância Eletroquímica. 2. Corrosão de aços inoxidáveis superduplex. 3. Ensaio de perda de massa. 4. Efeito da temperatura de solubilização no UNS S32750. 5. Filme passivo. 6. Corrosão seletiva. I. Mattos, Oscar Rosa. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*“Happiness is not the absence of problems but the ability to deal with them.”*

**Albert Einstein**

Dedico esta Dissertação à minha mãe, pois sem ela nada disso seria possível, já que foi ela quem participou diretamente das decisões mais importantes que tomei em minha vida.

Obrigado

## AGRADECIMENTOS

Ao Criador, por estar sempre comigo e me capacitar todas as vezes que necessitei em minha vida.

À minha mãe Elizabete, a qual não há palavras para agradecê-la pela atenção dedicada à família; às minhas irmãs Patrícia e Flávia (e família); e à minha namorada Daniele pelo carinho e amor dedicado, principalmente por sempre me apoiar nas horas em que eu mais precisava.

Aos professores Oscar Rosa Mattos e Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos pela oportunidade, aprendizado, paciência e constante presença durante a realização deste trabalho.

Ao professor Alain Laurent Marie Robin, por ter sido, pra mim, o precursor nesta área, quando adentrei de vez nela, ao realizar Iniciação Científica sob sua orientação.

Aos meus amigos e irmãos que esteve sempre presente no LNDC: Áquila Vieira do Nascimento, Ana Isabel, Flávio Viera Vasques, Francisco Agura, Marcelo Miranda e Pedro Müri. Valeu pelos momentos descontraídos, pelas informações compartilhadas, pelas horas de estudo e especialmente pela participação nessa jornada frenética!

Aos companheiros que tive durante a fase inicial do mestrado: Fabrício Gardingo, Leonarde Rodrigues, Agmar Silva, Aline Kina, Davi Ferreira, Ingrid Poloponsky, Mário Ruas, Natália de Almeida, Ricardo Neri, Roberta Marinho, Tiago Chehuan e Vanessa Moura, além dos

demais colegas que participaram conosco na fase de estudo intensivo, durante a realização das disciplinas.

Aos profissionais do *LNDC* que colaboraram muito neste trabalho, em especial o Prof. Oswaldo Esteves Barcia, pela competência e disponibilidade; a Susana Ines Losada Díaz, o Kioshy Santos de Assis e a Adriana da Cunha Rocha, pelo comprometimento e importantes informações compartilhadas; e a Ediléia Mendes de Andrade Silva, que teve uma participação indescritível neste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente me ajudaram na realização deste trabalho.

À Capes e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Obrigado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO SUPERDUPLEX UNS S32750 COM DIFERENTES  
PROPORÇÕES FERRITA/AUSTENITA EM SOLUÇÕES ÁCIDAS CONTENDO  
CLORETO.

Rodrigo Roberto Alves Garcia

Mai/2012

Orientador: Oscar Rosa Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Aços inoxidáveis duplex e superduplex são ligas com microestrutura composta pelas fases ferrita e austenita. Elas oferecem uma excelente resistência à corrosão numa grande variedade de meios, devido à formação de um filme passivante de óxidos estáveis, sendo que a liga UNS S32750 é utilizada principalmente em condições severas. Essas ligas substituem os aços austeníticos, por diversos motivos, tais como por possuírem resistência à corrosão comparável ou até mesmo superior em diversas condições, além de apresentarem uma maior resistência mecânica, tenacidade comparável, não se excluindo o fato de possuírem resistência à corrosão sob tensão. O uso inteligente dos aços duplex e superduplex, tomando-se os cuidados necessários, pode torná-los excelentes materiais para algumas aplicações específicas. Neste trabalho foi estudada a dissolução eletroquímica de ligas UNS S32750 com diferentes balanços ferrita / austenita em soluções  $H_2SO_4 - HCl$  e  $NaCl - HCl$ . O estudo foi baseado em polarização potenciodinâmica, medidas de potencial em circuito aberto, medidas de impedância eletroquímica e ensaios de perda de massa, sendo investigada a influência da proporção ferrita / austenita sobre as características eletroquímicas das ligas nesses referidos meios. Por meio destes ensaios foi possível concluir que, à medida que a temperatura de solubilização aumenta na faixa de temperatura de 1.120 até 1.300 °C, a corrosão global da liga UNS S32750 aumenta. A escolha de se estudar o efeito da referida proporção visou a estabelecer o papel de cada fase no comportamento global do material. Além disso, foi possível estudar a influência do pH e do teor de cloreto sobre a dissolução eletroquímica dessas ligas.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY OF THE CORROSION OF STEEL SUPERDUPLEX UNS S32750 INVOLVING  
DIFFERENT FERRITE / AUSTENITE RATIO IN ACID SOLUTIONS CONTAINING  
CHLORIDE.

Rodrigo Roberto Alves Garcia

May/2012

Advisor: Oscar Rosa Mattos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Duplex stainless steels and super duplex are alloys with microstructure composed of ferrite and austenite phases. They provide an excellent corrosion resistance in a wide variety of media, due to the formation of a stable oxide film. The UNS S32750 alloy is mainly used under severe conditions and can replace austenitic stainless steels in many applications. These alloys usually present better (and sometimes superior) corrosion resistance than the austenitic steels, besides having higher mechanical strength and toughness. For that reason, the UNS S32750 has been exposed to conditions where material resistance to Stress Corrosion Cracking is necessary. The clever use of duplex and super duplex steels therefore can turn them into excellent for many specific applications. In this work, the electrochemical dissolution of alloy UNS S32750 with different ferrite / austenite ratio, immersed in HCl – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaCl – HCl solutions was studied. The study was based on polarization, measurements of open circuit potential, electrochemical impedance measurements and tests of mass loss. The influence of the ferrite / austenite ratio on the electrochemical characteristics of these alloys was then investigated. By these tests it was concluded that, as the solubility temperature increases in the temperature range of 1120 to 1300 ° C, the overall corrosion of the alloy UNS S32750 increases. The choice of studying the effect of the ferrite / austenite ratio aimed to establish the role of each phase in the overall behavior of the material. Additionally, the effect of pH and the chloride content of the electrochemical dissolution of these alloys were studied.

## ÍNDICE GERAL

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xiii
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	xviii
<b>LISTA DE ABREVIATURAS, NOMENCLATURAS E SIGLAS</b> .....	xx
<b>I. INTRODUÇÃO</b> .....	1
I.1. Objetivo .....	3
I.2. Organização do estudo .....	3
<b>II. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	5
II.1. Aços inoxidáveis .....	5
II.2. Aço inoxidável duplex e superduplex .....	7
II.2.1. História e classificação .....	7
II.2.2. Prudência na avaliação do PRE .....	12
II.3. Filme passivo de aços inoxidáveis .....	13
II.4. Estrutura do filme passivo de aços inoxidáveis .....	17
II.5. Modelos de crescimento de filmes passivos de aços inoxidáveis .....	20
II.6. Modelos de dupla camada elétrica .....	24
II.6.1. Eletrodos de mercúrio .....	24
II.6.2. Eletrodos sólidos .....	29
II.7. Aspectos metalúrgicos do UNS S32750 .....	31
II.8. Corrosão seletiva de aços inoxidáveis duplex.....	34
II.9. Espectroscopia de Impedância eletroquímica .....	41
II.9.1. Relação da EIS com a perda de Massa.....	41
II.9.2. Utilização de transformações de Kramers-Kronig na EIS.....	44

II.10. Representação de uma interface eletroquímica.....	46
<b>III. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>50</b>
III.1. Material e preparação dos corpos de prova .....	50
III.2. Preparação das soluções .....	52
III.3. Célula eletroquímica.....	54
III.3.1. Eletrodo de trabalho.....	55
III.3.2. Eletrólito .....	55
III.3.3. Eletrodo de Referência.....	55
III.4. Aparato experimental.....	57
III.5. Metodologia experimental utilizada .....	58
III.5.1. Preparação da amostra .....	58
III.5.2. Ensaio de polarização .....	59
III.5.3. Ensaio de impedância eletroquímica.....	60
III.5.4. Ensaio de perda de massa.....	62
<b>IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>65</b>
IV.1. Influência do transporte de massa .....	65
IV.2. Influência do ânion $\text{Cl}^-$ .....	66
IV.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	68
IV.3.1. Determinação do OCP para os ensaios de impedância .....	68
IV.3.2. Caracterização do primeiro arco capacitivo .....	69
IV.3.3. Diagramas de Nyquist em pHs extremamente baixos.....	70
IV.3.4. Transição do mecanismo eletroquímico, devido a pHs relativamente altos.....	84

IV.4. Ensaaios de perda de massa .....	86
IV.5. Comparação entre a perda de massa e os resultados de impedância .....	90
IV. 6. Aspectos microestruturais .....	97
IV.6.1. Micrografia da amostra não ensaiada. ....	97
IV.6.2. Micrografia da amostra após imersão em solução 3M HCl .....	99
IV.6.3. Distância Interaustenítica.....	105
IV.6.4. Prováveis mecanismos metalúrgicos responsáveis pelo aumento da perda de massa .....	107
IV.6.5. Micrografia após imersão em solução HCl sob polarização na região ativa.....	108
<b>V. CONCLUSÕES.....</b>	<b>110</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>113</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estrutura do filme passivo de ligas *Fe – Cr* em solução  $H_2SO_4$  desaerada. a) monocamada formada em ligas com baixo cromo. b) Hipótese de monocamada em ligas com alto cromo. c) Hipótese de dupla camada, a interna rica em *Cr* e a externa rica em *Fe*. Adaptado de **ASAMI et al. (1978)**..... 18
- Figura 2.** Estrutura esquemática de um filme passivo em um metal contendo uma camada barreira defeituosa e uma camada porosa exterior. ....22
- Figura 3.** Modelo da dupla camada de Grahame. Adaptado de **GRAHAME (1947)** e **BRETT et al. (1993)**. ....27
- Figura 4.** Modelo da dupla camada com aplicação em semicondutores. Adaptado de **ORAZEM et al. (2008)**. ....28
- Figura 5.** Esquema resumido da dissolução preferencial do *UNS S31803* com balanço 1 : 1 em meio  $2 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl$ , imagens obtidas por *MEV*. Adaptado de **SYMNIOTIS (1990)**. ....35
- Figura 6.** Esquema resumido da dissolução preferencial do *UNS S31803* com balanço 1 : 1 em meio  $2 M H_2SO_4 + 2 M HCl$ , imagens obtidas por *MEV*. Adaptado de **SYMNIOTIS (1990)**. ....36
- Figura 7.** a) Seção transversal de uma amostra do *UNS S31803* balanço 1 : 1 em meio  $2 M H_2SO_4 + 2 M HCl$ , após 8 h sob dissolução potencioestática a  $-140 mV_{ECS}$ , cada pico representa a máxima corrosão preferencial de uma das fases. b) Micrografia obtida pelo analisador automático de imagens após 8 h. A fase de cor clara corresponde a austenita. Adaptado de **SYMNIOTIS (1995)**. ....38
- Figura 8.** Esquema resumido da dissolução preferencial do *T4465* com balanço 1: 1 em meio  $2 M H_2SO_4 + 2 M HCl$ , utilizando a técnica Scanning Vibrating Probe, imagens obtidas por *MEV*. Cor escura representa a fase preferencialmente corroída. Adaptado de **ALDYKIEWICZ JR et al. (1998)**.....39
- Figura 9.** Esquema resumido da dissolução preferencial da liga 2205 com balanço 53 : 47 em meio  $2 M H_2SO_4 + 0,5 M HCl$ , imagens obtidas por *MEV*. Adaptado de **(LO, et al., 2006)**.....40

<b>Figura 10.</b> Esquema de obtenção de $Re$ , $Rt$ , $Rp$ , $\Phi(\omega)$ , $ Z $ e $Cdc$ por meio de um diagrama de Nyquist que apresenta apenas dois arcos capacitivos. Fonte: o autor. ....	43
<b>Figura 11.</b> Constante dielétrica complexa em função da frequência, obtida pela equação 12. Adaptado de COLE e COLE (1941).....	48
<b>Figura 12.</b> $CCE$ de um sistema com comportamento capacitivo não ideal (à esquerda), possuindo $Y_0 = 10 - 6$ unidades de $CPE$ , $n = 0,8$ e $R = 2,0 k\Omega$ cuja interface é representada por sua capacitância efetiva igual $0,21 \mu F$ (à direita), obtida pela equação 21. Fonte: o autor. ....	49
<b>Figura 13.</b> Tubo de UNS S32750, em corte transversal para confecção das amostras.....	50
<b>Figura 14.</b> Forno elétrico utilizado nos tratamentos térmicos das amostras.....	51
<b>Figura 15.</b> Variação do $pH$ teórico com aumento percentual volumétrico de $HCl (3 M)$ em uma solução $NaCl 3 M - HCl (3 M)$ . ....	54
<b>Figura 16.</b> Amostras confeccionadas. À esquerda está o $EDR$ e o eletrodo fixo, enquanto que à direita está o $EDR$ com uma visualização de sua superfície metálica. ....	55
<b>Figura 17.</b> Célula eletroquímica. ....	57
<b>Figura 18.</b> Análise de uma amostra de UNS S32750 solubilizada a $1.220 ^\circ C$ , lixada até granulometria 600. ....	59
<b>Figura 19.</b> Fotografia ilustrativa do ensaio de perda de massa.....	62
<b>Figura 20.</b> Obtenção das áreas das amostras para o ensaio de perda de massa. Fonte: o autor. ....	64
<b>Figura 21.</b> Comparação entre diagramas de impedância com e sem rotação do UNS S32750 como recebido imerso em meio $HCl (3M)$ como recebido, com uma área de $0,6 cm^2$ , imerso em meio $HCl (3M)$ , após OCP de 70 minutos.. ....	66
<b>Figura 22.</b> Comparação entre as Curvas de Polarização potenciodinâmica do UNS S32750 solubilizado a $1.300 ^\circ C$ , em diferentes meios ácidos, em escala semi-logarítmica. ....	67
<b>Figura 23.</b> OCP do UNS S32750 solubilizado a $1.220 ^\circ C$ em meio $20 \% HCl 3 M + 80 \% NaCl (3 M)$ . ....	68

<b>Figura 24.</b> Diagrama de Nyquist da amostra de <i>UNS S32750</i> solubilizada a 1.300 °C em meio 8 % <i>HCl</i> 3 <i>M</i> + 92 % <i>NaCl</i> (3 <i>M</i> ), obtido após aproximadamente 5 horas totais de imersão. ....	71
<b>Figura 25.</b> Ensaio de impedância da amostra de <i>UNS S32750</i> solubilizada a 1.120 °C em meio 8 % <i>HCl</i> 3 <i>M</i> + 92 % <i>NaCl</i> (3 <i>M</i> ), realizados com um total de 5 h, 7 h, 31 h e 55 h. ....	74
<b>Figura 26.</b> Ensaio de impedância da amostra de <i>UNS S32750</i> solubilizada a 1.220 °C em meio 8 % <i>HCl</i> 3 <i>M</i> + 92 % <i>NaCl</i> (3 <i>M</i> ), realizados com um total de 5 h, 7 h, 31 h e 55 h. ....	75
<b>Figura 27.</b> Ensaio de impedância da amostra de <i>UNS S32750</i> solubilizada a 1.300 °C em meio 8 % <i>HCl</i> 3 <i>M</i> + 92 % <i>NaCl</i> (3 <i>M</i> ), realizados com um total de 5 h, 7 h, 31 h e 55 h. ....	76
<b>Figura 28.</b> Ensaio de impedância da amostra de <i>UNS S32750</i> solubilizada a 1.120 °C em meio 14 % <i>HCl</i> 3 <i>M</i> + 86 % <i>NaCl</i> (3 <i>M</i> ), realizados com um total de 5 h, 7 h, 31 h e 55 h. ....	77
<b>Figura 29.</b> Ensaio de impedância da amostra de <i>UNS S32750</i> solubilizada a 1.220 °C em meio 14 % <i>HCl</i> 3 <i>M</i> + 86 % <i>NaCl</i> (3 <i>M</i> ) realizados com um total de 5 h, 7 h, 31 h e 55 h. ....	78
<b>Figura 30.</b> Ensaio de impedância da amostra de <i>UNS S32750</i> solubilizada a 1.300 °C em meio 14 % <i>HCl</i> 3 <i>M</i> + 86 % <i>NaCl</i> (3 <i>M</i> ) realizados com um total de 5 h, 7 h, 31 h e 55 h. ....	79
<b>Figura 31.</b> Ensaio de impedância da amostra de <i>UNS S32750</i> solubilizada a 1.120 °C em meio 20 % <i>HCl</i> 3 <i>M</i> + 80 % <i>NaCl</i> (3 <i>M</i> ), realizados com um total de 5 h, 7 h, 31 h e 55 h. ....	80
<b>Figura 32.</b> Ensaio de impedância da amostra de <i>UNS S32750</i> solubilizada a 1.220 °C em meio 20 % <i>HCl</i> (3 <i>M</i> ) + 80 % <i>NaCl</i> (3 <i>M</i> ), realizados com um total de 5 h, 7 h, 31 h e 55 h. ....	81
<b>Figura 33.</b> Ensaio de impedância da amostra de <i>UNS S32750</i> solubilizada a 1.300 °C em meio 20 % <i>HCl</i> (3 <i>M</i> ) + 80 % <i>NaCl</i> (3 <i>M</i> ), realizados com um total de 5 h, 7 h, 31 h e 55 h. ....	82
<b>Figura 34.</b> Diagrama de Nyquist do <i>UNS S32750</i> solubilizado a 1.120 °C, imerso numa solução 7 % <i>HCl</i> 3 <i>M</i> + 93 % <i>NaCl</i> (3 <i>M</i> ). ....	84

- Figura 35.** Diagrama de Nyquist do *UNS S32750* solubilizado a  $1.120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , imerso numa solução  $6\% \text{ HCl } 3 \text{ M} + 96\% \text{ NaCl } (3 \text{ M})$ . ..... 85
- Figura 36.** Diagrama de Nyquist do *UNS S32750* solubilizado a  $1.220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , imerso numa solução  $6\% \text{ HCl } 3 \text{ M} + 94\% \text{ NaCl } (3 \text{ M})$  por  $31 \text{ h}$ . ..... 86
- Figura 37.** Decapagem ácida após  $7 \text{ h}$  de imersão numa solução contendo  $14\% \text{ HCl } 3 \text{ M} + 86\% \text{ NaCl } (3 \text{ M})$  de um ensaio de perda de massa. Amostra de aço *UNS S32750* solubilizada a  $1.120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , *CP C* ( $1.120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). ..... 87
- Figura 38.** Perda de massa das amostras de *AISD* em meio  $8\% \text{ HCl } 3 \text{ M} + 92\% \text{ NaCl } (3 \text{ M})$ . a) Ensaio de  $5 \text{ h}$  b) Ensaio de  $7 \text{ h}$  c) Ensaio de  $31 \text{ h}$  e d) Ensaio de  $55 \text{ h}$ . ..... 91
- Figura 39.**  $R_1$  e  $R_p$  da amostra de *AISD* em relação ao tempo que é imersa na solução  $8\% \text{ HCl } (3 \text{ M}) + 92\% \text{ NaCl } (3 \text{ M})$ . Amostra solubilizada a a)  $T = 1.120\text{ }^{\circ}\text{C}$  b)  $T = 1.220\text{ }^{\circ}\text{C}$  c)  $T = 1.300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ..... 91
- Figura 40.** Perda de massa das amostras de *AISD* em meio  $14\% \text{ HCl } 3 \text{ M} + 86\% \text{ NaCl } (3 \text{ M})$ . a) Ensaio de  $5 \text{ h}$  b) Ensaio de  $7 \text{ h}$  c) Ensaio de  $31 \text{ h}$  e d) Ensaio de  $55 \text{ h}$ . ..... 95
- Figura 41.**  $R_1$  e  $R_p$  da amostra de *AISD* em relação ao tempo que é imersa na solução  $14\% \text{ HCl } (3 \text{ M}) + 86\% \text{ NaCl } (3 \text{ M})$ . Amostra solubilizada a a)  $T = 1.120\text{ }^{\circ}\text{C}$  b)  $T = 1.220\text{ }^{\circ}\text{C}$  c)  $1.300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ..... 95
- Figura 42.** Perda de massa da amostra de aço superduplex em meio  $20\% \text{ HCl } (3 \text{ M}) + 80\% \text{ NaCl } (3 \text{ M})$  a) ensaio de  $5 \text{ h}$  b) ensaio de  $7 \text{ h}$  c) ensaio de  $31 \text{ h}$  e d) ensaio de  $55 \text{ h}$ . . 96
- Figura 43.**  $R_1$  e  $R_p$  da amostra de *AISD* em relação ao tempo que é imersa na solução  $20\% \text{ HCl } (3 \text{ M}) + 80\% \text{ NaCl } (3 \text{ M})$ . Amostra solubilizada a a)  $T = 1.120\text{ }^{\circ}\text{C}$  b)  $T = 1.220\text{ }^{\circ}\text{C}$  c)  $T = 1.300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ..... 96
- Figura 44.** Micrografia de amostras solubilizadas a  $1.120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $1.220\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $1.300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (da esquerda para direita). ..... 98
- Figura 45.** Amostras retiradas após o término do ensaio de  $28 \text{ h}$  em solução  $3 \text{ M HCl}$ . As duas amostras da esquerda são solubilizadas a  $1.120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , as duas centrais são solubilizadas a  $1.220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e as duas da direita são solubilizadas a  $1.300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ..... 99

<b>Figura 46.</b> Esquema representativo da amostra após um ensaio severo.....	100
<b>Figura 47.</b> Micrografia óptica da amostra solubilizada a 1.120 °C após imersão por 28 h em solução 3 M HCl, obtida com resolução de 200 X e 500 X (respectivamente).....	102
<b>Figura 48.</b> Micrografia óptica da amostra solubilizada a 1.220 °C após imersão por 28 h em solução 3 M HCl, obtida com resolução de 200 X e 500 X (respectivamente).....	103
<b>Figura 49.</b> Micrografia óptica da amostra solubilizada a 1.300 °C após imersão por 28 h em solução 3 M HCl, obtida com resolução de 200 X e 500 X (respectivamente).....	104
<b>Figura 50.</b> Polarização do aço UNS S32750 como recebido, por 10 minutos, a -0,320 V, em solução 3 M HCl.....	108
<b>Figura 51.</b> Imagens obtidas por MEV, em diferentes regiões de varredura, da polarização, do UNS S32750 como recebido a -0,320 V por 10 minutos em solução HCl 3 M (escala de 10 µm).....	109

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Composições típicas de alguns dos principais aços inoxidáveis duplex. Adaptado de <b>ALVAREZ-ARMAS (2008)</b> , <b>LILJAS (2008)</b> e <b>IMO, 2009</b> .	11
<b>Tabela 2.</b> Constantes dielétricas tipicamente utilizadas na prática para uma razoável estimativa da espessura do filme passivo. Adaptado de <b>BRETT et al. (1993)</b> , <b>ORAZEM et al. (2008)</b> e <b>BABIĆ et al. (1993)</b> .	29
<b>Tabela 3.</b> Composição química percentual do aço superduplex em estudo.	50
<b>Tabela 4.</b> Proporção $\delta : \gamma$ em função da temperatura de solubilização. Adaptada de <b>MIRANDA (2011)</b> .	51
<b>Tabela 5.</b> Influência da temperatura nos eletrodos de calomelano. Adaptada do <b>(SKOOG, 2002)</b> .	56
<b>Tabela 6.</b> Tempo total programado para finalização de cada ensaio de um ciclo de impedância.	61
<b>Tabela 7.</b> Dados obtidos por <i>EIS</i> da amostra solubilizada a 1.120 °C no potencial de corrosão em um meio 8 % <i>HCl</i> + 92 % <i>NaCl</i> ( $pH_{teórico} = 0,62$ ).	74
<b>Tabela 8.</b> Dados obtidos por <i>EIS</i> da amostra solubilizada a 1.220 °C no potencial de corrosão em um meio 8 % <i>HCl</i> + 92 % <i>NaCl</i> ( $pH_{teórico} = 0,62$ ).	75
<b>Tabela 9.</b> Dados obtidos por <i>EIS</i> da amostra solubilizada a 1.300 °C no potencial de corrosão em um meio 8 % <i>HCl</i> + 92 % <i>NaCl</i> ( $pH_{teórico} = 0,62$ ).	76
<b>Tabela 10.</b> Dados obtidos por <i>EIS</i> da amostra solubilizada a 1.120 °C no potencial de corrosão em um meio 14 % <i>HCl</i> + 86 % <i>NaCl</i> ( $pH_{teórico} = 0,38$ ).	77
<b>Tabela 11.</b> Dados obtidos por <i>EIS</i> da amostra solubilizada a 1.220 °C no potencial de corrosão em um meio 14 % <i>HCl</i> + 86 % <i>NaCl</i> ( $pH_{teórico} = 0,38$ ).	78
<b>Tabela 12.</b> Dados obtidos por <i>EIS</i> da amostra solubilizada a 1.300 °C no potencial de corrosão em um meio 14 % <i>HCl</i> + 86 % <i>NaCl</i> ( $pH_{teórico} = 0,38$ ).	79
<b>Tabela 13.</b> Dados obtidos por <i>EIS</i> da amostra solubilizada a 1.120 °C no potencial de corrosão em um meio 20 % <i>HCl</i> + 80 % <i>NaCl</i> ( $pH_{teórico} = 0,22$ ).	80

<b>Tabela 14.</b> Dados obtidos por <i>EIS</i> da amostra solubilizada a 1.220 °C no potencial de corrosão em um meio 20 % <i>HCl</i> + 80 % <i>NaCl</i> ( $pH_{teórico} = 0,22$ ) .....	81
<b>Tabela 15.</b> Dados obtidos por <i>EIS</i> da amostra solubilizada a 1.300 °C no potencial de corrosão em um meio 20 % <i>HCl</i> + 80 % <i>NaCl</i> ( $pH_{teórico} = 0,22$ ) .....	82
<b>Tabela 16.</b> Perda de massa do aço superduplex no potencial de corrosão em um meio 8 % <i>HCl</i> + 92 % <i>NaCl</i> ( $pH_{teórico} = 0,62$ ). .....	88
<b>Tabela 17.</b> Perda de massa do aço superduplex no potencial de corrosão em um meio 14 % <i>HCl</i> (3M) + 86 % <i>NaCl</i> (3 M) ( $pH_{teórico} = 0,38$ ). .....	89
<b>Tabela 18.</b> Perda de massa do aço superduplex no potencial de corrosão em um meio 20 % <i>HCl</i> + 80 % <i>NaCl</i> ( $pH_{teórico} = 0,22$ ) .....	90
<b>Tabela 19.</b> Coeficiente de variação obtido nos ensaios de perda de massa do aço superduplex solubilizado a 1.120 °C , no potencial de corrosão, em um meio 8 % <i>HCl</i> + 92 % <i>NaCl</i> , após 5 h de imersão, sem polarização. ....	92
<b>Tabela 20.</b> Coeficiente de variação obtido nos ensaios de perda de massa do aço superduplex solubilizado a 1.120 °C , no potencial de corrosão, em um meio 8 % <i>HCl</i> + 92 % <i>NaCl</i> , após 7 h de imersão. ....	93
<b>Tabela 21.</b> Coeficiente de variação obtido nos ensaios de perda de massa do aço superduplex solubilizado a 1.120 °C , no potencial de corrosão, em um meio 8 % <i>HCl</i> + 92 % <i>NaCl</i> , após 31 h de imersão. ....	93
<b>Tabela 22.</b> Coeficiente de variação obtido nos ensaios de perda de massa do aço superduplex solubilizado a 1.120 °C , no potencial de corrosão, em um meio 8 % <i>HCl</i> + 92 % <i>NaCl</i> , após 51 h de imersão. ....	94
<b>Tabela 23.</b> Distância Interaustenítica obtida pelo documento <b>DNV-RP-F112 (2006)</b> . ....	106

## LISTA DE ABREVIATURAS, NOMENCLATURAS E SIGLAS

### Romanas

$A$  – área.

$AC$  – corrente alternada, do inglês

Alternating current.

$Al$  – alumínio.

$Al_2O_3$  – óxido de alumínio.

$AID$  – aço inoxidável duplex.

$AISD$  – aço inoxidável superduplex.

$b_a$  – inclinação anódica de Tafel.

$b_c$  – inclinação catódica de Tafel.

$Br^-$  – íon brometo.

$band\ GAP$  – está relacionado com a quantidade de energia necessária para que o elétron efetue a transição da banda de valência (nível de menor energia) para a banda de condução (nível de maior energia).

$C$  – capacitância.

$C_{clássica}$  – capacitância de um clássico capacitor de placas planas e paralelas.

$C_{dc}$  – capacitância da dupla camada elétrica.

$CEE$  – circuito eletrônico equivalente.

$C_{efetiva}$  – capacitância efetiva.

$C_{ext}$  – camada externa do filme passivo de dupla camada.

$C_{int}$  – camada interna do filme passivo de dupla camada.

$C_{interface}$  – capacitância da interface.

$Cl^-$  – íon cloreto.

$C_{m-ihp}$  – capacitância da carga espacial.

$Co$  – cobalto.

$CPE$  – elemento de fase constante, do inglês

Constant Phase Element.

$Cr$  – cromo.

$Cr^{3+}$  – cromo trivalente.

$Cr(OH)_3$  – hidróxido crômico.

$Cr_2O_3$  – óxido crômico.

$Cu$  – cobre.

$D$  – densidade do material.

$d$  – orbital (ou subnível) quântico  $d$ .

$E$  – potencial elétrico.

$E_{corr}$  – potencial de corrosão.

$ECS$  – eletrodo de calomelano saturado.

$EIS$  – espectroscopia de impedância eletroquímica, do inglês electrochemical impedance spectroscopy.

$F$  – farad, unidade de capacitância.

fase  $\alpha'$  - fase alfa primária, provoca o endurecimento e diminuição da tenacidade do  $AID$ .

fase $\sigma$ – fase sigma, frágil, que compromete a tenacidade e a resistência à corrosão do <i>AID</i> .	$k_j$ – constantes de reação.
fase <i>R</i> – fase de estrutura trigonal rica em molibdênio, que compromete a tenacidade e a resistência à corrosão do <i>AID</i> .	<i>KOH</i> – hidróxido de potássio.
fase $\chi$ – fase chi, de estrutura cúbica ordenada, frágil, comprometendo a tenacidade e a resistência à corrosão do <i>AID</i> .	<i>l</i> – espessura estimada do filme passivo.
<i>Fe</i> – ferro.	<i>LEIS</i> – Espectroscopia de impedância eletroquímica local, do inglês Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy.
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> – óxido férrico.	<i>Li</i> – lítio.
<i>H<sup>+</sup></i> – íon hidrogênio.	<i>LiOH</i> – hidróxido de lítio.
<i>HCl</i> – ácido clorídrico.	<i>LNDC</i> – <i>Laboratório de Ensaaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem</i> .
<i>Hf</i> – háfnio.	<i>m</i> – ordem de reação cinética de dissolução do filme em relação à $C_{H^+}$ .
<i>Hg</i> – mercúrio.	<i>MCM</i> – Modelo de Condução Mista, do inglês Mixed Conduction Model.
<i>HFM</i> – Modelo de Alto Campo, do inglês High Field Model.	<i>Mo</i> – molibdênio.
<i>HNO<sub>3</sub></i> – ácido nítrico.	<i>N</i> – nitrogênio.
<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> – ácido sulfúrico.	<i>n</i> – expoente do CPE.
<i>I</i> – corrente elétrica.	<i>NaCl</i> – cloreto de sódio.
$i_{corr}$ – densidade de corrente elétrica.	<i>NaF</i> – fluoreto de sódio.
<i>IHP</i> – plano de Helmholtz interior, do inglês inner Helmholtz plane.	<i>Nb</i> – nióbio.
<i>j</i> – representa o eixo dos números imaginário.	<i>Ni</i> – níquel.
<i>KBr</i> – brometo de potássio.	<i>OHP</i> – plano de Helmholtz exterior, do inglês outer Helmholtz plane.
<i>KI</i> – iodeto de potássio.	<i>OSP</i> – Optical-Surface Profiling.
	<i>P. A.</i> – para análise.

*PDM* – Modelo de Defeitos Pontuais, do inglês Point Defect Model.

$pH_{teórico}$  – potencial hidrogeniônico calculado teoricamente.

$Q$  – constante para conversão de unidades da taxa de corrosão, de acordo com **ASTM G1 (1990)**.

$R$  – resistência elétrica.

$R_e$  – resistência do eletrólito.

$R_p$  – resistência de polarização.

$R_t$  – resistência de transferência de carga .

$SO_4^{4-}$  – íon sulfato.

$T$  – temperatura.

$t$  – tempo.

$Ta$  – tântalo.

$Ti$  – titânio.

*tipo n* - semicondutor tipo negativo.

*tipo p* - semicondutor tipo positivo.

$V$  – potencial na interface que envolve o filme.

$V$  – volts.

$V_{ECS}$  – volts em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

$W$  – tungstênio.

$x_H$  – distância entre as placas imaginárias da dupla camada elétrica de Helmholtz.

*XPS* – Espectroscopia de raios-X por fotoelétrons, do inglês X-Ray Photoelectron Spectroscopy.

$Y_0$  – valor ou argumento do *CPE*.

$\vec{Z}$  – vetor impedância.

$Z$  – componente real do vetor impedância.

$Z'$  – componente imaginária do vetor impedância.

$|\vec{Z}|$  – módulo de impedância.

$\vec{Z}_{Capacitiva}$  – impedância capacitiva.

$\vec{Z}_{CPE}$  – impedância do *CPE*.

$\vec{Z}_{exp}$  – impedância medida

experimentalmente, que inclui todos os elementos do circuito eletrônico equivalente.

$\vec{Z}_{faradaica}$  – impedância faradaica.

$Zn$  – zinco.

$\vec{Z}_{não\ faradaica}$  – impedância não faradaica.

$Zr$  – zircônio.

*ZTA* – zona termicamente afetada.

$1s^2 2s^1$  – orbital  $s$  da primeira camada totalmente preenchido por dois elétrons de spins contrários e orbital  $s$  da segunda

camada preenchido parcialmente por um elétron.

### Gregas

$\alpha$  – parâmetro relacionado com o *CPE* que varia entre 0 e 1.

$\alpha$  – fase ferrita ( $\alpha$ ).

$\alpha_j$  – coeficientes de transferência.

$\beta$  – parâmetro que depende da queda de potencial na interface  $C_{int} / C_{ext}$  e do *pH*.

$\gamma$  - fase austenita ( $\gamma$ ).

$\Delta M$  – perda de massa do material.

$\delta$  - fase ferrita ( $\delta$ ).

$\varepsilon$  – constante dielétrica do meio.

$\varepsilon_0$  – constante dielétrica no vácuo.

$\varepsilon_e$  – constante dielétrica estática.

$\varepsilon_\infty$  – constante dielétrica em frequência infinita.

$\varepsilon^*$  – constante dielétrica complexa.

$\varepsilon'$  – componente imaginário da constante dielétrica.

$\varepsilon''$  – componente real da constante dielétrica.

$\epsilon$  – intensidade do campo elétrico, que é considerada ser constante na teoria do *PDM*.

$\pi$  – número PI.

$\tau$  – constante de tempo.

$\tau_0$  – constante de tempo geral.

$\emptyset_{CPE}$  – ângulo de fase do *CPE*.

$\chi$  – estado de oxidação do cátion na camada barreira .

$\Phi(\omega)$  – ângulo de fase.

$\omega$  – frequência angular.

$\omega_{faradaico}$  – frequência angular relativa a fenômenos faradaicos.

$\omega_{max}$  – frequência angular relativa ao topo da semicircunferência.

$\omega_{n\grave{a}o\ faradaico}$  – frequência angular relativa a fenômenos não faradaicos.



## I. INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis duplex (*AID*) e superduplex (*AISD*) têm sido muito utilizados pelas indústrias petroquímicas, nucleares, químicas e de papel e celulose, visto que, diferentemente dos aços inoxidáveis tradicionais, eles combinam excelentes propriedades mecânicas e alta resistência à corrosão, necessárias em uma série de aplicações, principalmente na presença de meios extremamente agressivos, como é o caso de equipamentos utilizados nas plataformas "offshore" (IMO, 2009), (ALVAREZ-ARMAS, 2008) e (CHARLES, 2009).

*AID* é uma categoria de aço inoxidável que possui matriz composta de ferrita delta ( $\delta$ ) e austenita ( $\gamma$ ), geralmente na proporção em torno de 1:1. Sua história é tão longa que é quase comparável à dos primeiros aços inoxidáveis desenvolvidos. Seu surgimento ocorreu de fato no início da década de 30, quando foram desenvolvidas ligas ferrosas à base de cromo, níquel e molibdênio na Suécia (*AID* forjado) e na Finlândia (*AID* fundido) (IMO, 2009), (LILJAS, 2008) e (ASSIS, 2011).

Apesar de possuírem grande interesse industrial e já terem surgido há décadas, os aços duplex ainda constituem menos de um por cento do volume total de aços inoxidáveis, pois sua produção emergiu somente por volta do ano de 1987. Contudo, há um grande potencial para que seu mercado aumente, devido às numerosas vantagens mecânicas e eletroquímicas, em relação aos aços austeníticos e ferríticos (FONTES, 2009) e (LILJAS, 2008).

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de ferro há muitos anos e em 2010 se tornou o 9º maior produtor de aços do mundo. Especula-se que sua colocação no ranking se eleve ainda mais nos próximos anos, já que, em decorrência da crise econômica mundial, houve uma mudança do polo siderúrgico global, o qual se transferiu dos países desenvolvidos para os emergentes (World Steel Association, 2012).

Todavia, o Brasil ainda não fabrica ligas duplex até o momento, uma vez que o processo de produção apresenta metalurgia física de elevada complexidade. Somente a partir do final da década de 80 esses materiais vêm sendo utilizados no Brasil e, atualmente, quem domina a produção, desenvolvimento e tecnologia dessas ligas são alguns países asiáticos e outros europeus, além dos EUA (**World Steel Association, 2012**). Não obstante, esta categoria de aços está em estudo no Laboratório de Ensaio Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC/COPPE/UFRJ) em termos de corrosão eletroquímica e metalurgia física da soldagem.

Em se tratando de pesquisas em *AID*, há atualmente bastantes trabalhos na literatura os quais concluem que o balanço para se maximizar o desempenho mecânico de um *AID* está em torno de 1 : 1, ou seja, aproximadamente 50% ferrita e 50% austenita. No entanto, há uma enorme escassez de trabalhos eletroquímicos que estudem qual o balanço ferrita : austenita maximizaria a resistência à corrosão desses aços em meio ácido.

Frequentemente, a literatura vem afirmando que os *AID* e os *AISD* possuem uma combinação entre resistência à corrosão e excelentes propriedades mecânicas, devido à presença das fases austenita e ferrita, respectivamente. Portanto, poderíamos ser induzidos a pensar erroneamente que quanto maior o teor de austenita, maior seria a resistência à corrosão. Entretanto, sabemos da própria literatura, que a questão de nobreza eletroquímica não é função somente do material, mas também do meio e das condições operacionais, além disso, nessas ligas, pode ocorrer o chamado par galvânico. Por conseguinte, seu estudo eletroquímico é algo que merece ser tratado com muitos detalhes, devido à grande complexidade que apresenta (**SYMNIOTIS, 1995**).

Destarte, recentemente, têm surgido alguns estudos dessas ligas relacionados com corrosão localizada por pite, por dissolução seletiva, sob tensão, intergranular, sob fadiga,

dentre outras. Estes estudos necessitam, entretanto, ser ampliados, devido à enorme abrangência e necessidade de sua reprodutibilidade (FEMENIA, et al., 2001).

Neste trabalho foi estudada a dissolução eletroquímica de ligas UNS S32750 com diferentes balanços ferrita : austenita em soluções  $H_2SO_4 - HCl$  e  $NaCl - HCl$ . O estudo foi baseado em medidas de potencial em circuito aberto, polarização potenciodinâmica, ensaios de perda de massa e medidas de impedância eletroquímica, sendo investigada a influência do balanço ferrita : austenita sobre as características eletroquímicas das ligas. A escolha de se estudar o efeito do balanço ferrita : austenita na liga UNS S32750 se prende a melhor conhecer o comportamento eletroquímico de cada fase num aspecto global da liga.

## I.1. OBJETIVO

O presente trabalho estudou a influência do balanço ferrita : austenita no comportamento eletroquímico do aço inoxidável superduplex UNS S32750 em meio ácido. Para tanto, em soluções  $H_2SO_4 - HCl$  e  $NaCl - HCl$ , foram conduzidos ensaios de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e perda de massa, visando a relacionar os mecanismos de corrosão que podem ocorrer como consequência dos diferentes balanços obtidos através de diferentes tratamentos térmicos.

## I.2. ORGANIZAÇÃO DO ESTUDO

Este trabalho foi dividido em cinco capítulos.

No primeiro capítulo foi feita uma introdução, onde aspectos gerais acerca do tema abordado são ressaltados, citando-se os principais pontos de relevância acadêmica e do setor de petróleo e gás.

O segundo capítulo ficou reservado para abranger uma fundamentação teórica juntamente com a revisão bibliográfica. Como fundamentação teórica, foram tratados

aspectos que influenciam na taxa de corrosão dos aços inoxidáveis, além de destacar-se a aplicação da técnica de Impedância Eletroquímica. Enquanto que, como revisão bibliográfica, realizou-se da uma abordagem histórica e classificativa a respeito dos aços inoxidáveis duplex, tratando-se em especial dos mecanismos de corrosão seletiva, que são reportados em importantes trabalhos na literatura.

No terceiro capítulo são apresentados os materiais e a metodologia experimental. Então, no quarto capítulo, é realizada a apresentação dos resultados concomitantemente com sua respectiva discussão. Para encerrar, o quinto capítulo é reservado às conclusões obtidas.

## II. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será realizada uma abordagem histórico-classificativa a respeito dos aços inoxidáveis, principalmente dos aços inoxidáveis duplex e superduplex. Tratar-se-ão, em seguida, dos aspectos que mais influenciam na corrosão, destacando-se mecanismos de corrosão seletiva de aços inoxidáveis duplex já que este assunto é de fato a essência deste trabalho. Ao final, foram enfatizados alguns pontos cruciais acerca da técnica de impedância eletroquímica.

### II.1. AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são ligas à base de *Fe*, que contêm pelo menos 10,5% *Cr*, podendo assim sofrer passivação, resultando numa grande resistência à corrosão em diversos meios. Com o aumento do teor de cromo e outros elementos, os aços inoxidáveis podem oferecer extraordinárias faixas de resistência à corrosão, que abrangem ambientes pouco e até os mais severos (**ASM Handbook: Volume 13, 1992**).

Dependendo da temperatura na qual o *Fe* é processado, ele pode existir em três tipos de fases diferentes, devido à chamada alotropia, são elas a ferrita ( $\alpha$ ), que é cúbica de corpo centrado (*CCC*); a austenita ( $\gamma$ ), que possui estrutura cúbica de face centrada (*CFC*); e a ferrita-delta ( $\delta$ ), que também é *CCC*, mas com parâmetro de rede um pouco diferente da célula da ferrita ( $\alpha$ ) (**BADESHIA, et al., 2006**).

De acordo com a estrutura cristalina, com a composição química e com as fases presentes, os aços inoxidáveis podem ser classificados em cinco distintas famílias. Essas famílias são a dos ferríticos, austeníticos, duplex, martensíticos e endurecíveis por precipitação, nas quais cada uma delas apresenta suas características gerais em termos de propriedades mecânicas e resistência à corrosão (**ASM Handbook: Volume 13, 1992**).

A família dos aços martensíticos e a dos aços endurecidos por precipitação fogem ao objetivo deste trabalho, portanto, trataremos apenas dos austeníticos, ferríticos e duplex.

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam altos teores de elementos austenitizantes (que serão tratados *a posteriori*), têm estrutura *CFC*, suas composições típicas de *Cr* variam entre 16 e 26 % e a de *Ni*, entre 6 a 22 %. Eles apresentam alta ductilidade e tenacidade, além de possuírem boa soldabilidade, porém apresentam elevado custo, haja vista o alto teor de *Ni* adicionado (**Euro Inox**) e (**ECKENROD, et al., 1984**). Essas ligas são susceptíveis à corrosão sob tensão e são frequentemente consideradas as mais resistentes à corrosão generalizada (**POTGIETER, et al., 1991**). Além disso, elas diferem das ferríticas e martensíticas por não serem magnéticas. Um grande inconveniente é que altas temperaturas provocam a presença de fases deletérias, por exemplo, a exposição do aço a elevadas temperaturas por determinado tempo leva à formação da fase sigma, que é dura e frágil, reduzindo, por conseguinte a ductilidade, tenacidade e resistências à corrosão por frestas e por pite (**SEDRIKS, 1996**) e (**ALVAREZ-ARMAS, et al., 2009**).

Em geral, os aços austeníticos são produzidos em maiores quantidades que os ferríticos e martensíticos. Porém, um aspecto que contribui para a redução do consumo dos aços inoxidáveis austeníticos são as impactantes oscilações que vem ocorrendo no preço do *Ni*. Além das questões econômicas, reduzir o uso de *Ni* também contribui para proteção do meio ambiente, pois este elemento soma uma porcentagem significativa de energia usada na fabricação desses aços. Outro problema associado ao uso de ligas contendo *Ni* é o potencial carcinogênico em humanos e a causa de alergias em humanos e animais. Por essas razões alguns países da Europa e os Estados Unidos estão restringindo a utilização dessas ligas em implantes médicos e as pesquisas estão cada vez mais intensas para o desenvolvimento de novos materiais contendo nenhuma ou baixa concentração de níquel (**FONTES, 2009**).

Os aços inoxidáveis ferríticos possuem altos teores de elementos ferritizantes (serão tratados *a posteriori*), sua estrutura é *CCC* e suas composições típicas de cromo variam de 12 a 17 %, não se levando em consideração evidentemente os superferríticos (**Euro Inox**)

(ALVAREZ-ARMAS, et al., 2009). A estrutura ferrítica traz algumas desvantagens de natureza metalúrgica, mas tem algumas vantagens como, por exemplo, maior resistência mecânica e melhor resistência à corrosão sob tensão. Além disso, seu valor é mais acessível, devido às baixas adições de *Ni* (SEDRIKS, 1996).

Já os aços inoxidáveis duplex (*AID*), incluindo-se os superduplex (*AISD*), são os aços que apresentam uma estrutura cristalina bifásica, composta de pelas fases ferrita- $\delta$  e austenita ( $\gamma$ ), sendo, por isso, chamados de aços austeno-ferríticos. De acordo com sua composição química, essa fase  $\delta$  (*CCC*) apresenta um parâmetro de rede entre 0,285 e 0,289 nm, enquanto que o da fase  $\gamma$  (*CFC*) se encontra entre 0,358 e 0,362 nm (PADILHA, et al., 2009) e (NILSSON, 1992). Essas ligas combinam ótimas propriedades mecânicas aliadas a uma excelente resistência à corrosão.

De fato, o *AISD* é uma das famílias de 2ª geração dos *AID*, que serão mais detalhadas no próximo item por conter assuntos extremamente relevantes para compreensão do que é abordado nesta tese (IMOA, 2009) e (LILJAS, 2008).

Ressalta-se que é obvio que existam outras famílias de aços inoxidáveis, mas elas não foram nem citadas aqui para que não se fuja ao objetivo deste trabalho.

## II.2. AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX E SUPERDUPLEX

### II.2.1. História e classificação

Devido à necessidade de se obter aços inoxidáveis que combinassem as qualidades de aços austeníticos e ferríticos, ou seja, que tivessem ótima resistência à corrosão, alta resistência mecânica e elevada tenacidade, surgiram os aços inoxidáveis duplex. Uma inteligente utilização dos mesmos pode torná-los os melhores materiais dentre os inoxidáveis conhecidos (SOLOMON, et al., 1982).

Aços inoxidáveis duplex já existem há mais de oito décadas, sendo que os primeiros *AID* fabricados eram ligas a base de cromo, níquel, e molibdênio. Os primeiros aços inoxidáveis duplex forjados foram produzidos na Suécia em 1.930 e foram usados na indústria de papel. Essas grades foram desenvolvidas para reduzir os problemas de corrosão intergranular que ocorriam nos seus antecessores, os aços inoxidáveis austeníticos de alto carbono. Já os primeiros duplex fundidos foram produzidos em 1.930 na Finlândia, sendo que uma patente foi concedida à França em 1.936 para o precursor que viria a ser conhecido como Urano 50. Nos anos seguintes, tanto o *AID* forjado, quanto o fundido têm sido utilizados para uma variedade de aplicações na indústria de processo, incluindo-se vasos, trocadores de calor e bombas. Esta primeira geração de aços inoxidáveis duplex apresentava um bom desempenho, mas possuía grandes limitações após processos de soldagem. A zona termicamente afetada (*ZTA*) tinha baixa dureza (por causa do excesso de ferrita) e sua resistência à corrosão era significativamente menor do que a do metal de base, proporcionando a corrosão seletiva da ferrita (**IMOA, 2009**).

Em 1.968, com o surgimento do processo *AOD* (do inglês, Argon Oxygen Decarburization), possibilitou-se a fabricação de uma ampla gama de novos aços inoxidáveis, primordialmente em consequência da possibilidade de se adicionar nitrogênio como um elemento de liga. Esse ligante possibilitou que, em processos de soldagem, a dureza na *ZTA* se aproximasse daquela que o metal base possuía, além disso, melhorou-se a resistência à corrosão na região próxima aos cordões de solda e também reduziu a taxa de formação de compostos intermetálicos (**IMOA, 2009**). Esse foi o grande marco que caracterizou o surgimento da segunda geração de *AID*, momento este que coincidiu com o desenvolvimento plataformas de petróleo e gás natural no Mar do Norte. O *AISI 2205* se tornou o motriz da segunda geração de *AID* e foi amplamente utilizado em tubos coletores de gás e em plataformas “*offshore*”. A elevada resistência destes aços propiciou paredes com pequena

espessura, reduzindo, conseqüentemente, o peso sobre as plataformas, sendo um incentivo considerável para sua utilização.

O desenvolvimento dos *AID* continuou e hoje em dia sua produção está em crescimento, particularmente para aplicações que requerem alta resistência mecânica aliada à resistência à corrosão. Todavia, eles ainda contabilizam menos de 1 % da produção total de aços inoxidáveis, pois sua produção somente emergiu por volta do ano de 1.987. Há de fato um grande potencial para que seu mercado aumente, devido às numerosas vantagens mecânicas e eletroquímicas, que são reportadas em diversos artigos, em relação aos aços austeníticos e ferríticos. Por essas vantagens, são considerados materiais de alto desempenho e são utilizados em plantas de dessalinização, indústrias de papel e celulose, farmacêuticas, de fertilizantes, alimentícias, petrolíferas, petroquímicas, químicas, entre outras (**FONTES, 2009**), (**IMOA, 2009**) e (**LILJAS, 2008**).

Então, após o desenvolvimento dessas gerações, podem-se classificar os *AID* dividindo-os em cinco grupos. Porém, faz-se necessário definirmos previamente o conceito de *PRE*. O *PRE* (*Pitting Resistance Equivalent Number*) é um parâmetro empírico bastante utilizado na prática, para se avaliar, por meio de um ranking numérico, a resistência à corrosão localizada dos aços inoxidáveis em soluções ácidas e/ou contendo cloreto (**ALVAREZ-ARMAS, 2008**) e (**CHARLES, 2009**).

Em ligas de *AID* contendo nitrogênio, mas não contendo tungstênio é dado pela equação 1:

$$PRE_N = (\% Cr) + 3,3 (\% Mo) + 16 (\% N) \quad (1)$$

Já em ligas de *AID* contendo tungstênio é dado pela equação 2:

$$PRE_W = (\% Cr) + 3,3 (\% Mo + 0,5 (\% W)) + 16 (\% N) \quad (2)$$

Para facilitar, denominaremos  $PRE_{N/W}$  para representar os valores de  $PRE$  de ligas contendo tungstênio ou não.

Então, baseado na composição típica de certa liga, podemos determinar seu respectivo valor de  $PRE_{N/W}$  e, dessa maneira, podemos classificar os  $AID$  em cinco grupos, que são descritos a seguir **(IMOA, 2009)**, **(CHARLES, 2009)** e **(ALVAREZ-ARMAS, 2008)**:

- Lean duplex possui  $PRE_{N/W}$  inferior a 30 sem adição deliberada de  $Mo$ . **(ALVAREZ-ARMAS, 2008)** e **(CHARLES, 2009)**.

- Standard duplex possui  $PRE_{N/W}$  superior a 30, podendo chegar até 36. É o grupo mais utilizado, contando com mais de 80 % do uso dos duplex, sendo que o motriz é o 2205 **(ALVAREZ-ARMAS, 2008)** e **(CHARLES, 2009)**.

- 25  $Cr$  duplex possui teor de cromo aumentado em relação ao grupo Duplex Standard (em torno de 25 %), sendo que seu  $PRE_{N/W}$  é inferior a 40, tal como as ligas 255 **(IMOA, 2009)**.

- Superduplex ( $AISD$ ) possuem  $40 < PRE_{N/W} < 45$ , o teor de  $Cr$  deste grupo costuma ser de no mínimo 25 %, podendo exceder a 30 %, sendo que nota-se um aumento do teor de  $Mo$  e de  $N$  em relação à grade 25 $Cr$  e geralmente são especificadas no lugar da série austenítica 6  $Mo$ . Neste trabalho, a liga utilizada foi o aço inoxidável superduplex  $UNS S32750$ , cuja composição típica é 25 %  $Cr$  – 7 %  $Ni$  – 4 %  $Mo$  – 0,27 %  $N$  e (no máximo 0,03 %  $C$ ), cujo respectivo valor de  $PRE_{N/W}$  é 43 **(LILJAS, 2008)**.

- Hiper-duplex é definido como um aço inoxidável duplex altamente ligado, apresentando um  $PRE_{N/W}$  superior a 45, tais como o S32707 e o S33207 **(IMOA, 2009)**.

A tabela 1 apresenta valores típicos de  $PRE_{N/W}$  para alguns  $AID$  **(LILJAS, 2008)**.

Tabela 1. Composições típicas de alguns dos principais aços inoxidáveis duplex. Adaptado de **ALVAREZ-ARMAS (2008)**, **LILJAS (2008)** e **IMOA, 2009**.

	Grade	ASTM	Cr	Ni	Mo	Cu	W	N	$PRE_{N/W}$
Lean duplex	-	S32101	21,5	1,5	0,3	-	-	0,22	26
	-	S32304	23	4	0,3	-	0,3	0,10	26
Standard duplex	-	S31803	22	5,5	3	-	-	0,17	35
	-	S32205	22,5	5,8	3,2	-	-	0,17	36
25Cr duplex	-	S32900	26	5	1,5	-	-	0,04	32
	44LN	S31200	25	5	2	-	-	0,15	34
	Ferralium 255	S32550	26	5,5	3	1,7	-	0,17	39
	Uranus 47N	S32550	25	6,5	3	-	-	0,18	38
Superduplex	SAF 2507	S32750	25	7	4	-	-	0,30	43
	Zeron 100	S32760	25	7	3,5	0,6	0,5	0,25	41
	DP3W	S39274	25	7	3	-	2	0,25	42
	SAF 2906	S32906	29	7	2,2	-	-	0,35	42
Hiper duplex	SAF 2707	S32707	27	6,5	4,8	-	-	0,4	49

Quando um *AID* for imerso por um longo período de exposição em meios extremamente severos como, por exemplo, águas de mares tropicais, trocadores de calor e plantas químicas de produção de sais de boro, os aços inoxidáveis hiper-duplex podem-se tornar uma boa opção, contudo seu elevado preço, por diversas vezes, é o que o inviabiliza (**CHARLES, 2009**). Além disso, o documento **NACE MR0175 (2001)** relata um malefício relacionado a elevados valores de  $PRE_{N/W}$ , de tal forma que valores muito elevados favorecem a formação de fases intermetálicas indesejáveis, nos processos de trabalho a quente (**ASSIS, 2011**). Sendo assim, o *AISD UNS S32750*, que é estudado neste trabalho, é uma excelente opção dentre os aços inoxidáveis existentes para condições severas.

## II.2.2. Prudência na avaliação do *PRE*

Sabe-se na prática que é comum entre alguns profissionais utilizar-se o  $PRE_{N/W}$  como um parâmetro de resistência à corrosão em geral. Deve-se lembrar, entretanto, de que esse número não prove um valor absoluto de resistência à corrosão e não é aplicável a todos os meios, mas é uma estimativa da resistência ao pite. Outros elementos além daqueles presentes na equação 2 ( $Cr$ ,  $Mo$ ,  $N$ ,  $W$ ) atuam na corrosão localizada e na corrosão uniforme, apresentando um mecanismo eletroquímico característico na liga. Relata-se, por exemplo, que o  $W$  fornece resistência contra fenômenos abrasivos, o  $Cu$  confere resistência à corrosão em  $H_2SO_4$  e um alto teor de  $N$  beneficia a resistência à corrosão por pite e por crevice na maioria das condições de trabalho. Além disso, há efeitos sinérgicos relatados entre o  $Cr$  e outros elementos de liga. Alguns exemplos de típicos mecanismos de elementos de liga são relatados na literatura (OLSSON, et al., 2003) e (CHARLES, 2009).

Pelas equações 1 e 2 é possível verificar que o elemento o qual possui o maior peso ponderado é o  $N$ , portanto, teoricamente, se quiséssemos facilmente aumentar o valor do  $PRE_{N/W}$ , bastaria aumentar o teor de  $N$ . Isso é o que foi feito a partir da década de 80 nos aços inoxidáveis, principalmente nos inoxidáveis duplex e nos austeníticos, sendo que o peso ponderado do  $N$  na equação do  $PRE_{N/W}$  não é 16, como é nos duplex, mas é 30 no caso de aços austeníticos. Dessa forma, tal adição levaria a aumentos consideráveis do  $PRE_{N/W}$ , bem como da soldabilidade, da resistência mecânica e da tenacidade (PADILHA, et al., 2009).

No entanto, tem sido observado que há um teor de  $N$  limite, acima do qual se reverte o efeito benéfico das adições de  $N$  em propriedades mecânicas, tais como a ductilidade e a tenacidade. Segundo GARZÓN et al. (2005), este teor limite (que é ao redor de 0,5 % em massa) depende fortemente da composição do aço, principalmente dos teores de  $Ni$ ,  $Co$  e  $Mn$ . De acordo com o autor, teores de nitrogênio maiores que este valor limite levam ao

estabelecimento de uma temperatura de transição dúctil-frágil, que para teores de aproximadamente 1,2 %  $N$  em massa, estaria em torno de 0 °C.

Portanto, a utilização indiscriminada do  $PRE_{N/W}$  deve ser evitada, haja vista que um excessivo valor de  $PRE_{N/W}$  pode ser prejudicial à resistência a corrosão após processos a quente, conforme o documento **NACE MR0175 (2001)**, além de poder prejudicar propriedades mecânicas, não se hesitando de que ela provê uma mera estimativa da resistência localizada, estando substancialmente relacionada ao pite.

### II.3.FILME PASSIVO DE AÇOS INOXIDÁVEIS

Alguns metais não nobres em temperatura ambiente, ao serem expostos ao ar, podem formar uma película fina de óxido com diferentes propriedades, estruturas e espessuras. Se esta película de óxido é de baixa solubilidade, compacta e livre de poros, então ela é capaz de reduzir a taxa de corrosão por ordens de magnitude, esse fenômeno de formação de filme, tornando o material mais nobre, é bastante conhecido como passivação (**PLIETH, W., 2008**), (**ALKIRE, et al., 2008**) e (**ASM Handbook: Volume 13, 1992**).

Esse filme passivo é um isolante ou um semicondutor e geralmente é muito fino em aços inoxidáveis (alguns nanômetros). Quando ele possui características semicondutoras, é classificado como semicondutor *tipo p* ou *tipo n* (**PLIETH, W., 2008**), (**ALKIRE, et al., 2008**) e (**VETTER, 1971**). O foco aqui não está em detalhar propriedades semicondutoras de filmes de óxido anodizado, visto que este é um assunto já abordado há várias décadas existindo, portanto, ótimas referências para maior detalhamento (**GROVE, 1967**), (**BARD, et al., 2001**) e (**BRETT, et al., 1993**). Mas para fins de discussão, há uma diferença primordial entre o *tipo p* e o *tipo n*, em se tratando de eletroquímica, na qual um filme de óxido semicondutor *tipo p* (tipo positivo) tem seu transporte de carga conduzido majoritariamente por lacunas, enquanto que o do *tipo n* (tipo negativo) caracteriza-se por seu transporte de

carga realizado majoritariamente por elétrons. Ao se dopar um semicondutor, acrescentando-se aceptores ou doadores de elétrons, provavelmente, aumenta-se a concentração de transportadores. Aumentando-se o número de transportadores, sua condutividade também aumenta em decorrência da diminuição do “*band GAP*” do filme de óxido semicondutor. A consequência disso é que a resistência à corrosão diminui em função desses fenômenos interfaciais relatados (BARD, et al., 2001) e (BRETT, et al., 1993) e (BARSOUKOV, et al., 2005).

Segundo ALKIRE et al. (2008) e colaboradores, os óxidos de metais como *Fe*, *Cr*, *Ni*, *Co* e *Cu* tem apresentado propriedades semicondutoras, enquanto que revestimentos anti-corrosivos geralmente são isolantes. Há também um grupo de metais denominados metais válvula, tais como *Al*, *Ta*, *Zr*, *Hf* e *Ti*, os quais podem formar óxidos isolantes. Esses óxidos isolantes, muitas vezes, não permitem a evolução de oxigênio, nem mesmo em potenciais extremamente positivos, de mais de 100 V, em consequência do elevadíssimo “*band GAP*” que eles possuem (ALKIRE, et al., 2008), (SHEIR, et al., 2000) e (BAGOTSKY, 2006).

Em se tratando de inspeção visual do filme, a camada de óxido de um metal válvula, pode tornar-se altamente bloqueadora devido à elevada espessura alcançada, que pode atingir até mesmo alguns micrômetros, excepcionalmente no caso de filmes anodizados. Nesse caso, o filme passivo propriamente dito poderia até mesmo ser visto a olho nu, pois, de acordo com BAGOTSKY (2006), as camadas de óxido com espessura maior que 0,4  $\mu\text{m}$  são acessíveis à observação direta. Por conseguinte, tanto a composição química, quanto a estrutura do filme passivo tem sido objeto de muitas investigações (BAGOTSKY, 2006), (PLIETH, W., 2008) e (ALKIRE, et al., 2008).

Em relação à cristalinidade, sabe-se que filmes anodizados de óxido geralmente não consistem de cristais perfeitos, mas em geral são amorfos; ou apresentam pequenas áreas

crystalinas e muitos defeitos, o que tem consequências para a sua condutividade eletrônica **(ALKIRE, et al., 2008)**.

As ligas metálicas em geral possuem similaridades em relação ao fenômeno de passivação de metais puros. Contudo, há uma teoria da química quântica avançada, com algumas peculiaridades às ligas metálicas, que propõe que a adequada adição de elementos de liga favorece ao aumento da valência da superfície metálica. Por exemplo, a adição de metais de transição (aqueles que possuem orbitais *d* incompletos) numa liga levaria ao aumento da ação catalítica que favoreceria a uma forte adsorção química do oxigênio ou outras substâncias oxidantes, na superfície metálica. Admite-se que essas substâncias oxidantes do eletrólito retiram elétrons do subnível *d* dos referidos metais de transição, provocando uma variação da configuração eletrônica, ocorrendo em consequência disso, a formação do filme passivo **(WEST, 1965)**.

Portanto, esse fenômeno de passivação pode ocorrer pelo efeito de agentes oxidantes, mas também pode ser provocada por uma polarização anódica, acarretada por uma fonte de alimentação externa **(BAGOTSKY, 2006)** e **(WEST, 1965)**. Um exemplo clássico do efeito de agentes oxidantes é o caso do  $HNO_3$  concentrado, o qual consegue passivar o ferro, ao passo que o  $HNO_3$  diluído não o consegue, visto que o potencial de corrosão que o sistema eletroquímico atinge neste último caso não se encontra no patamar de passivação **(WEST, 1965)** e **(ASM Handbook: Volume 13, 1992)**.

Em certos materiais, a ação oxidante do próprio oxigênio do ar já é suficiente para produzir um estado passivo. Alguns exemplos são os aços inoxidáveis, o tântalo, o titânio, e o cromo, os quais, após atingirem seu estado oxidado ao ar, se tornam muito estáveis em soluções aquosas **(BAGOTSKY, 2006)**.

Cabe ressaltar que praticamente todos os metais podem ser passivados. Até mesmo o *Li*, cuja configuração eletrônica é  $1s^2 2s^1$ . Dessa forma, apesar de ele não possuir subnível *d*

incompleto, ou melhor, embora o *Li* seja um metal alcalino altamente ativo, ele pode ser passivado quando imerso em solução concentrada de *LiOH* ou *KOH* (URQUIDIMACDONALD, et al., 2001) e (DEMIDOV, et al., 2001). Obviamente, aquela avançada teoria quântica abordada anteriormente não se aplicaria a esse metal e, por este motivo, há outras teorias acerca da passivação, e que, provavelmente, diversas delas também estejam corretas (WEST, 1965).

Apesar dessas teorias, na prática a liga em geral está recoberta por óxido ou hidróxido que pode originar, após envelhecimento, um caráter termodinâmico, isto é, uma fase estável (BAGOTSKY, 2006) e (BARD, et al., 2001). Dessa forma, os fenômenos de passivação que podem ser observados em um determinado metal dependem fortemente da composição da solução de eletrólito, particularmente do *pH*, dos ânions presentes na solução e do poder oxidante da solução, que é a capacidade com que as reações catódicas consomem elétrons (ASM Handbook: Volume 13, 1992). A tendência à passivação, como regra, aumenta com o aumento do *pH*, mas também, em determinadas situações, diminui em soluções básicas concentradas. Além disso, sabe-se que certos ânions, particularmente os íons  $Cl^-$  e  $Br^-$ , costumam ser fortes ativadores, ou seja, atuam em detrimento da passivação (WEST, 1965) e (BAGOTSKY, 2006).

Agora, analisando-se a passivação pelo ponto de vista de um aço inoxidável, sabe-se que ela depende da presença de elementos de liga capazes de formar uma camada de oxidróxido na superfície do aço. De uma maneira geral, o principal elemento responsável pela passivação nos aços inoxidáveis é o *Cr*. Entretanto, outros elementos também contribuem para a formação dessa película protetora tais como *Ni*, *N*, *Mo*, *Ti*, *W*, *Cu* e *Nb* (ALVAREZ-ARMAS, et al., 2009) e (ASM Handbook: Volume 13, 1992). Contudo, o mecanismo de formação de filme ainda não é perfeitamente compreendido, já que esses elementos, em diversas situações, nem ao menos são detectados no filme (LIU, et al., 2007).

Como o assunto aqui abordado é passivação, não poderíamos deixar de comentar sobre o tão importante diagrama de Pourbaix. Pois bem, segundo **PLIETH (2008)**, certos metais como, por exemplo, o *Zn* e o *Cu*, possuem uma previsibilidade termodinâmica, por meio do diagrama de Pourbaix, relativamente boa na prática, diferentemente da que ocorre em outros metais, tais como *Fe*, *Ni* e *Cr*, uma vez que nem todas as possíveis reações foram consideradas na construção do respectivo diagrama, principalmente por não prever algumas possíveis variações da valência metálica.

Portanto, obviamente, ao se tratar de ligas ferrosas, esses problemas se ampliam abundantemente, possuindo imprecisão em diversos casos. Além disso, tal diagrama é apenas termodinâmico, sendo que uma teoria satisfatória do estado passivo requer uma descrição detalhada da cinética de crescimento do filme passivo e, em particular, dos processos que ocorrem nas interfaces metal / filme e filme / solução. Dessa forma, atualmente, assuntos como mecanismo e cinética de passivação, relacionados com a composição química e estrutura e crescimento do filme passivo vem tomando bastante destaque (**PLIETH, W., 2008**) e (**ALKIRE, et al., 2008**).

#### II.4. ESTRUTURA DO FILME PASSIVO DE AÇOS INOXIDÁVEIS

Termodinamicamente, a passivação é o fenômeno que ocorre em um metal ativo, ou seja, cuja energia de Gibbs da reação entre ele e componentes do meio, tais como o oxigênio e/ou a água, é negativa. O metal atinge então a estabilidade por causa do produto de reação formado sobre sua superfície, que o torna passivo. Hoje já se sabe que essa superfície costuma apresentar uma estrutura de duas camadas, mas há casos em que há três, ou até mesmo uma única camada (caso as espécies sucessivamente adsorvidas reajam no local) (**BARSOUKOV, et al., 2005**) e (**ALKIRE, et al., 2008**). Outro detalhe que hoje já se sabe é que a parte externa do filme (interface com o eletrólito) é rica em hidróxido ou substâncias hidratadas, enquanto

que na parte interna (interface com o metal) é predominada por óxidos (ASAMI, et al., 1978), (SANTANU BERA, 2000), (ALKIRE, et al., 2008), (LIU, et al., 2007) e (OLEFJORD, et al., 1982). Essas conclusões são frutos de décadas de pesquisas feitas por diversos pesquisadores.

Começaremos então citando ASAMI et al. (1978), o qual, aplicando a técnica de XPS (do inglês, X-Ray Photoelectron Spectroscopy), reportou uma monocamada de oxihidróxido de *Fe* nas ligas *Fe – Cr* com baixo teor de *Cr*. Contudo, nas ligas com alto teor de *Cr*, o autor foi cauteloso ao admitir duas possibilidades estruturais – mono ou dupla camada de filme (figura 1b e 1c). Mas em quaisquer das possibilidades ele afirmou que a questão de haver um predomínio de hidróxido na parte externa do filme poderia superestimar seu verdadeiro teor no filme.



Figura 1. Estrutura do filme passivo de ligas *Fe – Cr* em solução *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* desaerada. a) monocamada formada em ligas com baixo cromo. b) Hipótese de monocamada em ligas com alto cromo. c) Hipótese de dupla camada, a interna rica em *Cr* e a externa rica em *Fe*. Adaptado de ASAMI et al. (1978).

Mais recentemente, outros trabalhos têm detalhado este assunto chegando ao consenso de que as ligas *Fe – Cr* com alto cromo em meio ácido possuem, a princípio, duas camadas - uma rica em ferro (parte externa) e outra rica em cromo (parte interna). Entretanto, a camada rica em ferro possui alta solubilidade em meio ácido, consequentemente, à medida

que o  $pH$  diminua, sua espessura se torna cada vez menor, até que, a partir de determinado  $pH$ , ela deixaria de existir, passando a haver uma monocamada rica em cromo. Já em  $pHs$  elevados ela possui uma baixa solubilidade, assim, sua espessura pode aumentar em função do  $pH$  (BABIĆ, et al., 1993), (FERREIRA, et al., 2002), (SHEIR, et al., 2000) e (SANTANU BERA, 2000). Além disso, relata-se que na camada rica em cromo, há uma predominância de  $Cr^{3+}$  (SHEIR, et al., 2000) e (SANTANU BERA, 2000). Contudo, uma vez que óxido de  $Cr^{3+}$  é capaz de formar filme passivo em meio  $H_2SO_4$  (dependendo do potencial), e como ele é termodinamicamente instável nesse meio, conclui-se que a taxa de dissolução deste filme de óxido de cromo passivante é muito lenta (SHEIR, et al., 2000).

Já o estudo de LIU et al. (2007), que é bastante recente, resume bem o que há muito tempo já vem sendo estudado. Liu analisou o perfil de formação do filme de uma amostra de aço inoxidável, em relação ao tempo, imersa em soluções ácidas contendo  $NaCl$ , baseado em análises qualitativas e quantitativas por  $XPS$ . O autor confirmou que os principais constituintes da camada exterior do filme passivo, em soluções fracamente ácidas ( $pH$  em torno de 5), são os óxidos de  $Fe$ , enquanto que nas fortemente ácidas ( $pH$  em torno de 0,8) são  $Cr(OH)_3$ . Em toda faixa de  $pH$  estudada, observou-se semelhanças estruturais na camada passiva interior, tendo o  $Cr_2O_3$  como o principal constituinte, o que não é novidade em relação aos outros trabalhos citados.

Além disso, esse trabalho contribuiu para entender o comportamento do níquel e do molibdênio no processo de passivação, reportando que nenhum teor de óxido de níquel foi detectado por  $XPS$  nas soluções fortemente ácidas ( $pH$  0,8), como consequência principalmente do fato que uma parte dos óxidos de  $Ni$  se dissolve no eletrólito e outra parte se acumula abaixo do filme passivo. Baseado em diversos trabalhos semelhantes a esse, é possível encontrar na literatura os mecanismos mais comuns dos principais elementos de liga existentes. Como já mencionado anteriormente, bons resumos de mecanismos eletroquímicos

de elementos de liga de aços inoxidáveis podem ser encontrados na literatura (**OLSSON, et al., 2003**) e (**CHARLES, 2009**).

Fundamentado numa soma de conhecimentos que perdura há décadas, e com base em diversos conceitos que englobam mecanismos eletroquímicos, física do estado sólido e simulação computacional, diversos modelos de crescimento de filme têm sido propostos, tais como **VERWEY (1935)**, **SATO et al. (1964)**, **VETTER et al. (1973)**, **MACDONALD (1999)** e **BOJINOV et al. (2000)**, dentre outros. Uma explicação um pouco mais detalhada é apresentada no item a seguir.

## II.5. MODELOS DE CRESCIMENTO DE FILMES PASSIVOS DE AÇOS INOXIDÁVEIS

Os modelos de crescimento de filme seriam classificados basicamente em três grupos distintos: o Modelo de Alto Campo (High Field Model - *HFM*), o Modelo de Defeitos Pontuais (Point Defect Model - *PDM*) e o Modelo de Condução Mista (Mixed Conduction Model - *MCM*) (**BARSOUKOV, et al., 2005**) e (**OLSSON, et al., 2003**).

O *HFM* é formalizado por **VERWEY (1935)** e considera-se que o campo elétrico seja constante no filme, pressupondo que a força do campo elétrico através do filme diminua com o aumento de sua espessura. Este modelo tem sido usado por vários autores para explicar o crescimento anódico de filmes de óxidos sobre superfícies metálicas, em meios aquosos.

Já o *PDM* é a teoria que considera que a força do campo elétrico em finos filmes passivos seja constante, não dependendo da posição dentro do filme. Este modelo descreve os processos dentro da camada barreira, em termos de reações que envolvem o surgimento e desaparecimento de vacâncias de cátions e ânions nas interfaces metal / filme e filme / solução, admitindo-se que a etapa limitante ocorra numa dessas interfaces. (**BARSOUKOV, et al., 2005**).

E para finalizar essas definições, destaca-se que o *MCM* é uma variante do *PDM*, o qual surgiu da tentativa de unificação desta teoria com a do *HFM* (OLSSON, et al., 2003). Sua essência é que a condução num filme passivo (camada barreira) seja devida tanto aos defeitos eletrônicos (elétrons e vacâncias), quanto aos defeitos cristalográficos. No entanto, segundo BARSOUKOV et al. (2005), esse conceito já está incluído na teoria do *PDM* desde sua primeira publicação em CHAO et al. (1981).

Cabe ressaltar que esse assunto, na prática, é ainda um pouco controverso, pois, por um lado a teoria que é abordada no *PDM* introduziu de fato novos conceitos na teoria da passivação e possibilita previsões analíticas coerentes com diversos ensaios experimentais (BARSOUKOV, et al., 2005). Mas há casos em que os dados experimentais estão de acordo com uma das teorias, mas não com outra, sendo que também há casos em que eles se ajustam com ambas as teorias (OLSSON, et al., 2003), (KIRCHHEIM, 1987), (BARSOUKOV, et al., 2005) e (BOJINOV, et al., 2000). Uma possível explicação para esse fato é que elas estão em contínuo desenvolvimento e têm sido discutidas extensivamente em uma série de publicações (URQUIDI-MACDONALD, et al., 2001), (MACDONALD, et al., 2004) (BOJINOV, et al., 2000) (CHAO, et al., 1981) (CHAO, et al., 1982) (CHAO, et al., 1982) (MACDONALD, 1999).

Tomaremos, para fins de ilustração básica, o modelo do *PDM*, os quais não abrangem a todos os sistemas, mas os casos de exceção poderiam ser tratados a parte (MACDONALD, 1999). Por meio da figura 2, apresentaremos o esquema proposto para um filme passivo com dupla camada. Nesse filme, a camada interna ( $C_{int}$ ) seria composta de óxidos defeituosos adjacentes ao metal (ou liga metálica), denominada camada barreira, que se forma devido ao crescimento do substrato.

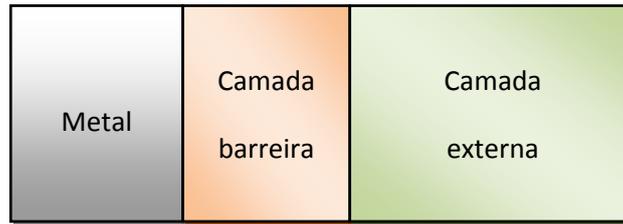


Figura 2. Estrutura esquemática de um filme passivo em um metal contendo uma camada barreira defeituosa e uma camada porosa exterior.

Já a camada externa ( $C_{ext}$ ), seria formada a partir das reações de cátions metálicos com certas espécies na solução. Desse modo, o produto formado (incluindo o solvente) seria ejetado da camada barreira por uma reestruturação hidrolítica na interface  $C_{int} / C_{ext}$ . As espécies presentes na solução são geralmente incorporadas à camada externa e não ao interior da camada interna. Já os elementos de liga presentes no material podem ser incorporados em ambas as camadas. Há obviamente outros princípios que sustentam essa teoria, os quais são relatados por **MACDONALD (1999)**, mas que não serão tratados aqui para não se fugir ao objetivo. Entretanto, é interessante frisar que a questão da previsibilidade interfacial por meio dos modelos de crescimento de filme é algo promissor. Um bom exemplo disso é a determinação de equações que determinam o crescimento do filme em relação ao tempo, ou a espessura do filme, em função do  $pH$  e de alguns parâmetros interfaciais. Para fins de exemplo, por meio da equação 3, oriunda da teoria do *PDM* em trabalhos nos quais não ocorre mudança no estado de oxidação do cátion ejetado da camada barreira, podemos obter o valor da espessura estacionária do filme ( $L_{ss}$ ) em função do  $pH$ . (**BARSOUKOV, et al., 2005**):

$$L_{ss} = \left( \frac{1 - \alpha}{\epsilon} \right) V + \frac{1}{\epsilon} \cdot \left( \frac{2,303m}{a_3 \chi \gamma} - \beta \right) pH + \frac{1}{a_3 \chi K} \cdot \ln \left( \frac{k_3^0}{k_7^0} \right) \quad (3)$$

onde:

$\alpha_j$  são coeficientes de transferência;

$\beta$  é um parâmetro que depende da queda de potencial na interface  $C_{int} / C_{ext}$  e do  $pH$ ;

$\gamma = F/RT$ ;

$\epsilon$  é a intensidade do campo elétrico, que é considerada ser constante na teoria do *PDM*;

$K = \epsilon \cdot \gamma$ ;

$k_j$  são constantes de reação;

$m$  é a ordem de reação cinética de dissolução do filme em relação à  $C_{H^+}$ ;

$\chi$  é o estado de oxidação do cátion na camada barreira;

$V$  é o potencial na interface.

Essa equação (3) foi obtida especificamente de acordo com as características daquele sistema estudado, portanto ela certamente estaria longe de ser uma equação geral. Contudo, se aqueles parâmetros forem conhecidos, pode-se determinar, por exemplo, a influência do  $pH$  na espessura do filme passivo. Na prática, aços inoxidáveis imersos em meio ácido, tendem a ter uma diminuição da espessura de seu filme à medida que o  $pH$  diminui. E isso tem implicações no valor da capacitância, as quais podem ser notadas por meio da equação 7, que será detalhada *a posteriori*, de tal forma que, quanto menor for a espessura do filme passivo, maior é a sua capacitância. Isso pode ser encontrado em diversos trabalhos na literatura (FERREIRA, et al. 2002).

Deve-se lembrar de que o objetivo do estudo que está sendo realizado neste trabalho é agregar conhecimento em relação ao comportamento do UNS S32750 em meios com diferentes  $pHs$ , portanto, a espessura do filme passivo, bem como as características da dupla camada elétrica são assuntos de suma relevância para este trabalho.

## II.6. MODELOS DE DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Aqui ressaltaremos apenas os pontos mais importantes, pois um maior detalhamento pode ser encontrado facilmente na literatura, sendo que o primeiro modelo de dupla camada elétrica surgiu em 1.879, desenvolvido por Helmholtz. Sucessivamente, surgiram muitos outros, entretanto, praticamente todos até a década de 1.960 tiveram como base o eletrodo de mercúrio. Alguns dos modelos que se destacaram pela genialidade a qual suas teorias eletroquímicas eram abordadas, principalmente em se tratando das épocas em que foram desenvolvidas, são os de Helmholtz; Gouy-Chapman; Stern; Grahame; Bockris; Devanathan; e Muller.

Contudo, o emprego de tais teorias em eletrodos sólidos não apresenta as idealidades que o eletrodo de mercúrio possui (**BRETT, et al., 1993**), (**BARD, et al., 2001**) e (**WANG, 2006**).

### II.6.1. Eletrodos de mercúrio

No modelo de Helmholtz, há, de um lado da interface, apenas cargas positivas e do outro lado, apenas cargas negativas, de maneira ordenada, sendo esta a origem da designação de dupla camada elétrica (ou camada compacta). Tal interface seria semelhante a um clássico capacitor de placas paralelas. É como se uma das placas estivesse na superfície de contato metal/solução e a outra placa passasse através do centro dos íons, os quais possuem sinais opostos àquela placa referida anteriormente. A menor distância que a referida placa possui em relação às cargas opostas é denominada  $x_H$ , ou seja,  $x_H$  seria o próprio raio iônico, já que, de acordo com os cálculos, as cargas foram tratadas como pontuais (**HELMHOLTZ, 1879**) e (**BRETT, et al., 1993**).

Como se sabe por meio da lei de Gauss, a capacitância de um clássico capacitor com placas planas de área  $A$ , separadas por uma distância  $x$ , é dada pela seguinte equação (NUSSENZVEIG, 1997) e (HALLIDAY, et al., 2009):

$$C_{clássica} = \frac{A\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{x} \quad (4)$$

onde:

a unidade de  $C_{clássica}$  é dada em farad,  $F$ ;

$\varepsilon$  é a constante dielétrica do meio que separa as placas; e

$\varepsilon_0$  é a constante dielétrica no vácuo,  $\varepsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-14} F \cdot cm^{-1}$ .

Evidentemente para que possam ser comparadas as capacitâncias de eletrodos que possuam diferentes áreas, costuma ser utilizada a capacitância específica, cuja unidade poderia ser representada por  $F \cdot cm^{-2}$ . Sendo assim, pelo modelo de Helmholtz, a capacitância da dupla camada elétrica é igual à capacitância do plano de Helmholtz ( $C_H$ ) e é dada pela equação 5 (ORAZEM, et al., 2008).

$$C_{dc} = C_H = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{x_H} \quad (5)$$

Apesar da importância teórica deste modelo, há três relevantes defeitos, os quais são os seguintes: as interações que ocorrem com as espécies adsorvidas no eletrodo são negligenciadas; ele não leva em consideração qualquer dependência da concentração do eletrólito e prediz-se incorretamente que a capacitância da interface é independente do potencial aplicado no eletrodo (BRETT, et al., 1993) e (ORAZEM, et al., 2008).

Foi aí então que surgiram, de maneira independente, dois novos modelos os quais abordavam a mesma teoria, GOUY (1910) e CHAPMAN (1913), sendo, portanto, denominado modelo de Gouy-Chapman. Este modelo em soluções muito diluídas e em

potenciais baixos coincidia com os resultados experimentais, contudo em soluções concentradas ou em altos potenciais este modelo não era bem sucedido (**GOUY, 1910**) e (**CHAPMAN, 1913**). Além disso, tanto este modelo quanto o modelo de Stern falhavam ao considerar que todos os eletrólitos univalentes teriam o mesmo comportamento, fato este que não é observado experimentalmente (**STERN, 1924**). Um bom exemplo disso é o fato de soluções, tais como, *NaF*, *NaCl*, *KBr* e *KI* apresentarem diferentes comportamentos eletroquímicos.

Apesar do fato de Stern já ter feito a distinção entre os íons adsorvidos na superfície do eletrodo e os da dupla camada, foi **GRAHAME (1947)** quem considerou em sua teoria que um íon especificamente adsorvido perde a sua solvatação, aproximando-se da superfície do eletrodo. Além disso, no modelo de Grahame, esse íon poderia ter a mesma carga do eletrodo ou carga oposta, entretanto, a ligação é forte. Esse modelo é constituído por duas regiões, uma compacta e a outra difusa. A região compacta é formada pelo plano imaginário que passa nos centros dos íons adsorvidos, denominado plano de Helmholtz interior (*IHP*, do inglês) e pelo plano que passa através dos centros dos íons solvatados e não especificamente adsorvido, chamado plano de Helmholtz exterior (*OHP*, do inglês). Admite-se que esses íons adsorvidos possam até mesmo possuir a mesma carga do eletrodo, porém a ligação necessariamente é forte. Já a região difusa se localiza numa região após o OHP, e está distribuída de acordo com a lei de Boltzmann, figura 3. Percebe-se que este modelo apresentou uma melhoria dos dados teóricos em relação aos experimentais, quando comparados com os modelos anteriores (**GRAHAME, 1947**).

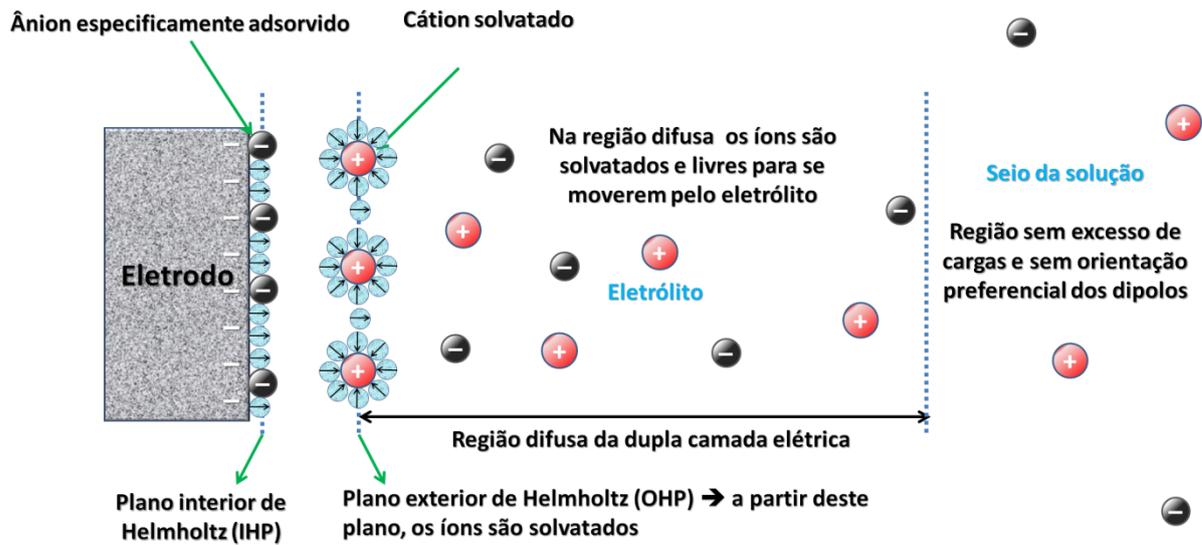


Figura 3. Modelo da dupla camada de Grahame. Adaptado de **GRAHAME (1947)** e **BRETT et al. (1993)**.

Há outros modelos que melhoraram ainda mais este modelo levando em consideração, por exemplo, o efeito da orientação dos dipolos de água sobre o eletrodo, tal como o modelo de Bockris, Devanathan e Müller (**BRETT, et al., 1993**). Sendo que, de acordo com **ORAZEM et al. (2008)**, o exemplo de um bom modelo é ilustrado na figura 4. Este modelo seria parecido com o modelo de Grahame, porém ele não possui aquele plano ideal de cargas solvatadas no *OHC*, mas este plano seria o que passa mais próximo delas. Além disso, ele apresenta um plano m, que está associado com uma concentração de excesso de elétrons próxima à superfície física do eletrodo, o qual constitui a capacitância da carga espacial.

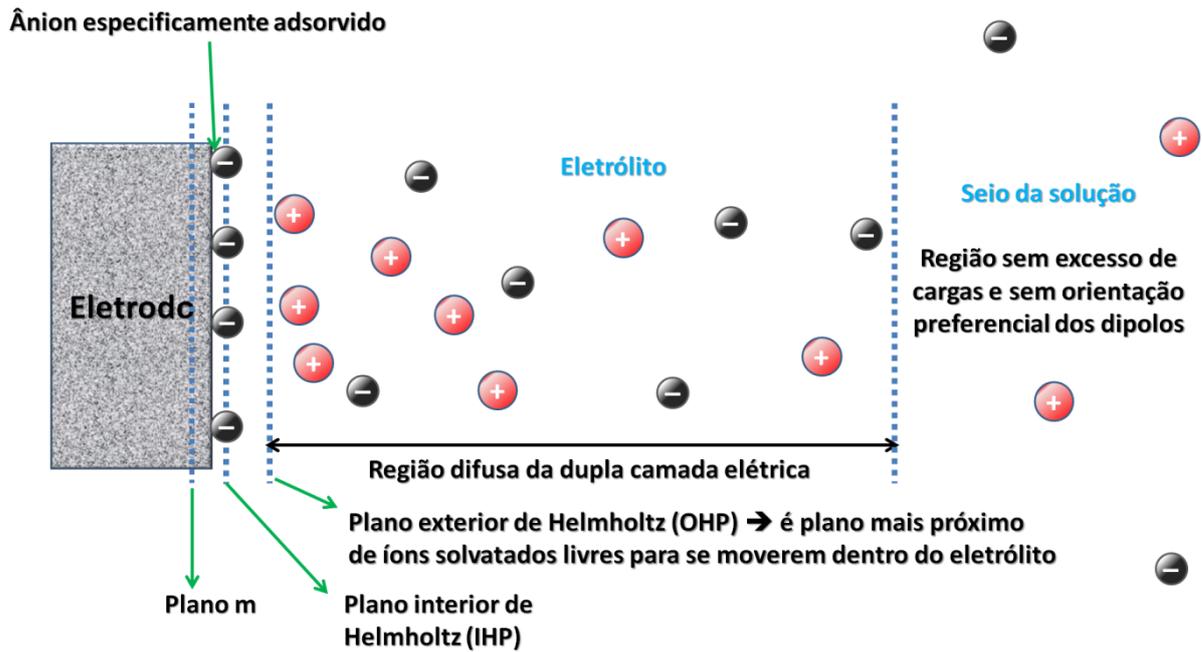


Figura 4. Modelo da dupla camada com aplicação em semicondutores. Adaptado de ORAZEM et al. (2008).

Então, matematicamente, essa interface seria representada pela junção em série da capacitância da carga espacial e a capacitância da dupla camada elétrica, segundo a equação 6 (ORAZEM, et al., 2008) e (BARSOUKOV, et al., 2005).

$$\frac{1}{C_{interface}} = \frac{1}{C_{m-ihp}} + \frac{1}{C_{dc}} \quad (6)$$

onde:

$C_{interface}$  é a capacitância da interface.

$C_{m-ihp}$  é a capacitância da carga espacial.

$C_{dc}$  é a capacitância da dupla camada elétrica.

Obviamente, por elas estarem em série, a capacitância da interface é dominada pela menor das capacitâncias e por isso, a capacitância de um semicondutor pode ser expressa como se fosse constituída apenas da região de carga espacial.

Baseado no mesmo raciocínio, a capacitância ( $C$ ) associada com uma camada de óxidos ou de um revestimento polimérico de espessura ( $l$ ) pode ser expressa pela equação 7,

uma vez que a capacitância de tais óxidos ou revestimentos são geralmente suficientemente menores que a capacitância da dupla camada elétrica, que está disposta em série (**ORAZEM, et al., 2008**).

$$C = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{l} \quad (7)$$

Há inclusive alguns valores típicos de constantes dielétricas aceitas na prática para uma estimativa razoável da espessura do filme passivo formado sobre o substrato, tabela 2.

Tabela 2. Constantes dielétricas tipicamente utilizadas na prática para uma razoável estimativa da espessura do filme passivo. Adaptado de **BRETT et al. (1993)**, **ORAZEM et al. (2008)** e **BABIĆ et al. (1993)**.

Material	$\varepsilon$
$Fe_2O_3$	6,7
$Al_2O_3$	7,0
Óxidos formados em aço inoxidáveis	15,6

## II.6.2. Eletrodos sólidos

Apesar das excelentes teorias e melhorias progressivas dos modelos da dupla camada, em eletrodos sólidos, a rugosidade microscópica, arranhões, porosidade e outras heterogeneidades fazem com que haja um desvio da idealidade que os eletrodos de mercúrio apresentam (**BARSOUKOV, et al., 2005**) (**BAGOTSKY, 2006**). Em tempos relativamente recentes, uma nova teoria tem ganhado certo destaque entre eletroquímicos, que é a teoria empírica do elemento de fase constante ou *CPE* (do inglês, Constant Phase Element), utilizada em eletrodos sólidos. Essa teoria será tratada *a posteriori* (no item II.10).

Outra questão que dificulta a aplicação de uma teoria em sólidos é que a maior parte da eletroquímica, relacionada com eletrodos sólidos, envolve materiais policristalinos (com defeitos cristalinos). Nesses casos, tais eletrodos consistem de uma variedade de pequenos

domínios com faces cristalinas diferentes em contato com o eletrólito. De acordo com **BARD (2001)**, diferentes estruturas cristalinas exibem propriedades diferentes, de modo que o comportamento observado em um eletrodo policristalino representa a média de diferentes monocristais lado a lado. Porém, é de suma importância frisar que, do ponto de vista eletroquímico, se houver formação de um par galvânico, o comportamento esperado não seria obtido pela referida média, isso será mais bem detalhado no item II.10.

Desta maneira, para obter-se uma melhor compreensão da interface de um eletrodo sólido, em nível atômico, é necessário que a superfície do eletrodo seja limpa e bem definida, sendo que um amplo conhecimento metalúrgico é requisitado em diversos casos (**BARD, et al., 2001**).

Existem diversas técnicas eletroquímicas úteis para a análise da interface, sendo que as mais importantes são: a Voltametria Cíclica, a Voltametria *AC*, os Métodos Bridge e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (*EIS*, do inglês). Todas elas, à exceção da Voltametria Cíclica, utilizam sinais *AC*.

Nos últimos anos, a *EIS* é a mais utilizada e confiável dentre elas. Ela pode ser usada para investigar a dinâmica interfacial de qualquer tipo de material sólido ou líquido, sejam iônicos, semicondutores, mistos eletrônico-iônicos ou até mesmo isolantes dielétricos (**ZOLTOWSKI, 1998**) e (**BARSOUKOV, et al., 2005**).

Porém, a fim de se complementar essas referidas técnicas electroquímicas no estudo da interface eletrodo sólido / eletrólito, tem-se utilizado intensamente os métodos espectroscópicos (Espectroscopia Raman, Espectroscopia no Infravermelho, Microscopia de Tunelamento) e a Microscópica (**BARD, et al., 2001**).

Portanto, pode-se concluir que um estudo sério da interface eletroquímica de um sistema, principalmente em eletrodos sólidos, é algo extremamente complexo e que requer a utilização adequada de técnicas eletroquímicas e análise microestrutural. Conforme

mencionado anteriormente, a impedância é a técnica eletroquímica mais utilizada recentemente, e isso está ligado ao fato que, além de proporcionar uma análise da interface, ela é capaz de quantificar a resistência de transferência de carga e a resistência de polarização de um sistema, o que inclusive envolve menor complexidade que o estudo da interface em geral.

Fundamentado nesses aspectos, neste trabalho foram conjugados ensaios de *EIS* e ensaios de perda de massa, concomitantemente com análise microestrutural.

A teoria que envolve a correlação da impedância com a perda de massa será tratada no item II.9.1.

## II.7. ASPECTOS METALÚRGICOS DO UNS S32750

De acordo com **ASSIS (2011)**, a temperatura de processamento escolhida na prática para produção comercial é a menor possível que permita um balanço  $\delta : \gamma$  o mais próximo possível de 1:1, mas que seja alta o suficiente para que se evite a presença de fases intermetálicas indesejáveis.

De fato, o balanço destas duas fases em um *AID* é função tanto do histórico térmico do material, quanto dos elementos de liga que compõem o *AID*. Ou seja, a estabilidade e as propriedades físicas e mecânicas daquelas fases dependem desses fatores.

Esses elementos de liga podem ser divididos em duas categorias, os estabilizadores de fase  $\gamma$  (também chamados de elementos autenitizantes) e os estabilizadores de fase  $\delta$  (também chamados de elementos ferritizantes) (**BADESHIA, et al., 2006**). O principal estabilizador de fase  $\gamma$  é o *Ni*, mas outros elementos como o *C*, *Mn*, *Cu*, *N* e o *Co* também favorecem a formação da  $\gamma$ . Já o principal elemento ferritizante é o *Cr*, sendo o *Si*, *Mo*, *V*, *Al*, *W*, *Ti*, *Nb* e *B*, também, estabilizadores de ferrita. Dessa forma, foram estabelecidos os

conceitos de cromo e níquel equivalentes ( $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$ ). Para o processo de fabricação dessas ligas, estes conceitos podem ser definidos respectivamente pelas equações 8 e 9 (ASM Handbook: Volume 1, 1990).

$$Cr_{eq} = \% Cr + 1,5(\% Si) + 1,4(\% Mo) + \% Nb - 4,99 \quad (8)$$

$$Ni_{eq} = \% Ni + 30(\% C) + 0,5(\% Mn) + 26(\% N - 0,02) + 2,77 \quad (9)$$

Sendo que, de acordo com **SÁNCHEZ et al. (2002)**, de uma maneira geral, o percentual de fase  $\delta$ , em relação ao de fase  $\gamma$ , cresce tanto com o aumento do teor de  $Cr_{eq}$ , quanto com a diminuição da temperatura de solubilização, mas diminui com o aumento do teor  $Ni_{eq}$ .

Em vista disso, trabalhos a quente, tais como operações de soldagem e conformação a quente, podem provocar uma alteração do balanço  $\delta : \gamma$ . Além disso, podem produzir outras indesejáveis transformações microestruturais nos aços duplex, tais como: formação de fases deletérias, variação do tamanho de grão das fases presentes, migração de elementos de uma região para outra e modificação do fator de forma microestrutural (**ASSIS, 2011**), (**SATHIRACHINDA, et al., 2011**) e (**MIRANDA, 2011**).

Inúmeras transformações podem ocorrer abaixo dos  $1.000^{\circ}C$  no aço superduplex *UNS S32750* utilizado neste trabalho, tais como: fase  $\sigma$ , fase  $R$ , fase  $\chi$  e fase  $\alpha'$ , dependendo diretamente da taxa de resfriamento utilizada. Contudo, o objetivo deste trabalho está em se estudar o efeito da temperatura de solubilização nas propriedades do superduplex *UNS S32750*, portanto, tratamentos de envelhecimento a temperaturas inferiores à temperatura de solubilização mínima de  $1.070^{\circ}C$  não serão aqui abordados, por fugirem ao objetivo deste trabalho (**SATHIRACHINDA, et al., 2011**) e (**NILSSON, 1992**).

**MIRANDA (2011)** estudou a influência provocada no balanço  $\delta : \gamma$  em amostras de *UNS S32750*, por meio de diferentes tratamentos térmicos de solubilização, os quais foram

realizados a 1.120 °C, 1.220 °C e 1.300 °C durante uma hora, sendo posteriormente resfriados em água. Dentre as conclusões obtidas, destaca-se que, com o aumento da temperatura de solubilização, têm-se as seguintes modificações microestruturais:

- a fração volumétrica da fase  $\delta$  aumenta em detrimento da fração volumétrica de fase  $\gamma$ ;
- tanto o tamanho do grão da fase  $\delta$ , quanto o da fase  $\gamma$ , aumentam, sendo que o da fase  $\delta$  tem um aumento mais acentuado;
- ocorre uma redistribuição dos elementos de liga na matriz caracterizada pela redução do  $Cr_{eq}$  e pelo aumento do  $Ni_{eq}$  na fase  $\delta$ ;
- há uma mudança na morfologia das fases, de acordo com a temperatura de solubilização, sendo constatada, a 1.300 °C, uma maior precipitação de austenita intragranular na forma de agulhas e de Windmanstätten nos contornos de grão,
- tende-se a aumentar a precipitação de nitretos de cromo, sendo que a amostra solubilizada a 1.120 °C não apresentou indícios de nitretos de cromo precipitado, segundo observações realizadas com o microscópio ótico.

Através deste trabalho, foi possível identificar então o mecanismo que ocorre ao aumentar-se a temperatura de solubilização do UNS S32750. Sua elevação provoca a modificação das solubilidades dos elementos tanto na ferrita quanto na austenita. Com o aumento da temperatura, parte dos elementos que estavam presentes na fase  $\gamma$  migra para a fase  $\delta$ , e conseqüentemente o volume da fase  $\gamma$  se reduz, enquanto que o de fase  $\delta$  cresce. Porém, a ferrita vai se empobrecendo em  $Cr_{eq}$ , visto que a austenita é pobre em  $Cr_{eq}$ . Por outro lado, a ferrita vai se tornando cada vez mais rica em  $Ni_{eq}$ , já que essa é uma característica da austenita.

Todos esses mecanismos metalúrgicos relatados poderiam acarretar implicações no mecanismo eletroquímico, já que o potencial eletroquímico de uma fase é função de sua composição química.

Uma vez que há um acoplamento galvânico entre as referidas fases, elas estariam sujeitas à corrosão galvânica quando imersas em um eletrólito. Então a temperatura de solubilização do *UNS S32750*, poderia promover ou atenuar a corrosão seletiva de uma das fases.

De fato, uma corrosão seletiva significativa é rara na maioria das aplicações tecnológicas destes materiais, entretanto, ao avaliar o desempenho dos *AID* e *AISD* diante de condições extremas de serviço, é essencial analisar todos os aspectos possíveis envolvendo a corrosão (ASSIS, 2011). Este assunto é detalhado no próximo item.

## II.8. CORROSÃO SELETIVA DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Este item recebeu um destaque neste trabalho, devido à corriqueira e equivocada generalização de que a ferrita é a fase preferencial para a corrosão galvânica num *AID*. Então, segue a seguir, uma síntese em ordem cronológica de alguns trabalhos, mostrando que nem sempre ela é a fase preferencial. Além disso, há relatos que, em determinados casos, a presença da ferrita é benéfica. Se pararmos para raciocinar, isso é coerente com a teoria, uma vez que a corrosão é função do material, do meio e das condições operacionais, sendo que as composições químicas das duas fases são ligeiramente próximas.

Começaremos então citando **SRIDHAR e KOLTS (1987)**, os quais após estudarem dois aços inoxidáveis duplex de composições químicas similares, porém, um com alto e outro com baixo teor de *N*, concluíram que aquele que possuía baixo teor de *N*, sofria corrosão preferencial da austenita em qualquer que fosse o meio utilizado em seu trabalho. Já o aço inoxidável com alto teor de *N* tinha duplo comportamento, por exemplo, quando imerso em

meio  $HCl$  ou em meios oxidantes contendo cloreto, tal como  $FeCl_3$ , a corrosão preferencial ocorria na ferrita, contudo, quando em outros tipos de meios, tais como  $H_2SO_4$  e  $H_3PO_4$ , a austenita sofria corrosão preferencial.

Então veio **SYMNIOTIS (1.990)**, quando publicou um trabalho acerca da corrosão seletiva de uma liga duplex (*UNS S31803*) com balanço 1 : 1, comparando-a com uma liga austenítica (*UNS S31603*), cuja composição é similar à da fase  $\gamma$  do duplex. Então, para compará-la com a fase  $\delta$ , ele utilizou o próprio duplex, quase que totalmente ferrítico, obtido por tratamento térmico (*UNS S31803* com um balanço 92 : 8).

Ele aplicou diversos potenciais no duplex *UNS S31803* em solução  $2 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl$ , sendo que a aplicação de cada potencial durou 4 h. Após cada polarização, ele realizava uma análise micrográfica. Assim ele notou que, em potenciais mais elevados, a austenita se corroía preferencialmente, enquanto que, em potenciais mais negativos, era a ferrita, figura 5.

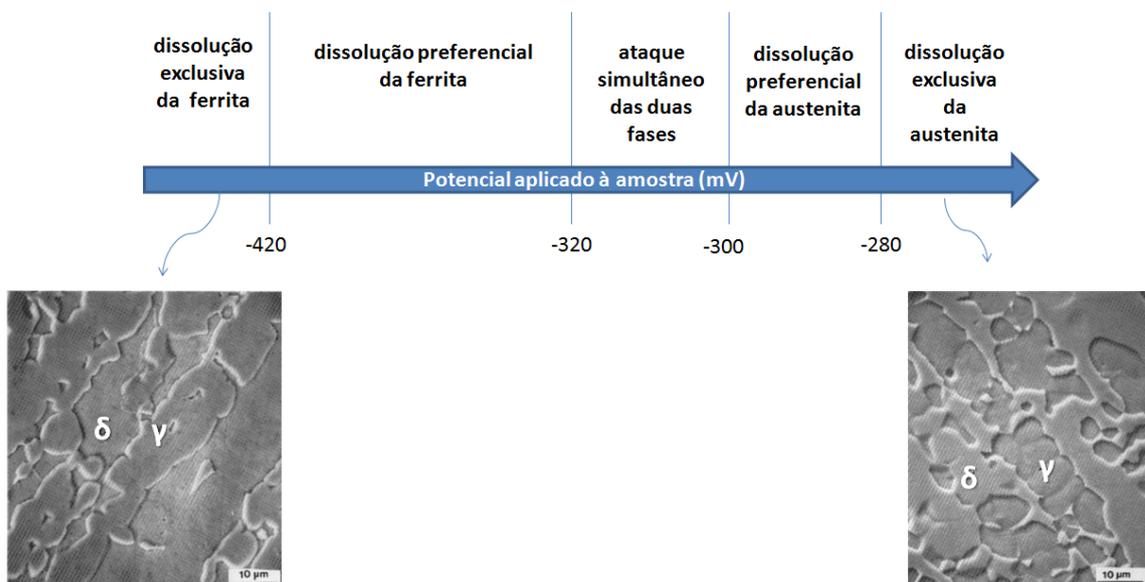


Figura 5. Esquema resumido da dissolução preferencial do *UNS S31803* com balanço 1 : 1 em meio  $2 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl$ , imagens obtidas por *MEV*. Adaptado de **SYMNIOTIS (1990)**.

Para complementar esse resultado, o autor aplicou diferentes potenciais sob 4 h e mediu a perda de massa correspondente, traçando então uma curva de perda de massa vs. potencial para as três diferentes ligas, a ferrítica, a austenítica e a duplex. Dessa maneira, ele notou que o  $E_{corr}$  do duplex ( $-362\text{ mV}$ ) estava muito próximo do potencial cuja perda de massa do aço ferrítico era máxima. Além disso, ele verificou que o aço duplex mostrou uma taxa de dissolução maior do que a soma das duas fases individuais. Portanto, estes resultados sugerem que a presença da austenita facilitou a dissolução da ferrita devido ocorrência de corrosão galvânica da ferrita.

Contudo, ao realizar uma metodologia semelhante, porém sob a polarização de 2 h numa solução  $2\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2\text{ M HCl}$ , ele percebeu que no  $E_{corr}$  do aço duplex ( $-362\text{ mV}$ ) não havia uma corrosão seletiva considerável, figura 6. Então, por meio das correspondentes curvas perda de massa vs. potencial, verificou que o  $E_{corr}$  do duplex se encontrava numa região onde as taxas de dissolução individuais da  $\delta$  e da  $\gamma$  eram muito próximas, estando, portanto coerentes com a análise micrográfica.

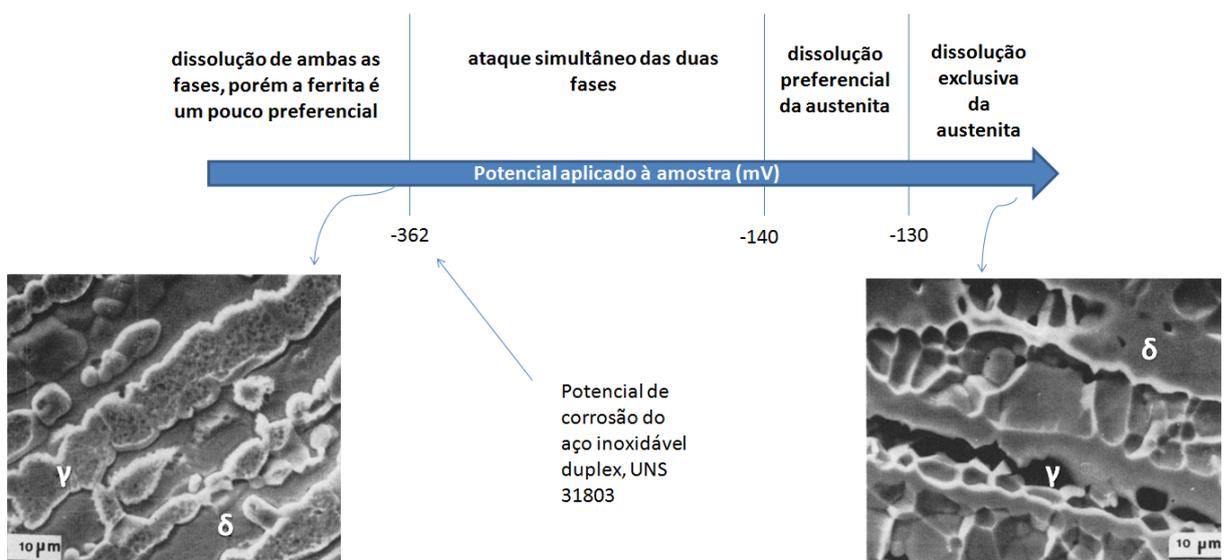


Figura 6. Esquema resumido da dissolução preferencial do UNS S31803 com balanço 1 : 1 em meio  $2\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2\text{ M HCl}$ , imagens obtidas por MEV. Adaptado de SYMNIOTIS (1990).

Outro importante resultado que ele obteve neste trabalho é que, em meio  $2 M H_2SO_4 + 2 M HCl$ , o aço duplex tem uma menor taxa de dissolução que um aço austenítico de composição similar à fase austenítica do duplex. Isso leva a conclusão que a presença da ferrita foi benéfica ao material, ao proteger a austenita de sofrer uma corrosão mais acentuada neste meio.

Symniotis continuou sua pesquisa sobre dissolução seletiva e em 1.995 publicou um novo trabalho (SYMNIOTIS, 1995), no qual foi utilizado um aço duplex UNS S31803 (com balanço  $\delta : \gamma$  de 1 : 1), um aço duplex quase 100 % ferrítico (com balanço  $\delta : \gamma$  de 93 : 7) e um aço austenítico. Dessa vez ele utilizou a técnica de espectrometria óptica acoplada a um analisador automático de imagens, para determinar o comportamento da microestrutura, in situ, em função das concentrações dos íons metálicos (*Fe*, *Cr*, *Ni* e *Mo*) dissolvidos nas soluções de trabalho. Através das concentrações desses íons metálicos na solução, foram encontradas as densidades de corrente correspondentes à dissolução da ferrita e a da austenita por ajuste polinomial.

Neste trabalho compreendeu-se o que ele já havia verificado em seu trabalho anterior, a respeito da oscilação da densidade de corrente em função do tempo, sendo que em 1.990 ele pensava que a  $\gamma$  é que se corroía preferencialmente, mas em 1.995 através do monitoramento in situ ele verificou que a oscilação que havia nas curvas de Corrente vs. Tempo, sob potenciais em torno de  $-140 mV$ , ocorria em função haver uma troca anodo e catodo no processo de corrosão preferencial da  $\delta$  e da  $\gamma$ . Essa comutação seria acarretada principalmente pela variação das respectivas áreas, em função da própria corrosão seletiva. Então, cada pico apresentado na figura 7 representa a máxima corrosão preferencial de uma das fases, sendo que após algumas horas, atingiu-se o estado estacionário, momento este em que a oscilação era cessada e a fase  $\gamma$  se mantinha preferencialmente corroída.

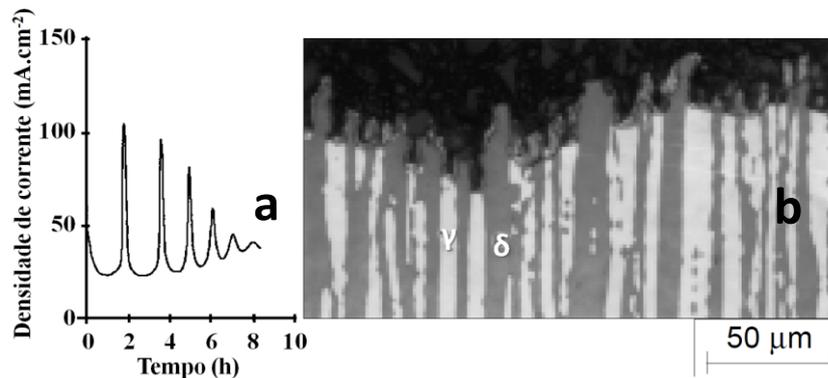


Figura 7. a) Seção transversal de uma amostra do UNS S31803 balanço 1 : 1 em meio  $2 M H_2SO_4 + 2 M HCl$ , após 8 h sob dissolução potencioestática a  $-140 mV_{ECS}$ , cada pico representa a máxima corrosão preferencial de uma das fases. b) Micrografia obtida pelo analisador automático de imagens após 8 h. A fase de cor clara corresponde a austenita. Adaptado de SYMNIOTIS (1995).

Enfim, após alguns cálculos e experimentos, Symniots mostrou que a microestrutura duplex é, em si, um fator que contribui para o aumento da taxa de corrosão de materiais duplex independentemente de outros fenômenos, confirmando inclusive que as diferenças de composição química entre as fases  $\delta$  e  $\gamma$  resultam em diferentes comportamentos eletroquímicos. Isso levaria ao ataque preferencial, que pode ser agravado por aspectos microestruturais como a área de interfaces  $\delta - \gamma$ , o balanço  $\delta : \gamma$  e até mesmo diferenças de orientação cristalográfica.

Já em 1.998, Aldykiewicz e Isaacs utilizaram o mesmo meio que Symniots, ou seja,  $2 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl$  e  $2 M H_2SO_4 + 2 M HCl$ , e por meio da técnica de scanning vibrating probe realizaram um ensaio de polarização do aço inoxidável duplex T4465 com partição igual a 1:1. Varrendo-se no sentido catódico a partir de um potencial pertencente à região passiva, eles tentaram realizar o ensaio em meio  $2 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl$ , porém, houve grande dificuldade devido à evolução de hidrogênio.

Então os autores utilizaram o meio  $2 M H_2SO_4 + 2 M HCl$ , obtendo sucesso dessa vez e, apesar de ser um aço diferente do que Symniots utilizou em seus trabalhos, seus

resultados possuem comportamentos semelhantes. A figura 8 resume o trabalho de ALDYKIEWICZ JR et al. (1998):

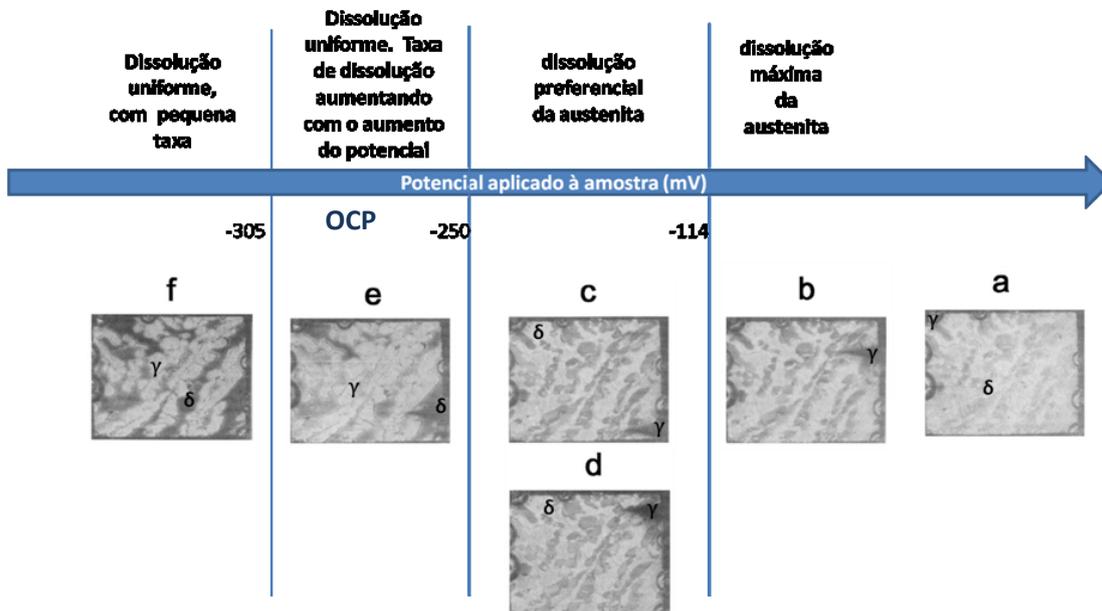


Figura 8. Esquema resumido da dissolução preferencial do T4465 com balanço 1:1 em meio  $2 M H_2SO_4 + 2 M HCl$ , utilizando a técnica Scanning Vibrating Probe, imagens obtidas por MEV. Cor escura representa a fase preferencialmente corroída. Adaptado de ALDYKIEWICZ JR et al. (1998).

No ano de 2.001, Femenia e colaboradores publicaram um trabalho no qual a liga 2205, em solução de  $4 M H_2SO_4 + 1 M HCl$ , apresentou dissolução seletiva, de forma que a dissolução dos grãos ferríticos começava em sobrepotenciais em torno de  $+50 mV$ , enquanto que a dos grãos austeníticos se dava a partir de um sobrepotencial de  $+150 mV$ . Foi relatado ainda que a taxa de dissolução da ferrita diminuía com a distância em interaustenítica (FEMENIA, et al., 2001). Isso poderia ser devido a um efeito galvânico entre as duas fases, como proposto por ou devido a um empobrecimento de elementos de liga como  $Cr$ ,  $Mo$  e  $N$  na região dos contornos de grão, ou pela combinação das duas causas (ASSIS, 2011).

Em 2.002, Yang X. F. e Castle J. E. verificaram que quando aços inoxidáveis duplex foram imersos em  $10 \% HCl$ , as duas fases dos aços inoxidáveis duplex apresentaram

diferentes taxas de corrosão, a fase  $\delta$  se dissolveu mais rapidamente do que a fase  $\gamma$ , o que não é novidade em relação aos outros trabalhos citados anteriormente (YANG, et al., 2002).

I-Husang Lo et al., em 2006, relataram o comportamento de dissolução seletiva de uma liga 2205, com balanço 53 : 47, em meios  $H_2SO_4 - HCl$ . Eles reportam que há dois picos distinguíveis na região de transição ativo-passivo da curva de polarização em meio  $2 M H_2SO_4 - 0,5 M HCl$ , um a  $-255 mV$  (associado à  $\gamma$ ) e outro a  $-320 mV$  (associado à  $\delta$ ).

Com isso, eles aplicaram, por 3 h, o potencial correspondente a esses respectivos picos, fazendo em seguida uma análise da microestrutura por meio de MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura). A figura 9 resume os resultados de LO, et al. (2006).

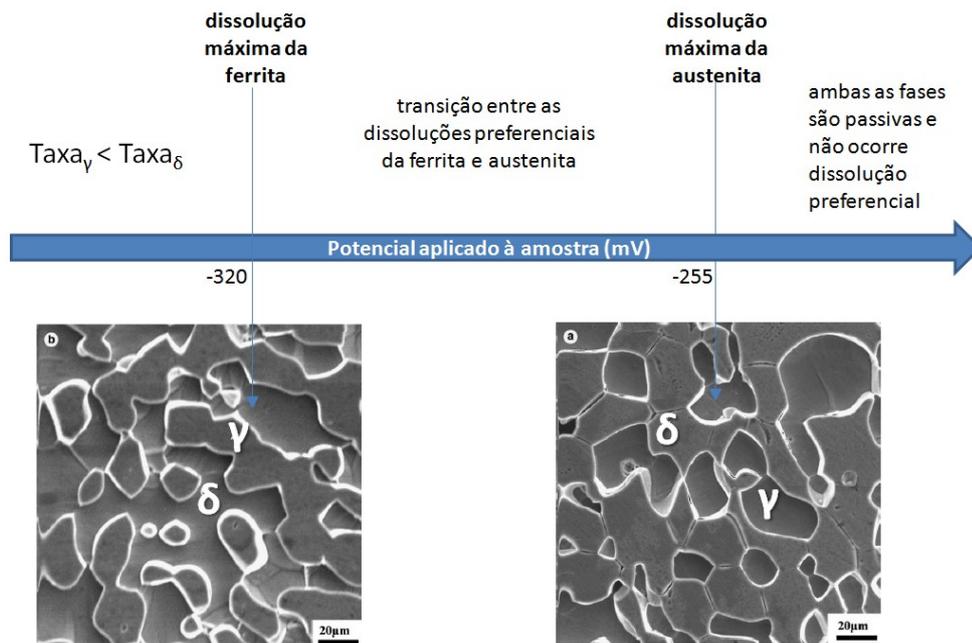


Figura 9. Esquema resumido da dissolução preferencial da liga 2205 com balanço 53 : 47 em meio  $2 M H_2SO_4 + 0,5 M HCl$ , imagens obtidas por MEV. Adaptado de (LO, et al., 2006).

I-Husang Lo et al., após realizaram procedimentos similares a este, porém com outras combinações de  $H_2SO_4 - HCl$ , concluíram que a dissolução seletiva da ferrita ou da austenita em potenciais da região de transição ativo-passivo dependia fortemente da

composição do meio. Eles reportaram que a dissolução preferencial da austenita poderia ser promovida pelo aumento da concentração de  $HCl$  em uma solução de  $H_2SO_4$ , enquanto que a dissolução de ferrita poderia ser ampliada pela adição de  $H_2SO_4$  em uma solução de  $HCl$  (LO, et al., 2006).

Para finalizar nossa discussão, citaremos Tsau e Chen, que em 2007 realizaram um estudo de dissolução seletiva em um  $AID$  2205, com partição não relatada. Eles utilizaram medições de correntes galvânicas, numa solução  $2 M H_2SO_4 + 0,5 M HCl$ , na região de transição ativo-passivo, onde havia dois picos. Então eles repetiram o mesmo procedimento, porém em uma solução de  $HNO_3$ . Como resultado, verificaram que havia uma mudança de polaridade nos resultados obtidos. Ao final, eles concluíram que, em solução  $2 M H_2SO_4 + 0,5 M HCl$ , a austenita era catodo, ao passo que ela era anodo em soluções  $HNO_3$ . Sendo assim, esses resultados estariam de acordo com os trabalhos de todos os pesquisadores aqui citados, inclusive, com o de Sridhar e Kolts, que há exatos 20 anos, eles já tinham chegado a uma conclusão muito semelhante a esta (TSAU, et al., 2007).

Então, com os trabalhos aqui citados, além de outros, tais como MAGNABOSCO (2001) e SANTOS et al. (2007), conclui-se indubitavelmente que, a natureza do meio é de suma importância na incidência da fase do  $AID$  que sofre dissolução seletiva. Além do mais, pode haver mudança da fase que sofre a corrosão preferencial em função do balanço  $\delta:\gamma$ , da área interfacial entre  $\delta$  e  $\gamma$ , do tratamento térmico e do potencial aplicado.

## II.9. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

### II.9.1. Relação da $EIS$ com a perda de Massa.

Haja vista que a espectroscopia de impedância eletroquímica ( $EIS$ ) seja uma técnica cujos princípios fundamentais já porfiem há várias décadas, optou-se por fazer aqui apenas os

comentários considerados mais relevantes para este trabalho (CONWAY, et al., 2002) e (BARSOUKOV, et al., 2005). Focaremos no contexto histórico da aplicação das resistências de polarização e de transferência de carga.

Primeiramente se faz necessário definir a resistência do eletrólito,  $R_e$ , que é o limite da impedância experimental ( $\vec{Z}_{exp}$ ), quando a frequência tende para infinito, equação 10.

$$R_e = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \vec{Z}_{exp} \quad (10)$$

A resistência de polarização no potencial de corrosão é definida, de acordo com a equação 11 (MANSFELD, 2009):

$$R_p = \left( \frac{dE}{dI} \right)_{E_{corr}} \quad (11)$$

onde:  $E$  é o potencial elétrico e  $I$  é a corrente elétrica.

Stern e Geary, de maneira independente, desenvolveram uma equação (equação de Stern-Geary) que relacionava quantitativamente a inclinação  $R_p$  de uma curva de polarização (na vizinhança do  $E_{corr}$ ) com a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) conforme a equação 12 (MANSFELD, 2009):

$$R_p = \frac{b_a |b_c|}{2,303(b_a + |b_c|)} \cdot \frac{1}{i_{corr}} \quad (12)$$

onde:  $b_a$  e  $b_c$  são respectivamente as inclinações anódica e catódica de Tafel.

Duas décadas depois de EPELBOIN et al. (1972) designaram a resistência  $R_t$  como resistência de transferência de carga e constataram que as medidas de perda de massa guardavam uma melhor correlação com  $R_t$  do que com  $R_p$ . Foi mostrado que a equação de Stern-Geary somente seria aplicável para os casos particulares em que  $R_t = R_p$ , ou seja, sistemas com um único arco capacitivo.

Pode-se definir  $R_p$  como o limite da impedância experimental quando a frequência tende para zero, descontando-se a resistência do eletrólito, equação 13.

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} \vec{Z}_{exp} \quad (13)$$

Já  $R_t$  seria o limite da impedância faradaica quando a frequência tende para infinito, descontando-se a resistência do eletrólito, equação 14. Essa resistência está relacionada necessariamente com a constante de tempo de relaxação da dupla camada elétrica.

$$R_t = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \vec{Z}_{faradaica} \quad (14)$$

A figura 10 apresenta um esquema para serem obtidos os valores de  $R_e$ ,  $R_t$  e  $R_p$  a partir de um diagrama de Nyquist com dois arcos capacitivos.

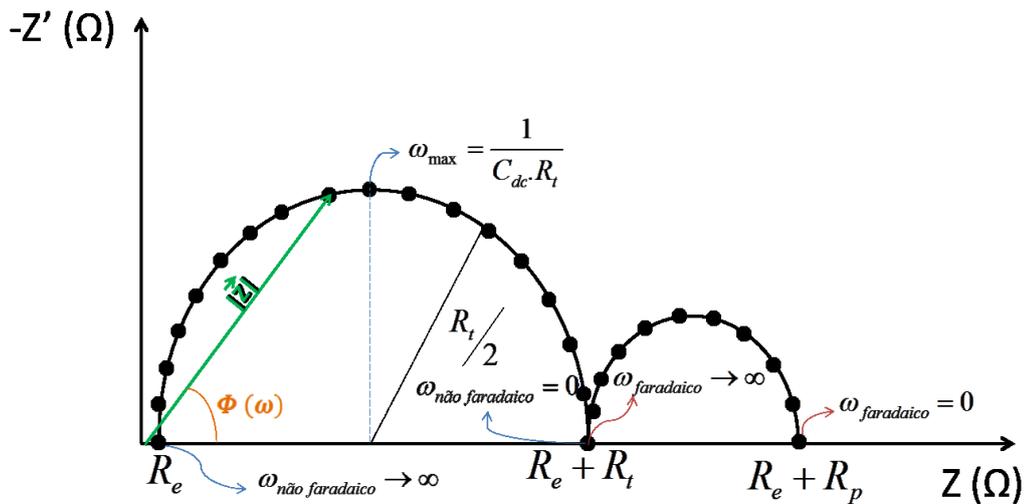


Figura 10. Esquema de obtenção de  $R_e$ ,  $R_t$ ,  $R_p$ ,  $\Phi(\omega)$ ,  $|\vec{Z}|$  e  $C_{dc}$  por meio de um diagrama de Nyquist que apresenta apenas dois arcos capacitivos. Fonte: o autor.

onde:

cada medida de impedância é representada pelo vetor de impedância  $\vec{Z}$ , composto por suas componentes imaginária ( $-Z'$ ) e real ( $Z$ );

$\omega_{n\tilde{a}o\ faradaico}$  é a frequência angular relativa a fenômenos não faradaicos;

$\omega_{faradaico}$  é a frequência angular relativa a fenômenos faradaicos;

$\omega_{max}$  é a frequência angular relativa ao topo da semicircunferência;

$\Phi(\omega)$  é o ângulo de fase; e

$|\vec{Z}|$  é o módulo da impedância.

**MATTOS (1982)** reporta que, dependendo dos tipos de processos anódicos e catódicos que ocorram num determinado sistema eletroquímico,  $i_{corr}$  possuirá uma correlação de menor complexidade com ou  $R_t$  ou com  $R_p$ . Pode haver até mesmo casos em que a obtenção de uma correlação matemática com a perda de massa possa não se fazer nem com  $R_t$  nem com  $R_p$ , mas sim com o ângulo de fase (**MATTOS, et al., 2001**). E para finalizar, ressalta-se que é possível haver casos em que tanto  $R_t$  quanto  $R_p$  possam ser correlacionados diretamente com a perda de massa (**D.S. CARVALHO, 2005**).

Portanto é necessária muita cautela ao tentar concluir, por exemplo, que um aumento de  $R_t$  ou  $R_p$ , implicaria necessariamente numa correspondente diminuição da perda de massa.

### II.9.2. Utilização de transformações de Kramers-Kronig na *EIS*

Estamos em uma época de instrumentação computadorizada, a *EIS* e outras de técnica são muitas vezes apresentadas com quatro ou mais dígitos de precisão. Porém, mesmo experimentos cuidadosamente realizados nesses equipamentos podem estar sujeitos a erros sistemáticos.

O sistema em teste pode ser intrinsecamente não linear, pode haver oscilações periódicas à deriva com o tempo, ou até mesmo outros efeitos extraordinários. Os resultados de tais perturbações podem não ser óbvios para o experimentador, mesmo quando as formas da onda de entrada e de saída são monitoradas de perto por um osciloscópio.

Portanto, é desejável que possíveis erros sistemáticos sejam rastreados rotineiramente nas medidas de *EIS*. Segundo **BARSOUKOV et al. (2005)**, dois métodos de

triagem tem seu uso recomendado, que são as relações de Kramers-Kronig (*KK*) e a função de coerência. Nesta tese, utilizaram-se as relações de *KK*.

Estas relações foram estudadas independentemente por Kronig e por Kramers, sendo desenvolvidas a partir das relações constitutivas associadas com as equações de Maxwell para a descrição de um campo eletromagnético no interior de um material (**KRONIG, 1926**). Hoje em dia, elas são propriedades matemáticas muitas vezes utilizadas para se relacionar as partes real e imaginária de uma função de transferência complexa como a impedância eletroquímica. Assim, para aplicação em sistemas eletroquímicos, há cinco relações de *KK* de nosso interesse, que são resolvidas diretamente pela integração das seguintes integrais que constituem o teste *KK*.

$$Z(\omega) - Z(\infty) = \left(\frac{2}{\pi}\right) \cdot \int_0^{\infty} \frac{x \cdot Z'(x) - \omega \cdot Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (15)$$

$$Z(\omega) - Z(0) = \left(\frac{2}{\pi}\right) \cdot \int_0^{\infty} \left[ \left(\frac{\infty}{x}\right) Z'(x) - Z'(\omega) \right] \cdot \frac{1}{x^2 - \omega^2} dx \quad (16)$$

$$Z'(\omega) = -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{Z(x) - Z(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (17)$$

$$\Phi(\omega) = \left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{\log |\vec{Z}(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \quad (18)$$

$$R_p = \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{Z'(x)}{x} dx \quad (19)$$

Portanto, verifica-se por meio destas que, por exemplo,  $Z$  pode ser calculado a partir de  $Z'$  e vice-versa, o ângulo de fase  $\Phi(\omega)$  pode ser calculado a partir de  $|\vec{Z}|$ , e  $R_p$  pode ser

extraído de  $Z'$ . Dessa forma, é possível ter-se conhecimento do erro relativo atingido na obtenção de um ponto do diagrama de impedância, por meio do teste  $KK$ .

O objetivo deste trabalho, entretanto, não está em explicar como esse teste  $KK$  se aplica para validar os dados de impedância. O que deve ser destacado aqui é que, do ponto de vista experimental, para que os dados de medidas de impedância eletroquímica tenham validade, necessariamente três condições devem ser respeitadas, que são a estabilidade, a linearidade e a causalidade. Contudo, deve-se atentar para o fato de que a satisfação do teste  $KK$  é uma condição necessária, mas não suficiente para satisfazer os requisitos acima mencionados (URQUIDI-MACDONALD, et al., 1990) e (ORAZEM, et al., 2008).

Sendo assim, esse teste é valiosíssimo, principalmente por permitir a localização de uma possível fonte ou de erro. Contudo, há também outros requisitos que podem complementá-lo, tais como a construção de curvas de Lissajous, bem como a análise dos próprios resultados de impedância por um pesquisador com vasta experiência em  $EIS$ .

## II.10. REPRESENTAÇÃO DE UMA INTERFACE ELETROQUÍMICA

Corriqueiramente, os resultados de medidas de impedância eletroquímica têm sido interpretados em termos de circuitos elétricos equivalentes ( $CEE$ ), compreendendo elementos como resistência, capacitância, indutância e  $CPE$ . No entanto, deve ser ressaltar que os  $CEEs$  não são modelos físicos (nem mesmo quando há um bom ajuste entre o modelo de  $CEE$  e os dados experimentais), mas são simplesmente análogos que podem (ou não) imitar a resposta da impedância de um sistema num intervalo de frequências. Se o objetivo do estudo é a obtenção de informações acerca de mecanismos, os  $CEEs$  pouco acrescentam na compreensão de processos físico-químicos interfaciais e, portanto, eles devem ser usados com grande cautela. Entretanto, sendo utilizada de maneira eficiente, a  $EIS$  se torna uma técnica capaz de

fornecer importantes informações teóricas sobre a interface reacional (**BAGOTSKY, 2006**) e (**ORAZEM, et al., 2008**).

Sabe-se que a impedância capacitiva ( $\vec{Z}_{capacitiva}$ ) é função apenas de sua capacitância e da frequência da corrente alternada a qual o capacitor é submetido, sendo dada pela equação 20 (**NUSSENZVEIG, 1997**) e (**HALLIDAY, et al., 2009**):

$$\vec{Z}_{capacitiva} = \frac{1}{C \cdot \omega \cdot j} \quad (20)$$

onde  $j$  representa o eixo dos números imaginários.

Por meio de uma varredura de frequências em relação à equação 18 num diagrama de Nyquist (como o da figura 10), facilmente se obtém o ângulo de fase de  $-90^\circ$  característico de um sistema puramente capacitivo, independentemente da faixa de frequência escolhida (**NUSSENZVEIG, 1997**) e (**HALLIDAY, et al., 2009**). Com base nessas características, daremos então continuidade ao que já se iniciou no item II.6.2, ao tratar-se a respeito do *CPE*.

O grande marco dos modelos empíricos do *CPE* surgiu por meio do trabalho de **COLE e COLE (1941)**, quando eles alteraram a teoria da dispersão de Debye, baseados no fato que, em muitos sólidos e líquidos, a constante dielétrica dependia da frequência. Então propuseram uma constante dielétrica com uma parte real e outra imaginária, chegando à seguinte equação empírica (**COLE, et al., 1941**):

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_e - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (21)$$

onde:

$\varepsilon^*$  é a constante dielétrica complexa,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica em frequência infinita,  $\varepsilon_e$  é a constante dielétrica estática,  $\omega$  é frequência angular,  $\tau_0$  é a constante de tempo geral,  $\alpha$  é um parâmetro que varia entre 0 e 1 (descrevendo a extensão da propriedade de distribuição do material), figura 11.

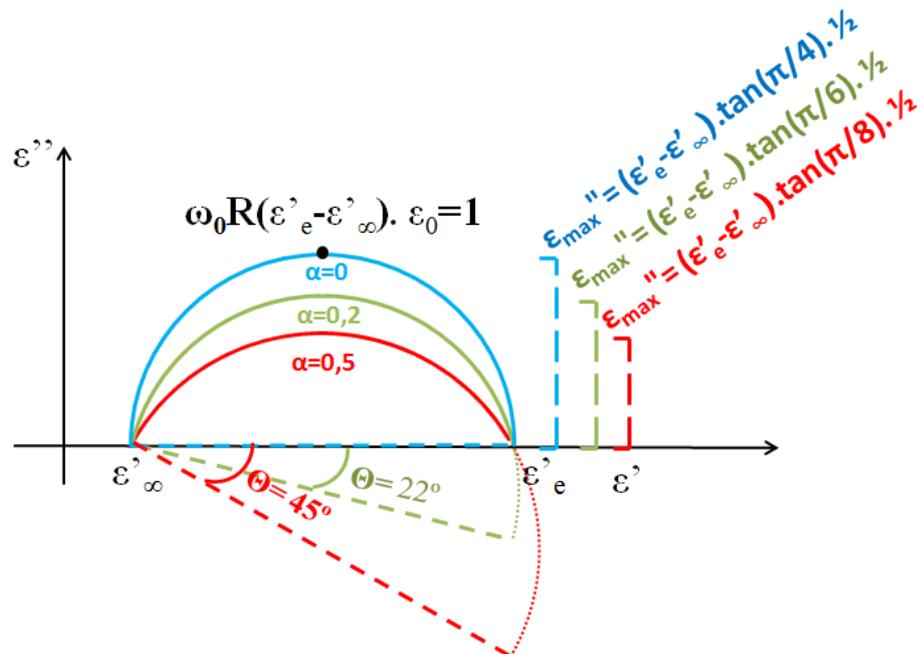


Figura 11. Constante dielétrica complexa em função da frequência, obtida pela equação 12. Adaptado de **COLE e COLE (1941)**.

Então, após Cole e Cole, surgiram muitos outros, com as mais diversas propostas, para correlacionar uma distribuição de constantes de tempo (**BAGOTSKY, 2006**) e (**ORAZEM, et al., 2008**).

A teoria do *CPE* ganhou força pelo fato de que em muitas vezes ela apresenta um ajuste mais preciso que o tradicional sistema capacitivo. Isso poderia ocorrer em função da presença heterogeneidades, tais como distribuição de massa não homogênea, porosidade do eletrodo, distribuição de potencial sobre o eletrodo e etc. Contudo, de acordo com **ORAZEM et al. (2008)**, tal fato não implicaria necessariamente que aquele modelo do *CPE* tivesse alguma correlação física com o processo que governe o sistema.

Uma expressão típica do *CPE*, que é utilizada pela maioria dos softwares comerciais com aplicações em *EIS* é dada pela equação biparamétrica (20) (**ORAZEM, et al., 2008**) e (**BARSOUKOV, et al., 2005**).

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

onde:

$n$  é o expoente do  $CPE$  e está relacionado com o ângulo de fase do  $CPE$  ( $\phi_{CPE}$ ), tal que  $\phi_{CPE} = -n \cdot 90^\circ$ , esse expoente pode variar de 0 a 1 de acordo com a idealidade do sistema (ORAZEM, et al., 2008).

$Y_0$  é o valor ou coeficiente do  $CPE$ , de tal forma que, apenas quando  $n$  é igual a 1, ou seja, quando  $\phi_{CPE} = -90^\circ$ , sua unidade é igual a da capacitância.

Haja vista que quando  $n = 1$  o sistema é ideal, conseqüentemente o ajuste da semicircunferência por um  $CPE$  não se faria necessário, sendo que esse seria justamente o único caso em que o  $CPE$  poderia representar uma interface eletroquímica. É por esse motivo que ZOLTOWSKI (1998) critica severamente a tentativa de se representar a interface por  $Y_0$ . Ele inclusive ressalta que do ponto de vista físico, a teoria do  $CPE$  não acrescentou em nada.

Contudo, há uma proposta utilizada por alguns pesquisadores, a qual é sugerida por ORAZEM et al. (2008), que seria a utilização da denominada capacitância efetiva ( $C_{efetiva}$ ). Através dessa proposta, haveria uma vantagem prática na obtenção do ajuste da semicircunferência, por meio do  $CPE$ , que no caso de um  $CEE$  semelhante ao apresentado na figura 12, pode-se aplicar a equação 21 (MANSFELD, 2001):

$$C_{efetiva} = \sqrt[n]{\frac{Y_0}{R^{n-1}}} \quad (21)$$

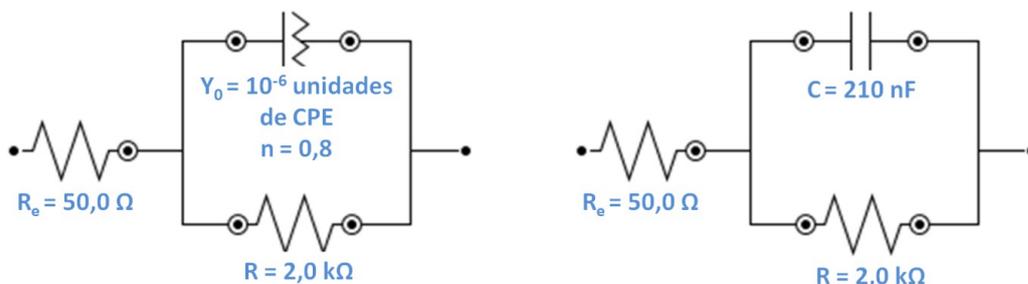


Figura 12.  $CEE$  de um sistema com comportamento capacitivo não ideal (à esquerda), possuindo  $Y_0 = 10^{-6}$  unidades de  $CPE$ ,  $n = 0,8$  e  $R = 2,0 \text{ k}\Omega$  cuja interface é representada por sua capacitância efetiva igual  $0,21 \mu\text{F}$  (à direita), obtida pela equação 21. Fonte: o autor.

### III. MATERIAIS E MÉTODOS

#### III.1. MATERIAL E PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

O material utilizado foi obtido a partir de corte transversal de um tubo do aço inoxidável superduplex *UNS S32750*, concedido pela Sandvik ® (figura 13). A composição química deste material é apresentada na tabela 3, onde é comparada a composição química do duplex utilizado neste trabalho com o padrão **Euro Inox (2011)**.

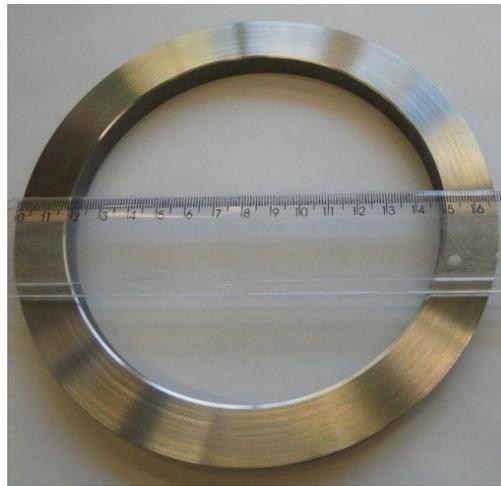


Figura 13. Tubo de *UNS S32750*, em corte transversal para confecção das amostras.

Tabela 3. Composição química percentual do aço superduplex em estudo.

<i>UNS S32750</i> ou <i>SAF 2507</i>		<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P max</i>	<i>S</i>	<i>N</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>
Fabricante	Euro-Inox	≤0,03	≤1,0	≤2,0	0,035	≤0,015	0,24 a 0,35	24,00 a 26,00	3,00 - 4,50	6,00 - 8,00	-
	SANDVIK Corrida 519644	0,015	0,32	0,46	0,019	0,0007	0,28	25,6	3,88	6,51	0,12

A partir daquela secção, cortaram-se pequenos pedaços com Isomet, para preparação de amostras planas para os ensaios eletroquímicos e outras para os ensaios de perda de massa

(ver figura 16 e figura 19). Então, após serem obtidos a frio diversos lingotes para os respectivos fins, eles foram separados em três diferentes grupos para tratamentos térmicos de solubilização nas temperaturas de 1.120 °C, 1.220 °C e 1.300 °C durante 1 hora em forno elétrico (figura 14). Ao término de 1 hora, as amostras foram temperadas rapidamente em água, obtendo-se as seguintes proporções  $\delta : \gamma$ , apresentadas na tabela 4.



Figura 14. Forno elétrico utilizado nos tratamentos térmicos das amostras.

Tabela 4. Proporção  $\delta : \gamma$  em função da temperatura de solubilização. Adaptada de **MIRANDA (2011)**.

Temperatura de solubilização (°C)	Fração de $\delta$	Fração de $\gamma$	Proporção $\delta : \gamma$
1.120	0,56	0,44	1,3 : 1
1.220	0,61	0,39	1,6 : 1
1.300	0,65	0,35	1,9 : 1

Na confecção dos eletrodos de trabalho para os ensaios eletroquímicos, essas amostras foram embutidas por meio de uma resina, de tal forma que apenas uma das faces planas (em torno de  $1\text{ cm}^2$ ) ficasse exposta ao eletrólito durante os ensaios. O contato elétrico com o eletrodo foi feito por um fio de liga *Cr – Ni* soldado na amostra, ver figura 16.

Já os eletrodos para os ensaios de perda de massa apresentavam uma área total em torno  $10\text{ cm}^2$ , com um pequeno orifício para passagem de um fio de nylon ® a fim de se sustentar a amostra pendurada na solução, figura 19.

### III.2. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

As soluções de estudo foram diversas, mas podem ser resumidas em dois grandes grupos:

#### 1. Combinações de soluções $H_2SO_4$ e $HCl$ , de diversas concentrações:

- 3 M HCl                      • 1 M  $H_2SO_4$                       • 1,5 M HCl + 0,5 M  $H_2SO_4$
- 2 M HCl                      • 3 M HCl + 3 M  $H_2SO_4$                       • 1 M HCl
- 1 M HCl                      • 3 M HCl + 1 M  $H_2SO_4$                       • 1 M HCl + 1 M  $H_2SO_4$
- 1 M  $H_2SO_4$                       • 1,5 M HCl + 1,5 M  $H_2SO_4$

A preparação dessas soluções é explicada a seguir.

A solução 1 M *HCl* foi preparada utilizando-se um volume de 83 ml de *HCl* (*P.A*) por litro de solução, enquanto que a solução de 1 M  $H_2SO_4$  necessitou de 54 ml de  $H_2SO_4$  (*P.A*) para cada litro de solução. Obviamente, a solução 3 M *HCl* precisou de 249 ml de *HCl* (*P.A*), enquanto que a solução 3 M  $H_2SO_4$  utilizou 162 ml de  $H_2SO_4$  (*P.A*), a cada litro de solução.

Nos casos em que houve simultaneamente  $HCl$  e  $H_2SO_4$ , essas soluções foram preparadas misturando-se volumes iguais de duas soluções com dobradas concentrações. Assim, evidentemente, ao serem adicionadas duas a duas, a concentração da solução final seria igual à metade de cada uma das soluções iniciais. Por exemplo, preparou-se 1.000 ml de solução 1,5 M  $HCl$  + 1,5 M  $H_2SO_4$  ao se adicionar 500 ml de  $HCl$  (3 M) em 500 ml de  $H_2SO_4$  (3 M).

O propósito destas soluções contendo uma mistura de  $HCl$  e  $H_2SO_4$  foi de promover, num mesmo  $pH$ , uma comparação acerca da influência do íon  $Cl^-$  em relação ao íon  $SO_4^{2-}$ . Isso pôde ser realizado com base no fato de o ácido sulfúrico ser um forte ácido de Brønsted que se dissocia segundo as reações 29 e 30. Sendo assim, em  $pH$ s extremamente baixos, ele é um monoácido, assim como o  $HCl$  o é.



Em síntese, por meio de combinações de soluções  $H_2SO_4$  e  $HCl$ , foi possível preparar soluções com um mesmo  $pH$ s, mas com diferentes teores de íon  $Cl^-$ .

## 2. Combinações de soluções 3 M $NaCl$ e 3 M $HCl$ (v/v):

- 6,0 %  $HCl$  (3 M) + 94,0 %  $NaCl$  (3 M)
- 7,0 %  $HCl$  (3 M) + 93,0 %  $NaCl$  (3 M)
- 8,0 %  $HCl$  (3 M) + 92,0 %  $NaCl$  (3 M)
- 14,0 %  $HCl$  (3 M) + 86,0 %  $NaCl$  (3 M)
- 20,0 %  $HCl$  (3 M) + 80,0 %  $NaCl$  (3 M)
- 100,0 %  $HCl$  (3 M) + 0,0 %  $NaCl$  (3 M)

A solução de  $\text{NaCl}$  (3 M) foi preparada homogeneizando-se 175,32 g de  $\text{NaCl}$  (P. A.) a cada litro de solução.

Então, para cada 30 ml de solução  $\text{HCl}$  (3 M) foram adicionados 470 ml de  $\text{NaCl}$  (3 M), ou seja, 30 ml de solução  $\text{HCl}$  (3 M) a cada 500 ml de solução  $\text{HCl}$  (3 M) –  $\text{NaCl}$  (3 M), constituindo-se então a solução 6,0 %  $\text{HCl}$  (3 M) + 94,0 %  $\text{NaCl}$  (3 M). Analogamente, para a constituição das outras cinco combinações listadas neste item, utilizaram-se, respectivamente, 35, 40, 70, 100 e 500 ml de solução  $\text{HCl}$  (3 M) a cada 500 ml de solução  $\text{HCl}$ (3M) –  $\text{NaCl}$  (3 M).

Notoriamente, essas soluções possuíam a mesma concentração de cloreto (3 M), porém logravam diferentes valores de  $\text{pH}$ , de acordo com a figura 15.

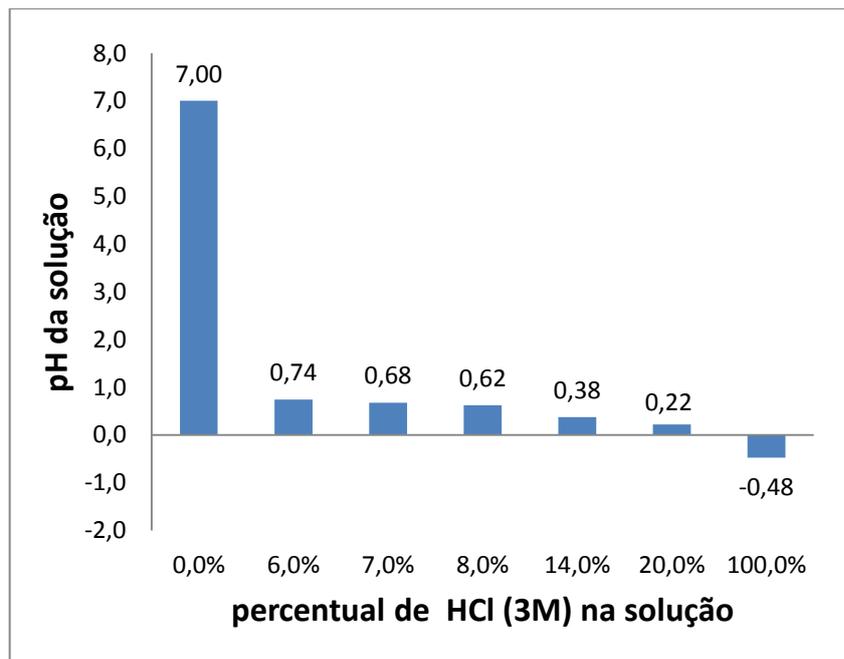


Figura 15. Variação do  $\text{pH}$  teórico com aumento percentual volumétrico de  $\text{HCl}$  (3 M) em uma solução  $\text{NaCl}$  (3 M) –  $\text{HCl}$  (3 M) .

### III.3. CÉLULA ELETROQUÍMICA

A célula eletroquímica foi a clássica de três eletrodos (ver figura 17), com cada componente discriminado a seguir.

### III.3.1. Eletrodo de trabalho

Como eletrodo de trabalho, utilizou-se tanto o eletrodo de disco rotatório (*EDR*), quanto o eletrodo fixo, figura 16.

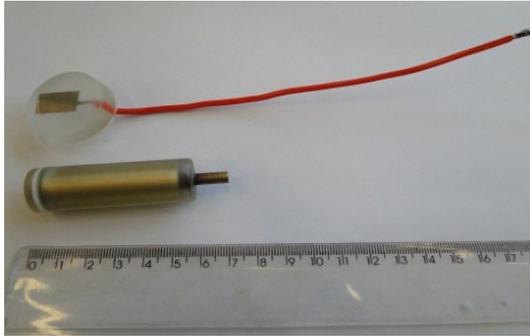


Figura 16. Amostras confeccionadas. À esquerda está o *EDR* e o eletrodo fixo, enquanto que à direita está o *EDR* com uma visualização de sua superfície metálica.

### III.3.2. Eletrólito

Combinações de soluções  $H_2SO_4$  e  $HCl$  de diversas concentrações;

Combinações volumétricas de soluções 3 M  $NaCl$  e 3 M  $HCl$ .

### III.3.3. Eletrodo de Referência

Quanto aos eletrodos de referência, sabe-se que o eletrodo de calomelano 0,1 M apresenta um coeficiente de temperatura significativamente menor que o eletrodo de calomelano saturado (tabela 5).

Tabela 5. Influência da temperatura nos eletrodos de calomelano. Adaptada do (SKOOG, 2002).

Temperatura °C	Potencial de Eletrodo (V) vs. EPH		
	Calomelano 0,1 M	Calomelano 3,5 M	Calomelano Saturado
15	0,3362	0,254	0,2511
20	0,3359	0,252	0,2479
25	0,3356	0,250	0,2444
30	0,3351	0,248	0,2411
35	0,3354	0,246	0,2355

Entretanto, controlar sua concentração em 0,1 M é extremamente mais complicado que garantir sua saturação. Sendo assim, nas soluções em que havia presente o íon  $Cl^-$ , optou-se por se utilizar o eletrodo de calomelano saturado (ECS)  $[Hg|Hg_2Cl_2(sat.), KCl(sat.)]$ . Com o auxílio de um ambiente climatizado, cuja temperatura variou durante todos os ensaios realizados de 20 a 25 °C, o potencial do eletrodo de referência limitou-se de 0,2479 a 0,2444 V, tendo-se, portanto, um desvio total consideravelmente baixo, de aproximadamente 3,5 mV.

A fim de que o meio não fosse contaminado por íons  $Cl^-$ , nas soluções contendo não o ânion  $Cl^-$ , mas sim o  $SO_4^-$ , utilizou-se o eletrodo de sulfato mercurioso saturado (ESMS)  $[Hg|Hg_2SO_4, K_2SO_4(sat.)]$ , cujo potencial a 25 °C é de 0,614 V em relação ao EPH (PLIETH, W., 2008) e (BAGOTSKY, 2006).

Para fechar-se o circuito elétrico nos ensaios eletroquímicos, utilizou-se platina com grande área superficial como contra eletrodo. A figura 17 ilustra uma célula utilizada.

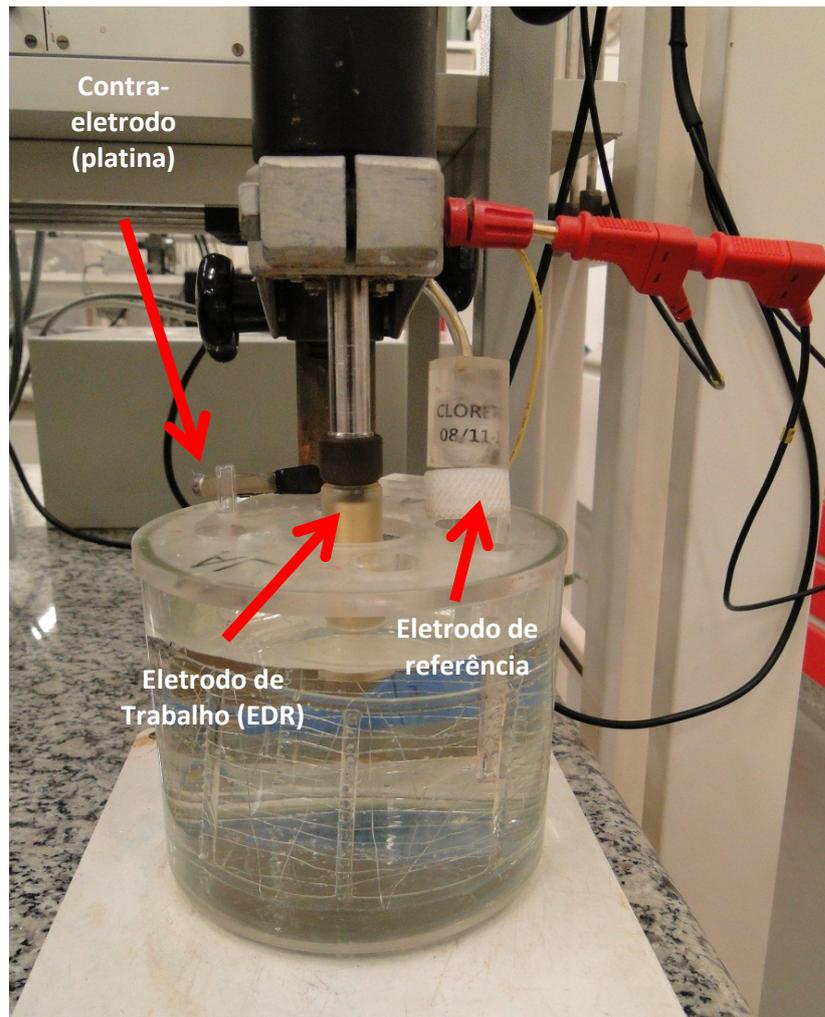


Figura 17. Célula eletroquímica.

#### III.4. APARATO EXPERIMENTAL

Os ensaios eletroquímicos foram todos realizados no *Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem – LNDC – COPPE/UFRJ*. Nos ensaios eletroquímicos utilizaram-se potenciostatos Autolab® (acoplados de fábrica com seus respectivos analisadores de função de transferência), modelos PG30, PG100 e PG302N. Esses equipamentos trabalharam em conjunto com o software NOVA®, versão 1.8, instalado em um microcomputador com processador core I3, sendo que, em alguns casos, utilizaram-se os softwares GPES e FRA. Todos esses referidos softwares são fabricados pela Autolab®.

Para microscopia, utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (*MEV*) de 30 *kV*, com capacidade de baixo vácuo (*ZEISS® MA-25*), além do Microscópio Óptico. Já na análise de rugosidade obtida pela técnica de *OSP*, utilizou-se o sistema de composto pela unidade de controle *SCV370* e um cabeçote de leitura acoplado a um microcomputador.

### III.5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL UTILIZADA

Foram realizados, basicamente quatro ensaios diferentes: polarizações potenciodinâmica, medida de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e perda de massa.

Estudaram-se as influências do íon  $Cl^-$ , por meio das soluções com diferentes combinações de  $H_2SO_4$  e  $HCl$ , utilizando-se a técnica de polarização.

A influência do transporte de massa da amostra *UNS S32750* em meio *HCl* foi analisada utilizando-se tanto a técnica de polarização potenciodinâmica quanto a técnica de impedância eletroquímica.

A influência do *pH* foi analisada por meio das soluções com combinações volumétricas de 3 *M NaCl* e 3 *M HCl*, visto que o *pH* de cada uma delas possuía a mesma concentração de íons  $Cl^-$  (3*M*), mas diferentes *pHs*. Desse modo, foram conduzidos ensaios de impedância eletroquímica e de perda de massa, comparando-se entre si seus resultados correspondentes. E quando se julgou necessário, foi realizada a análise metalográfica das amostras.

#### III.5.1. Preparação da amostra

Para a preparação da superfície antes dos ensaios eletroquímicos e de perda de massa, as amostra foram lixadas até a lixa de granulometria 600, atingindo um perfil de rugosidade bem definido, figura 18.

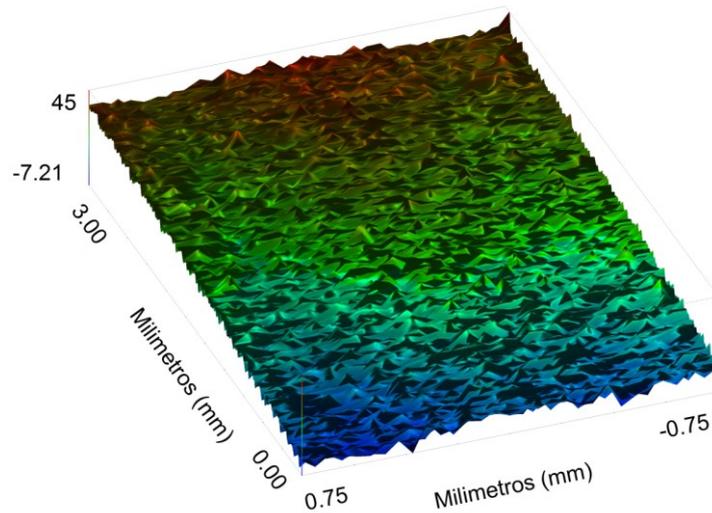


Figura 18. Análise de uma amostra de *UNS S32750* solubilizada a  $1.220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lixada até granulometria 600.

Essa figura foi obtida a partir de uma amostra para ensaio eletroquímico. Devido ao fato de a amostra ser embutida numa resina, obteve-se dificuldade em se eliminar a inclinação em relação à leitura do equipamento SCM370. Portanto, a parte avermelhada na figura é aquela que ficou mais próxima do laser e a azul a mais afastada.

### III.5.2. Ensaio de Polarização

Para os ensaios de polarização, utilizou-se a menor taxa de velocidade de varredura recomendada pela **ISO 12732 (2006)** -  $0,56\text{ mV/s}$  - como referência para a velocidade de varredura que certamente ainda é potenciodinâmica. Por meio das curvas obtidas, analisou-se a influência do transporte de massa e o efeito do íon  $\text{Cl}^-$ .

### III.5.3. Ensaios de impedância eletroquímica

Nestes ensaios, foi avaliada a influência do  $pH$  do meio em amostras de *UNS S32750* solubilizadas nas três diferentes temperaturas de solubilização, bem como na amostra como recebida. Ao final dos ensaios mediram-se os valores de “ $R_t$ ” (ou melhor,  $R_1$ , de acordo com o que será explicado no item V.3.1.) e  $R_p$ . O objetivo foi de se comparar essas resistências com os correspondentes valores obtidos nos ensaios de perda de massa. Para isso, os ensaios de impedância foram estabelecidos por 1 ciclo de 4 ensaios sucessivos, sem que as amostras fossem removidas da solução para tratamento de superfície ao término de cada um dos ensaios, conforme detalhado no parágrafo seguinte.

Antes de cada um dos quatro ensaios correspondentes a um ciclo de ensaios de impedância, aguardou-se o sistema atingir o estado estacionário medindo-se o *OCP* em relação ao tempo. Dessa forma, foram necessários 15.000 segundos para o início do primeiro ensaio de impedância, o que significa 4 horas e 10 minutos. O tempo estimado para um dos ensaios de impedância foi em torno de 35 minutos. Para serem obtidas as medidas do primeiro ensaio de impedância, foram necessários, portanto, um tempo total de aproximadamente 4 horas e 45 minutos. Trataremos o tempo nesta tese por meio de números inteiros de horas, que neste caso são 5 *h*.

Ao término deste ensaio, a amostra permaneceu imersa em solução por 1 *h* com a célula desligada. Em seguida, acompanhou-se seu *OCP* por 2.000 segundos, obtendo-se sucessivamente o segundo ensaio de impedância. As mesmas etapas foram seguidas com a finalidade de se obter o terceiro e quarto ensaios, porém ambos possuíram tempos de imersão de 83.000 segundos, além de um tempo de acompanhamento do *OCP* de 2.000 segundos. Dessa forma, a duração (em número de horas) que cada um dos quatro ensaios, pertencentes a um ciclo levou foi de  $t_1 = 5 h$ ,  $t_2 = 7 h$ ,  $t_3 = 31 h$  e  $t_4 = 55 h$ , conforme a tabela 6.

Tabela 6. Tempo total programado para finalização de cada ensaio de um ciclo de impedância.

Ensaio	Imersão (s)	Tempo de OCP (s)	Tempo aproximado de EIS (min)	Tempo total aproximado de ensaio (h)
1º	-	15.000	35	5
2º	3.600	2.000	35	7
3º	83.000	2.000	35	31
4º	83.000	2.000	35	55

Foram obtidos diagramas de Nyquist e de Bode por meio de uma varredura de frequências com um total de 50 pontos distribuídos logaritmicamente iniciando por 40 *kHz* e finalizando em 4 *mHz*. A amplitude da senóide foi de 10 *mV (rms)* e o tempo de integração foi de 0,2 s, com execução mínima de 1 ciclo senoidal.

Com a preocupação de se evitar perturbações externas que poderiam interferir no sistema, utilizou-se a gaiola de Faraday nesses ensaios. Além disso, criou-se uma rotina computacional através do software NOVA ® para se realizar testes de Krammers-Kronig, além de se obter curvas de Lissajous para cada valor de frequência varrida, não se hesitando em monitorar-se o potencial *AC* e a corrente *AC* no domínio de tempo. Sendo assim, os ensaios de impedância puderam ser validados. Cabe ressaltar que, de uma maneira geral, os ensaios de impedância realizados nesta tese apresentaram poucos resultados com erros sistemáticos detectados por esses recursos, sendo que suas duplicatas garantiram que há uma ótima reprodutibilidade desses ensaios.

Então, uma vez obtidos os respectivos diagramas de Nyquist, extrapolaram-se as semicircunferências correspondentes, por meio do software NOVA da Autolab ®, para obtenção de  $R_1$  e  $R_p$ . Todavia, nos casos em que havia um arco indutivo no final, fez-se uso do Microsoft Excel ®, para obtenção de  $R_p$ .

### III.5.4. Ensaio de perda de massa

Tiveram-se como referências as normas **ASTM G1 (1990)** e **ASTM G31 (1999)** para esses ensaios.

Inicialmente, imergiram-se, em um recipiente de 10 litros, três amostras por vez nas situações mais severas (maior tempo e menor *pH*) e seis nas menos severas, sendo que cada amostra possuía uma área em torno de  $10\text{ cm}^2$ . Foram então utilizadas relações em torno de  $330\text{ ml}$  de solução /  $\text{cm}^2$  de amostra (nos casos mais severos) e de  $170\text{ ml}$  de solução /  $\text{cm}^2$  (nos casos menos severos). Esses valores excedem por muito os valores mínimos de  $40\text{ ml} / \text{cm}^2$  ou  $20\text{ ml} / \text{cm}^2$  que são recomendados pela **ASTM G31 (1999)**, figura 19.

Desse modo, as amostras foram imersas em soluções de mesma composição ( $3\text{ M NaCl}$  e  $3\text{ M HCl}$  *v/v*), sob os mesmos tempos de ensaio ( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  e  $t_4$ ) e as mesmas condições que os correspondentes ensaios de impedância, para fins de comparação entre os respectivos resultados.

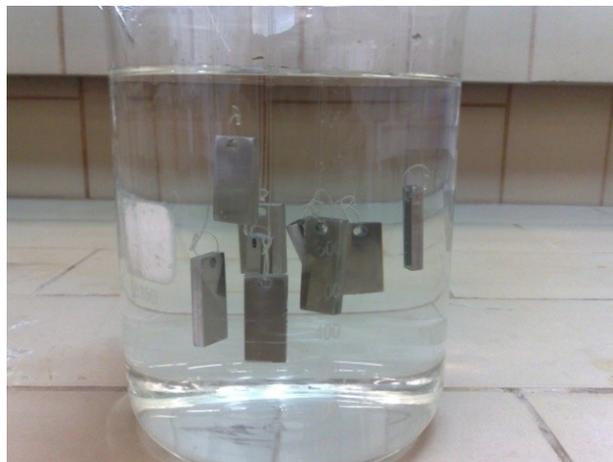


Figura 19. Fotografia ilustrativa do ensaio de perda de massa.

Após o tempo de imersão, as amostras foram retiradas e imersas por um intervalo de aproximadamente de 1 minuto na solução  $10\%$  (*v/v*)  $\text{HNO}_3$ , para proceder-se a limpeza do produto de corrosão sobre a superfície das mesmas, sendo que a temperatura desta solução foi

monitorada e controlada em torno de 60 °C com o auxílio de um termômetro e um banho com agitação.

Depois dessa imersão, as amostras foram enxaguadas com água destilada, para retirada dos referidos produtos de corrosão, secadas com acetona e expostas a um jato de ar frio. Ao serem completamente secas, elas foram pesadas numa balança com precisão de 0,0001 g.

Repetiu-se então o ciclo de retirada de produtos de corrosão, enxague, secagem e pesagem, quantas vezes fossem necessárias, respeitando-se o tempo máximo de 20 minutos para cada amostra (estabelecido na norma) ou interrompendo-se o ciclo quando já fosse atingido o patamar de peso constante.

Por fim, os dados de impedância foram correlacionados com a perda de massa e não com a taxa de corrosão. Portanto a recomendação proposta pela norma **ASTM G1 (1990)** em se utilizar, por exemplo, a equação 26 não foi seguida.

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{Q \cdot \Delta M}{A \cdot T \cdot D} \quad (26)$$

onde:

$Q = 104 \cdot D$  ( $g \cdot m^{-2} \cdot h$ ),  $\Delta M$  = perda de massa ( $g$ ),  $A$  = área ( $cm^2$ ),  $t$  = tempo ( $h$ ) e  $D$  = densidade da amostra ( $g \cdot cm^{-3}$ ).

Tal recomendação não seria nem mesmo adequada, visto que, de acordo com os resultados que são exibidos no item IV.5, a taxa de corrosão não é constante, portanto, a utilização de unidades, tais como *mm/ano* seria inapropriada.

Para se determinar a área de contato com uma boa precisão, o software computacional Image-Pro ® foi utilizado. Em vista disso, cada uma das amostras foi digitalizada, obtendo-se a área de cada uma das seis faces ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$ ,  $F$ ) do paralelepípedo (figura 20) e a área do orifício  $G$ , que é praticamente a mesma, tanto na face  $A$ , quanto na face  $B$ . Já a área interna do orifício ( $H$ ) foi determinada, levando-se em

consideração a distância entre as duas faces *A* e *B* (*h*) e o diâmetro do orifício (*d*), assim a área *H* é igual a  $\pi \cdot d \cdot h$ , sendo que a área total de cada amostra foi determinada pela seguinte equação:

$$\text{Área total} = A + B + C + D + E + F - 2 \cdot G + H \quad (27)$$

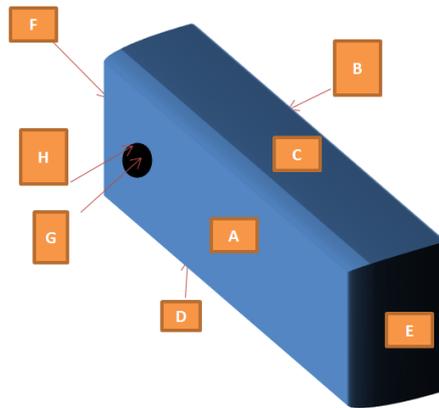


Figura 20. Obtenção das áreas das amostras para o ensaio de perda de massa. Fonte: o autor.

Cabe ressaltar que, por uma medida de precaução, essas áreas foram reavaliadas com o decorrer de alguns ensaios, em função da possibilidade de haver uma variação significativa, decorrente da preparação de superfície (lixamento) e dos próprios ensaios de perda de massa.

## IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### IV.1. INFLUÊNCIA DO TRANSPORTE DE MASSA

A fim de se verificar como o transporte de massa influencia na taxa de corrosão do duplex de estudo, utilizou-se um eletrodo de disco rotatório (*EDR*), cujo disco foi confeccionado por *UNS S32750* como recebido. Para tanto, imergiu-se a amostra em meio 100 % *HCl* (3 *M*), cujo *pH* teórico é de  $-0,48$ , sob a rotação de 1.600 *rpm*, realizando-se ensaios tanto de polarização anódica, quanto de impedância eletroquímica. Em seguida, para fins de comparação, foram repetidos os referidos ensaios, sob as mesmas condições, porém sem rotação.

A figura 21 apresenta uma comparação para do diagrama de impedância de um *EDR* de aço *UNS S32750* imerso em meio *HCl* (3*M*) com rotação de 1.600 *rpm* e sem rotação. Por meio desta figura, nota-se que não foi identificada uma mudança de comportamento deste sistema. Mas o que se verifica é que nos casos em que se aplicou rotação do *EDR*, os valores de resistência obtidos são ligeiramente menores que nos casos em que não houve rotação. Resultados análogos forma obtidos nas demais condições, constatando-se, portanto, que o transporte de massa não tem uma influencia significativa na taxa de corrosão do duplex em estudo imerso em meio *HCl* (3 *M*). Essa característica facilita bastante a compreensão do sistema, uma vez que, de acordo com **BARCIA et al. (1996)** é necessário um tratamento mais formal quando existe influência do transporte de massa.

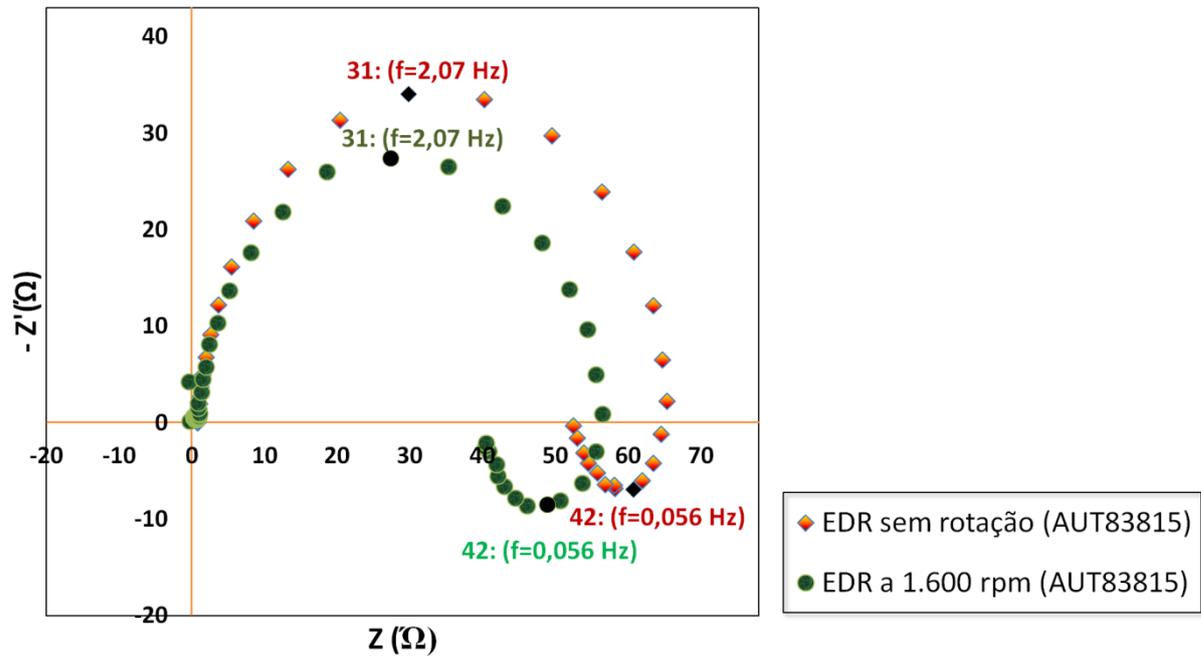


Figura 21. Comparação entre diagramas de impedância com e sem rotação do UNS S32750 como recebido, com uma área de  $0,6 \text{ cm}^2$ , imerso em meio  $\text{HCl}$  (3M), após OCP de 70 minutos.

#### IV.2. INFLUÊNCIA DO ÂNION $\text{Cl}^-$

Com a finalidade de ser identificado se o ânion  $\text{Cl}^-$  teria alguma influência específica conforme o que vem sendo reportado por diversos autores, foram comparadas curvas de polarização em meios contendo o ânion  $\text{Cl}^-$  e/ou o ânion  $\text{SO}_4^-$ , ambas sob mesmo  $\text{pH}$ . A figura 22 apresenta os resultados de polarização potenciodinâmica por meio da varredura anódica, a partir do potencial de corrosão, com uma taxa de varredura de  $0,56 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  aplicada na amostra de UNS S32750 solubilizada a  $1.300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Constata-se por meio dessa figura, ao se comparar as curvas obtidas para as soluções  $3\text{M HCl}$ ,  $3\text{M HCl} + 1\text{M H}_2\text{SO}_4$  e  $3\text{M HCl} + 3\text{M H}_2\text{SO}_4$ , ou seja, comparando-se meios com diferentes teores de  $\text{H}^+$ , porém com o mesmo teor de  $\text{Cl}^-$ , que o aumento do teor de  $\text{H}^+$ , influencia severamente no valor de densidade de corrente.

Contudo, analisando-se a solução  $1,5\text{ M HCl} + 0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$  e a solução  $1,0\text{ M HCl} + 1,0\text{ M H}_2\text{SO}_4$ , constata-se que ambas possuem praticamente o mesmo  $pH$ , visto que possuem  $[H^+] \cong 2\text{ M}$ , porém elas possuem diferentes teores de  $Cl^-$ . Pela figura 32, verifica-se que neste caso há uma diferença relativamente baixa entre suas respectivas densidades de corrente.

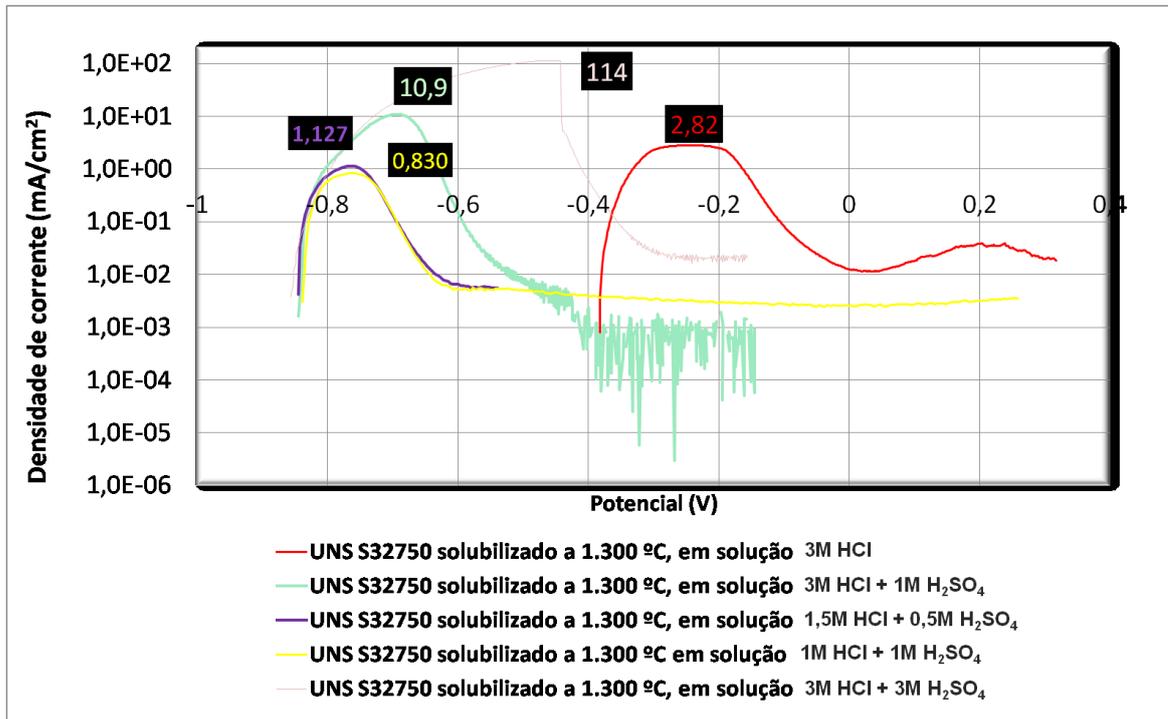


Figura 22. Comparação entre as Curvas de Polarização potenciodinâmica do UNS S32750 solubilizado a 1.300 °C, em diferentes meios ácidos, gráfico em escala semi-logarítmica.

A partir desta constatação, iremos estudar basicamente o efeito do  $pH$  na corrosão da liga analisada. Como já anunciado, isto foi realizado via ensaios de perda de massa e impedância eletroquímica.

### IV.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

#### IV.3.1. Determinação do *OCP* para os ensaios de impedância

Foram realizados ensaios de acompanhamento do potencial em relação ao tempo ( $E$  vs.  $t$ ) antes dos ensaios de impedância eletroquímica, com a finalidade de se determinar o tempo necessário para o sistema atingir seu estado estacionário. O primeiro ensaio  $E$  vs.  $t$  necessitou de 15.000 segundos, mas no 2º, 3º e 4º ensaios, apenas 2.000 segundos já foram suficientes, figura 23.

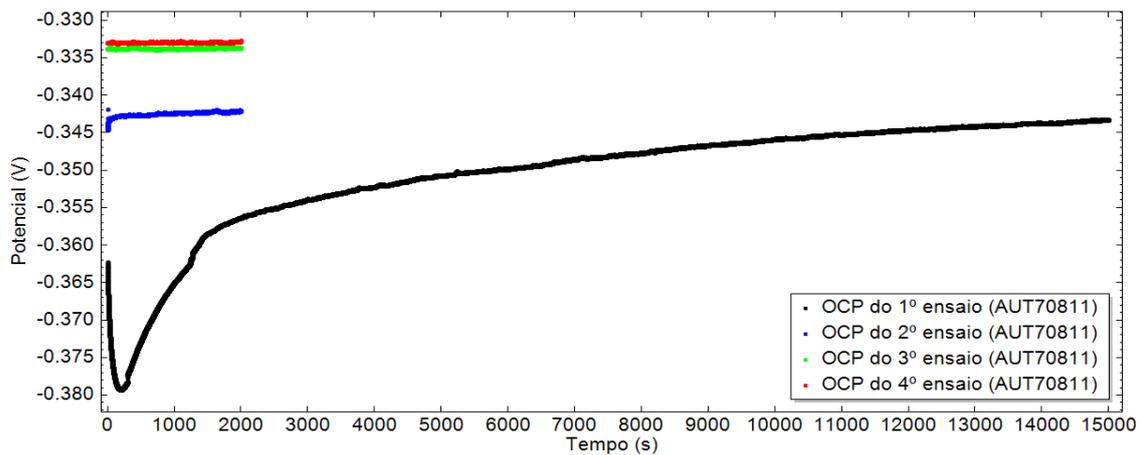


Figura 23. *OCP* do UNS S32750 solubilizado a 1.220 °C em meio 20 %  $HCl$  (3 M) + 80 %  $NaCl$  (3 M).

Conforme se verifica pela figura 23, o *OCP* do 1º ensaio foi de  $-343\text{ mV}$ , enquanto que os *OCPs* dos sucessivos ensaios foram respectivamente de  $-342\text{ mV}$ ,  $-334\text{ mV}$  e  $-333\text{ mV}$ , ou seja, o potencial final relativo a cada um dos quatro ensaios variou em apenas  $10\text{ mV}$  entre esses ensaios. De acordo com a figura 15, o *pH* teórico desta solução é de 0,22, sendo que resultados similares a este foram obtidos nas soluções com *pH* até 0,62, cuja solução era 6 %  $HCl$  (3 M) + 94 %  $NaCl$  (3 M). Ou seja, em cada um desses ciclos, não houve variações significativas entre os *OCPs* dos seus respectivos ensaios de impedância.

Por serem ínfimas variações, um possível aumento do potencial não foi relacionado com crescimento de filme, bem como uma possível redução do potencial não foi associada com uma quebra de filme passivo nesses casos.

### IV.3.2. Caracterização do primeiro arco capacitivo

Os valores da suposta capacitância da dupla camada elétrica obtidas neste trabalho são extremamente elevados (entre 2,0 e 35,9  $mF$ ), como será visto *a posteriori*, sendo praticamente comparáveis com a capacitância de supercapacitores. Isso tem implicações que são discutidas a seguir.

Conforme já discutido no item II.6.1, é bastante comum a utilização da equação 28 para estimativa da espessura ( $l$ ) do filme de óxidos passivos com base no valor da capacitância do primeiro arco capacitivo, supondo ser esta a capacitância da dupla camada elétrica associada com óxidos passivos. Todavia, sua utilização de maneira indiscriminada deve ser evitada.

$$l = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{C_{dc}} \quad (28)$$

Tal precaução está atrelada ao fato que necessariamente o tempo de resposta da relaxação da dupla camada elétrica seja extremamente baixo. Ou seja, tal relaxação está relacionada a um fenômeno que ocorre em altas frequências (AOKI, et al., 2001) e (BARSOUKOV, et al., 2005).

Os elevadíssimos valores de capacitância do primeiro arco, neste sistema, estão relacionados com o fato de o produto de corrosão formado sobre o *UNS S32750* em condições extremamente severas possuírem condutividade relativamente alta e elevados valores de  $\omega_{max}$  ( $0,107 < f < 1,073 \text{ Hz}$ ), referentes ao primeiro arco capacitivo. Todos esses valores podem ser visualizados da figura 25 até a figura 33. Por esse motivo, o primeiro arco obtido nos diagramas de Nyquist deste trabalho não foi associado com fenômenos de

relaxação da dupla camada elétrica. Sendo assim denominamos sua capacitância como  $C_1$ , conseqüentemente sua resistência não foi denominada  $R_t$ , mas sim  $R_1$ .

Enfim, esse é um exemplo de casos em que se deve tomar certa cautela na utilização daquela equação (GRAY, et al., 2006) e (NATARAJAN, et al., 2009). O significado físico deste valor da capacitância, por ora, é algo sem explicação e é possível que esteja associado com o aumento da área devido ao processo corrosivo, ou às propriedades do produto de corrosão formado, ou mesmo ambas as hipóteses simultaneamente.

#### **IV.3.3. Diagramas de Nyquist em *pHs* extremamente baixos**

Foram extrapoladas semicircunferências dos arcos capacitivos e indutivos a fim de se obter os valores de  $R_1$ ,  $R_p$  e  $C$ , conforme o ensaio realizado na amostra UNS S32750 solubilizada a 1.300 °C após um total de aproximadamente 5 horas de imersão em meio 8 % HCl (3 M) + 92 % NaCl (3 M). A figura 24 apresenta como esses valores foram obtidos por meio do diagrama de Nyquist.

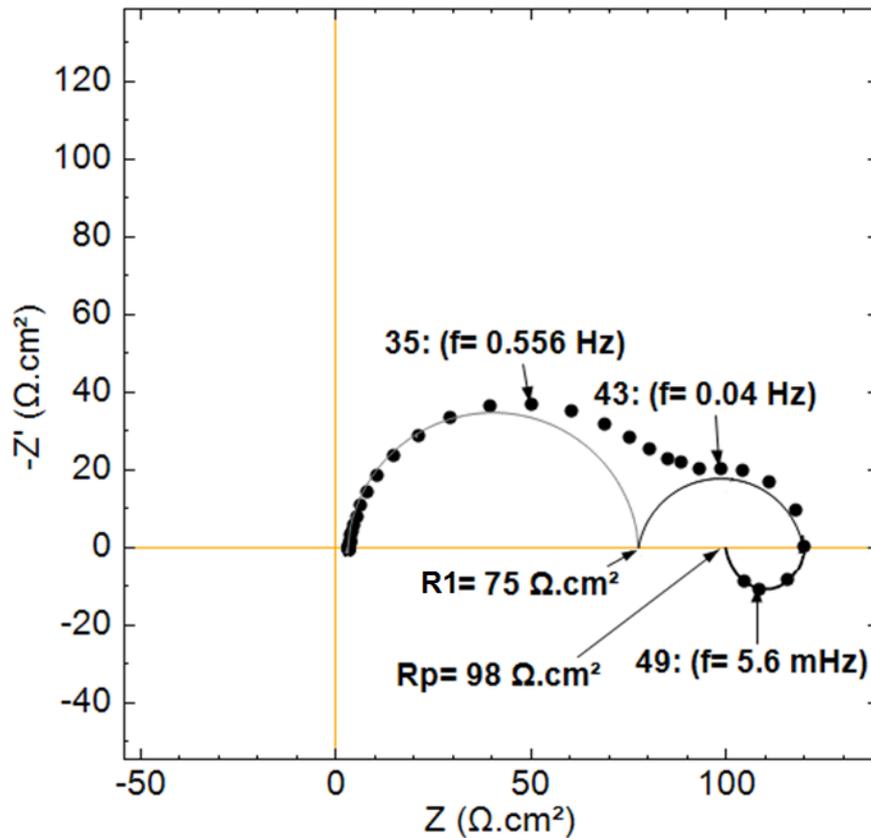


Figura 24. Diagrama de Nyquist da amostra de *UNS S32750* solubilizada a  $1.300^{\circ}\text{C}$  em meio  $8\% \text{ HCl} (3\text{ M}) + 92\% \text{ NaCl} (3\text{ M})$ , obtido após aproximadamente 5 horas totais de imersão.

A obtenção dos diagramas de Nyquist se fez por meio de uma varredura de 50 diferentes frequências compreendidas a partir de  $40\text{ kHz}$  até  $4\text{ mHz}$ , em escala logarítmica. Posto isto, o vetor 35: ( $f = 0.556\text{ Hz}$ ) da figura 24 corresponde à trigésima quinta frequência varrida. Nota-se que nesta figura há dois arcos capacitivos e um indutivo bem definidos. E conforme o que foi relatado no item anterior, a frequência de  $0,556\text{ Hz}$  é muito baixa para ser chamada de frequência crítica da relaxação da dupla camada elétrica, já que processos não faradaicos costumam ocorrer em altas frequências.

O valor da resistência do 1º arco ( $R_1 = 75\ \Omega.\text{cm}^2$ ) apresentado no referido gráfico, já foi descontado o valor de  $R_e = 2\ \Omega.\text{cm}^2$ , de maneira análoga, está expresso o valor de  $R_p = 98\ \Omega.\text{cm}^2$ .

De acordo com o que já foi discutido no item II.10, uma boa representação da interface se faz por meio da capacitância efetiva. No sistema de estudo deste trabalho, ela é dada pela equação 29.

$$C_1 = n \sqrt{\frac{Y_0}{R_1^{n-1}}} \quad (29)$$

onde:

$C_1$  é a capacitância do primeiro arco capacitivo.

A sugestão apresentada por **ORAZEM et al. (2008)** a respeito da utilização da capacitância efetiva é aqui tida com sucesso e será explicada a seguir.

Neste ensaio, obtivemos os seguintes valores:  $R_1 = 75 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $n = 0,99924$  e  $Y_0 \cong 2,847 \times 10^{-3}$  unidades técnicas de *CPE*. Consequentemente, pela equação 29, temos que a respectiva capacitância é de aproximadamente  $2,84 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Alternativamente, se tivéssemos utilizado a relação que a capacitância da dupla camada elétrica possui com  $R_1$  e  $f_{max}$  (frequência a qual  $Z'$  é máximo), e sabendo-se que  $f_{max} \cong 0,556 \text{ Hz}$  e  $R_1 = 75 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , obteríamos  $C_1 \cong 3,8 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ , equação 30.

$$C_1 = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{max} \cdot R_1} \quad (30)$$

De fato, se olharmos bem para o ajuste da primeira semicircunferência, nota-se que o ponto de máximo dela não é referente à 35ª frequência varrida, mas sim à 34ª. Isso certamente influenciou bastante na discrepância do valor de  $C_1$  obtida por dois métodos distintos. Na verdade, se tivéssemos utilizado o valor da 34ª frequência varrida, digo,  $f_{max} \cong 0,772 \text{ Hz}$ , obteríamos um valor de  $2,75 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ , que, neste caso, realmente é muito próxima do valor

encontrado pelo outro método. Logo, nota-se que o ajuste da semicircunferência por método computacional é bastante útil, levando a resultados com uma boa eficiência.

Uma importante observação está no fato de os softwares em geral que utilizam o *CPE* apresentarem as unidades de seu argumento dadas em farad (*F*) ou até mesmo em *Mho*. Todavia, como já foi abordado no item II.10, isso não é autêntico, ou melhor, corresponde a uma gravíssima incorreção técnica. Talvez seja esse o motivo de haver tantos artigos tentando representar a interface eletroquímica por meio de  $Y_0$ . Neste trabalho, para não se representar sua unidade com números não inteiros como expoentes, representou-se suas unidades como unidades técnicas de *CPE*.

Agora em se tratando de resistência do eletrólito ( $R_e$ ), conforme já era de se esperar, elas apresentaram valores relativamente baixos em todas as soluções estudadas, obtendo-se sempre:

$$1 \Omega \cdot \text{cm}^{-2} < R_e < 2 \Omega \cdot \text{cm}^{-2} \quad (31)$$

Esses valores podem ser verificados a seguir, da figura 25 até a figura 33.

Os valores de  $R_1$ ,  $R_p$  e  $C$ , relativos a cada uma dessas referidas figuras, são apresentados nas respectivas tabelas (tabela 7 até a tabela 15), sendo que esses resultados foram obtidos de maneira análoga a abordagem feita a respeito da figura 24.

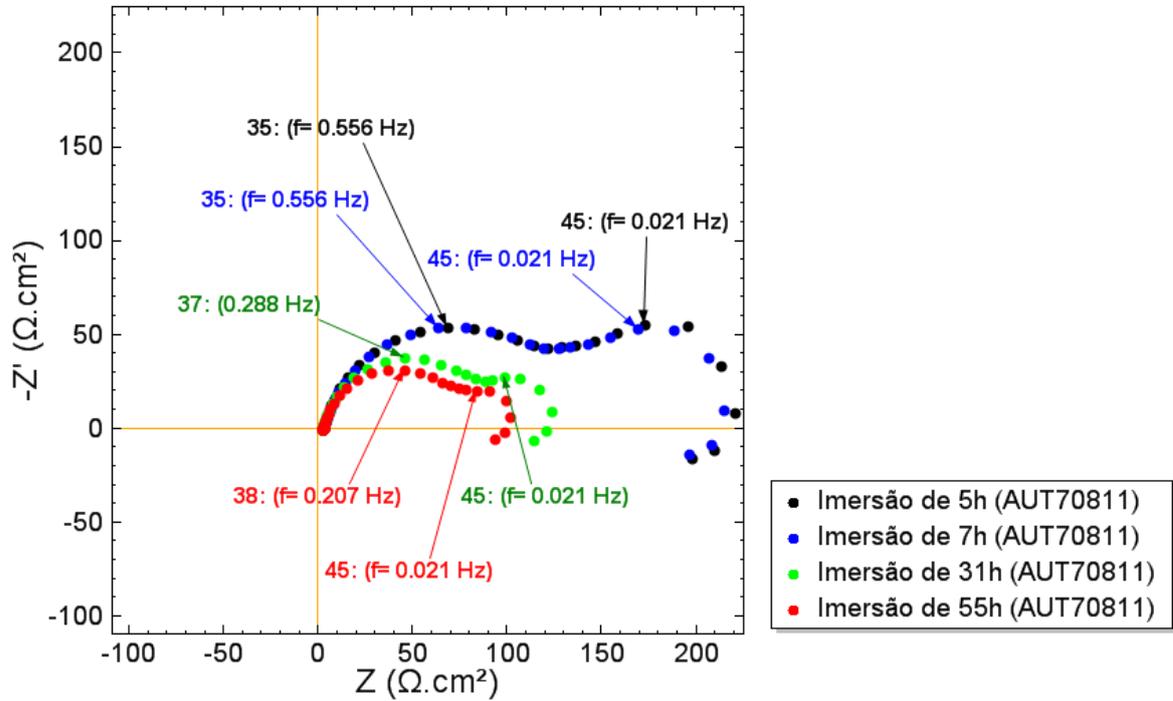


Figura 25. Ensaio de impedância da amostra de UNS S32750 solubilizada a 1.120 °C em meio 8 % HCl (3 M) + 92 % NaCl (3 M), realizados com um total de 5 h, 7 h, 31 h e 55 h.

Tabela 7. Dados obtidos por EIS da amostra solubilizada a 1.120 °C no potencial de corrosão em um meio 8 % HCl (3 M) + 92 % NaCl (3 M) ( $pH_{teórico} = 0,62$ )

Imersão / h	$R_1 / \Omega.cm^2$	$R_p / \Omega.cm^2$	$C_1 / mF.cm^{-2}$
5	117	168	2,0
7	115	158	2,3
31	82	104	8,7
55	70	79	8,1

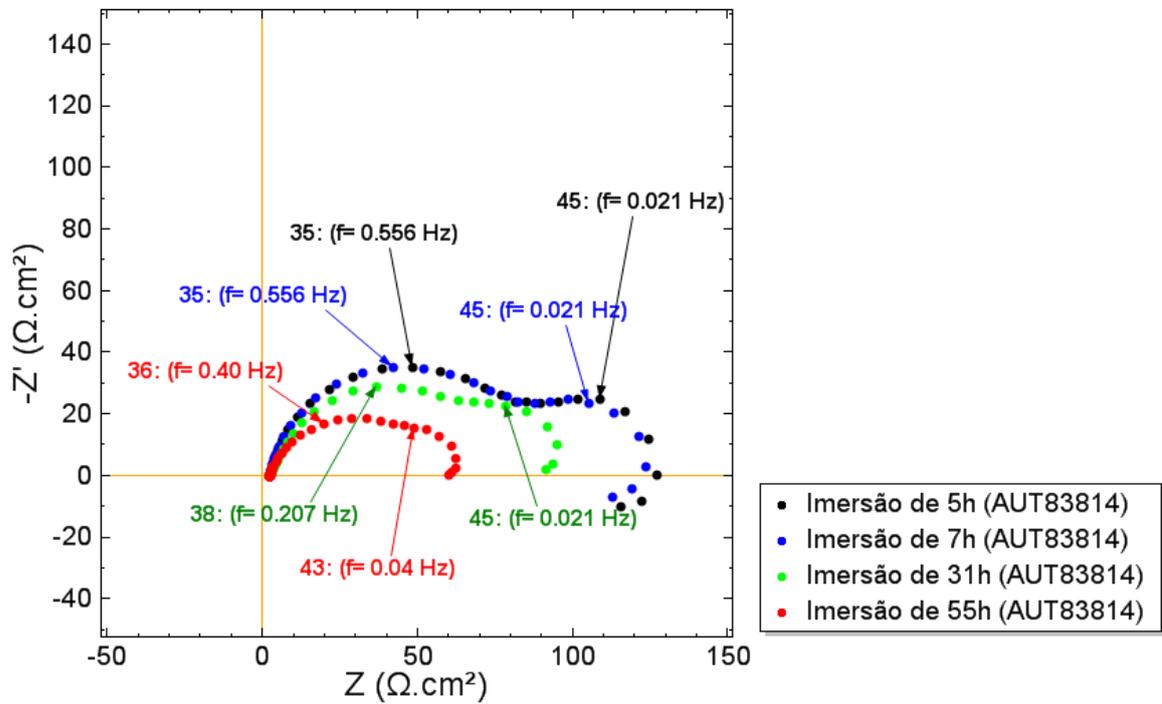


Figura 26. Ensaio de impedância da amostra de UNS S32750 solubilizada a 1.220 °C em meio 8 % HCl (3 M) + 92 % NaCl (3 M), realizados com um total de 5 h, 7 h, 31 h e 55 h.

Tabela 8. Dados obtidos por EIS da amostra solubilizada a 1.220 °C no potencial de corrosão em um meio 8 % HCl (3 M) + 92 % NaCl (3 M) ( $pH_{teórico} = 0,62$ )

Imersão / h	$R_1 / \Omega.cm^2$	$R_p / \Omega.cm^2$	$C_1 / mF.cm^{-2}$
5	85	103	3,0
7	85	103	3,6
31	60	78	11,2
55	37	52	11,7

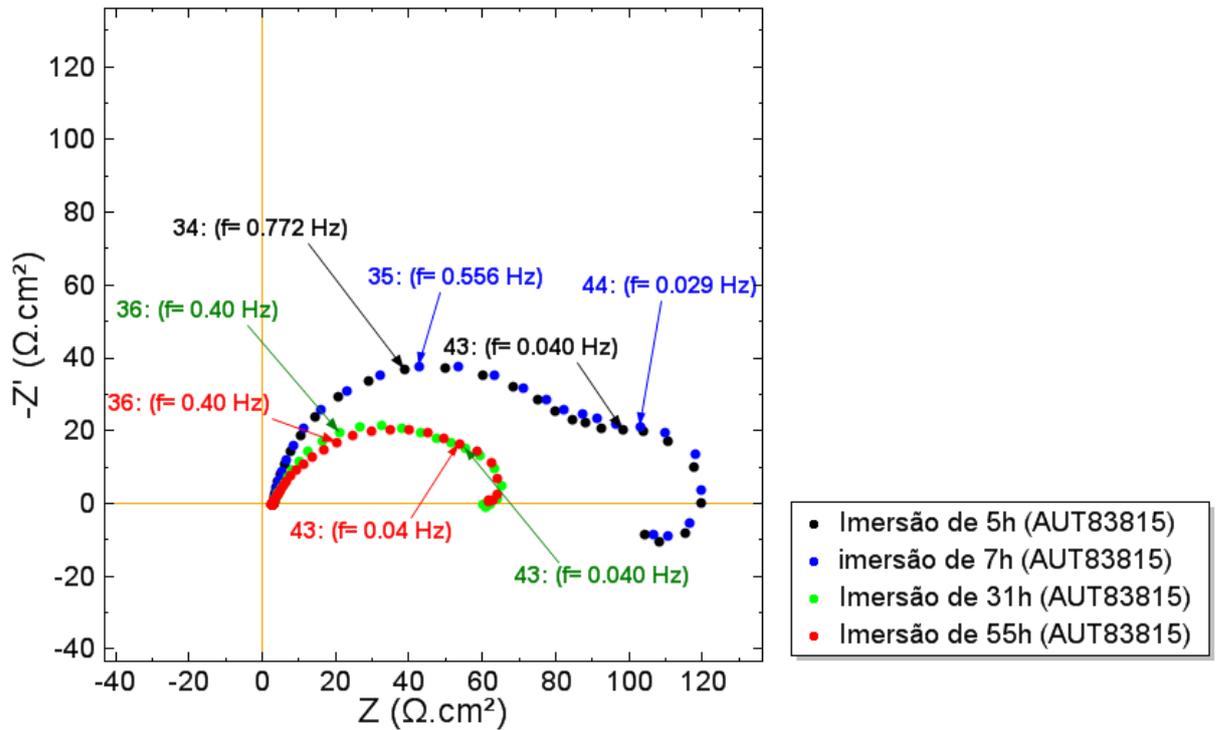


Figura 27. Ensaio de impedância da amostra de UNS S32750 solubilizada a 1.300 °C em meio 8 % HCl (3 M) + 92 % NaCl (3 M), realizados com um total de 5 h, 7 h, 31 h e 55 h.

Tabela 9. Dados obtidos por EIS da amostra solubilizada a 1.300 °C no potencial de corrosão em um meio 8 % HCl (3 M) + 92 % NaCl (3 M) ( $pH_{teórico} = 0,62$ )

Imersão / h	$R_1 / \Omega \cdot cm^2$	$R_p / \Omega \cdot cm^2$	$C_1 / mF \cdot cm^{-2}$
5	75	98	2,8
7	79	97	16,6
31	38	56	16,6
55	36	52	11,4

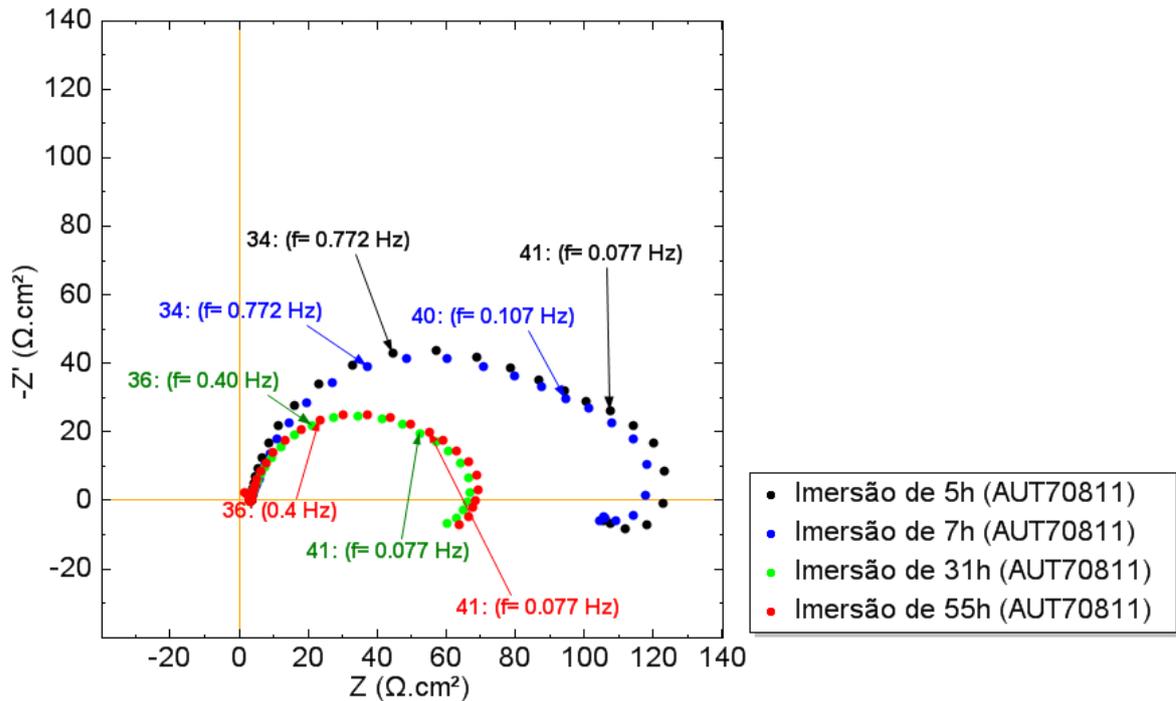


Figura 28. Ensaio de impedância da amostra de UNS S32750 solubilizada a 1.120 °C em meio 14 % HCl (3 M) + 86 % NaCl (3 M), realizados com um total de 5 h, 7 h, 31 h e 55 h.

Tabela 10. Dados obtidos por EIS da amostra solubilizada a 1.120 °C no potencial de corrosão em um meio 14 % HCl (3 M) + 86 % NaCl (3 M) ( $pH_{teórico} = 0,38$ )

Imersão / h	$R_1 / \Omega.cm^2$	$R_p / \Omega.cm^2$	$C_1 / mF.cm^{-2}$
5	78	100	3,7
7	63	96	4,5
31	33	45	16,2
55	34	44	14,6

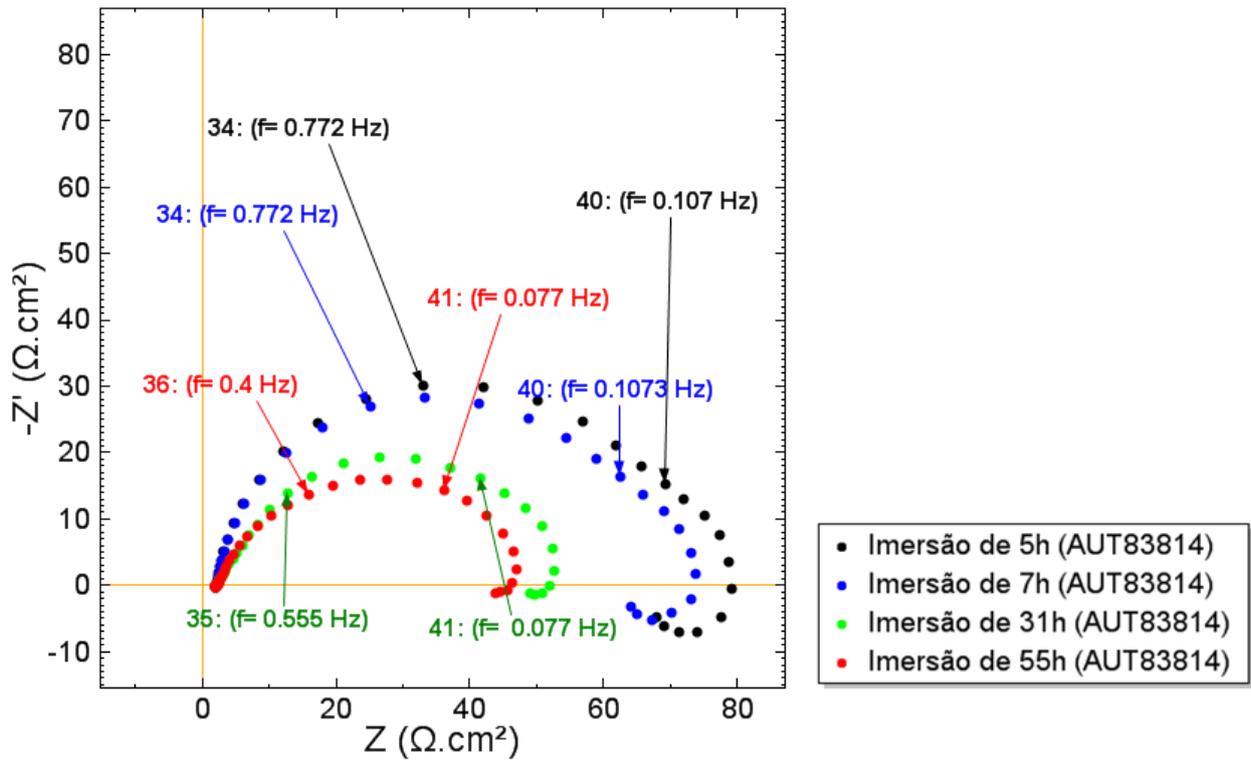


Figura 29. Ensaio de impedância da amostra de UNS S32750 solubilizada a 1.220 °C em meio 14 % HCl (3 M) + 86 % NaCl (3 M) realizados com um total de 5 h, 7 h, 31 h e 55 h.

Tabela 11. Dados obtidos por EIS da amostra solubilizada a 1.220 °C no potencial de corrosão em um meio 14 % HCl (3 M) + 86 % NaCl (3 M) ( $pH_{teórico} = 0,38$ )

Imersão / h	$R_1 / \Omega.cm^2$	$R_p / \Omega.cm^2$	$C_1 / mF.cm^{-2}$
5	58	71	2,3
7	50	64	4,5
31	28	43	15,6
55	26	30	12,6

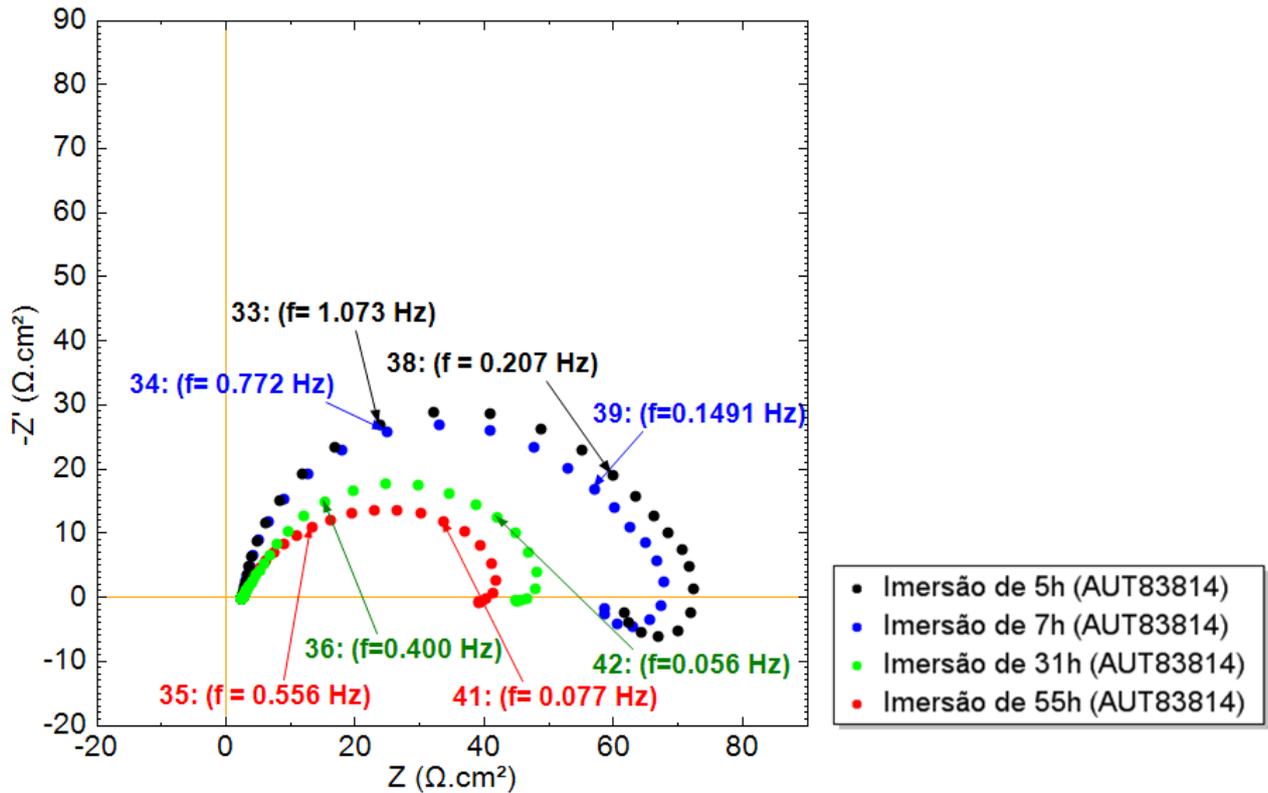


Figura 30. Ensaio de impedância da amostra de UNS S32750 solubilizada a 1.300 °C em meio 14 % HCl (3 M) + 86 % NaCl (3 M) realizados com um total de 5 h, 7 h, 31 h e 55 h.

Tabela 12. Dados obtidos por EIS da amostra solubilizada a 1.300 °C no potencial de corrosão em um meio 14 % HCl (3 M) + 86 % NaCl (3 M) ( $pH_{teórico} = 0,38$ )

Imersão / h	$R_1 / \Omega . cm^2$	$R_p / \Omega . cm^2$	$C_1 / mF . cm^{-2}$
5	43	70	3,5
7	39	54	4,5
31	26	42	15,4
55	24	34	12,6

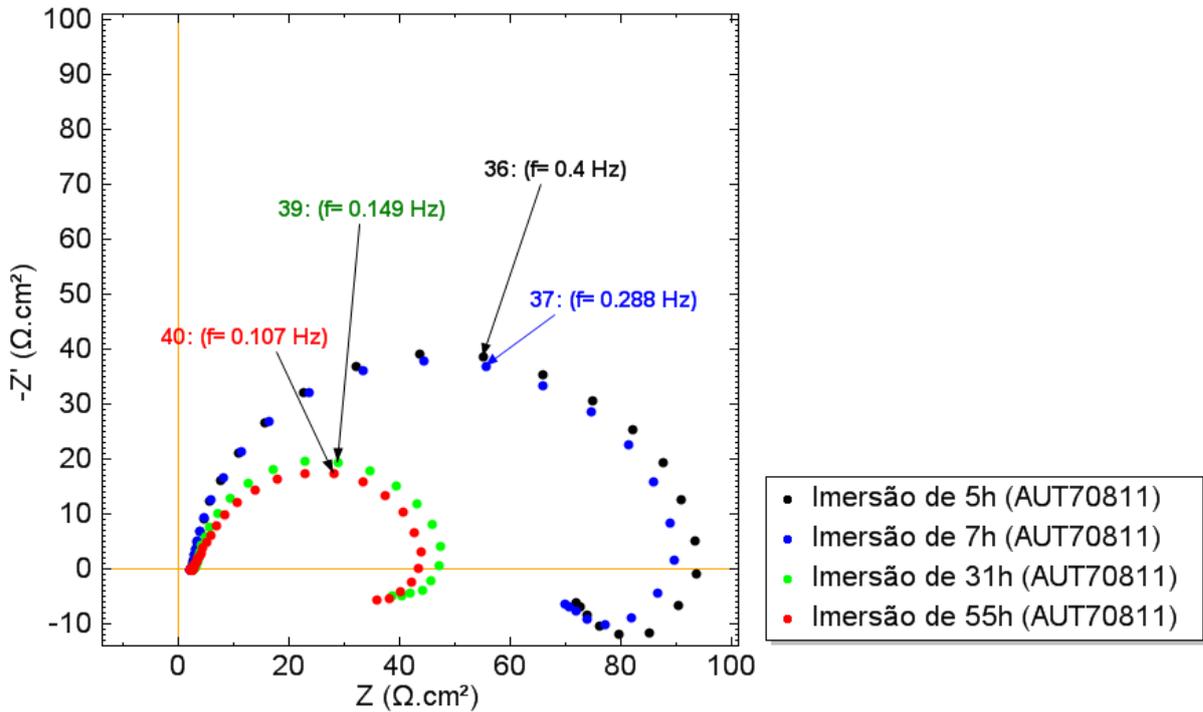


Figura 31. Ensaio de impedância da amostra de UNS S32750 solubilizada a 1.120 °C em meio 20 % *HCl* (3 M) + 80 % *NaCl* (3 M), realizados com um total de 5 h, 7 h, 31 h e 55 h.

Tabela 13. Dados obtidos por *EIS* da amostra solubilizada a 1.120 °C no potencial de corrosão em um meio 20 % *HCl* (3 M) + 80 % *NaCl* (3 M) ( $pH_{teórico} = 0,22$ )

Imersão / h	$R_1 / \Omega.cm^2$	$R_p / \Omega.cm^2$	$C_1 / mF.cm^{-2}$
5	93	67	4,8
7	89	62	6,5
31	46	30	26,2
55	43	28	35,9

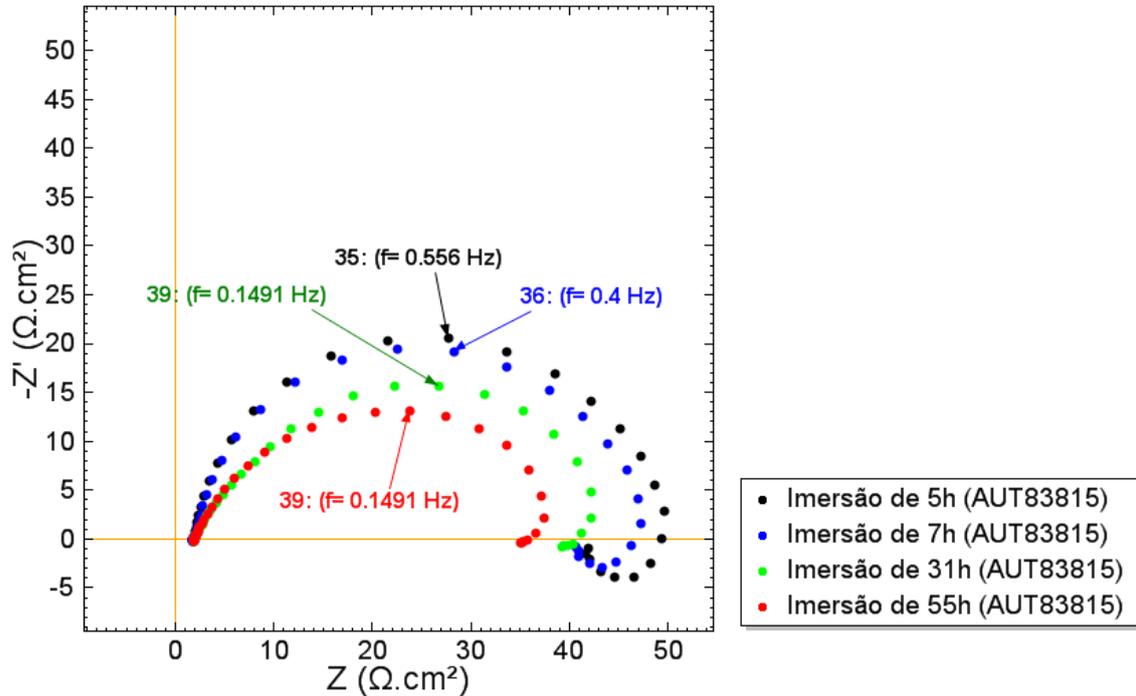


Figura 32. Ensaio de impedância da amostra de UNS S32750 solubilizada a  $1.220 \text{ }^\circ\text{C}$  em meio  $20 \% \text{ HCl } (3 \text{ M}) + 80 \% \text{ NaCl } (3 \text{ M})$ , realizados com um total de  $5 \text{ h}$ ,  $7 \text{ h}$ ,  $31 \text{ h}$  e  $55 \text{ h}$ .

Tabela 14. Dados obtidos por *EIS* da amostra solubilizada a  $1.220 \text{ }^\circ\text{C}$  no potencial de corrosão em um meio  $20 \% \text{ HCl } (3 \text{ M}) + 80 \% \text{ NaCl } (3 \text{ M})$  ( $\text{pH}_{\text{teórico}} = 0,22$ )

Imersão / h	$R_1 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_p / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_1 / \text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$
5	49	40	5,3
7	46	38	6,9
31	41	35	18,8
55	37	30	20,9

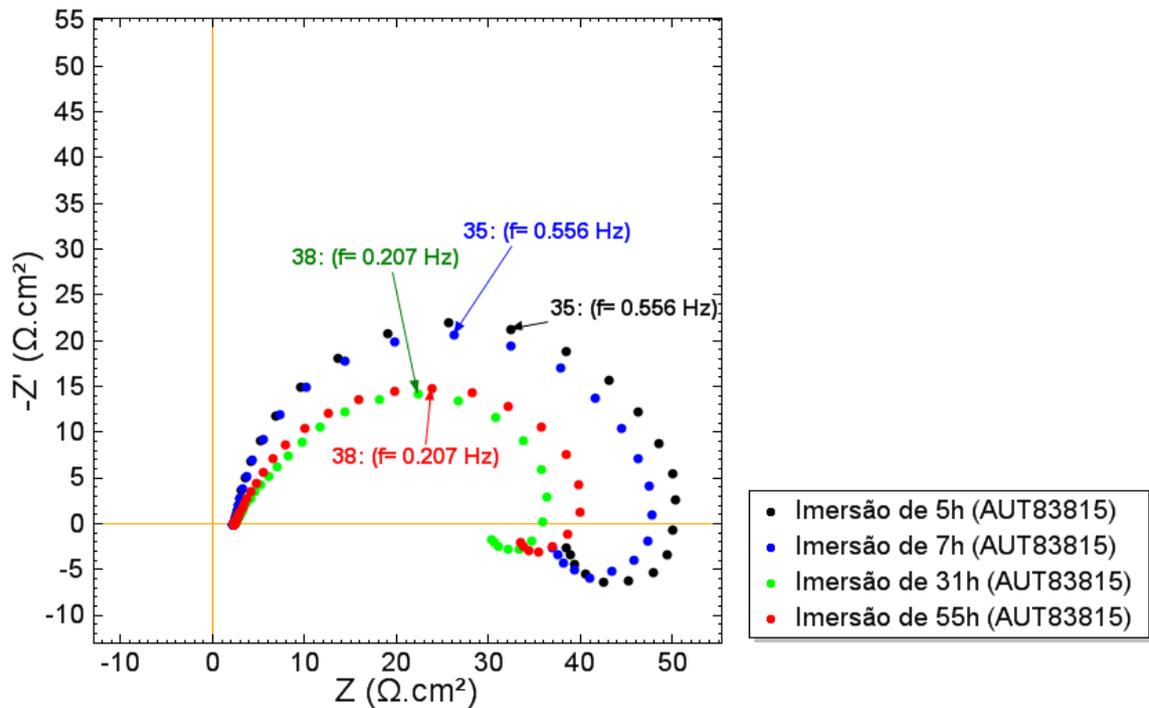


Figura 33. Ensaio de impedância da amostra de UNS S32750 solubilizada a 1.300 °C em meio 20 %  $HCl$  (3 M) + 80 %  $NaCl$  (3 M), realizados com um total de 5 h, 7 h, 31 h e 55 h.

Tabela 15. Dados obtidos por  $EIS$  da amostra solubilizada a 1.300 °C no potencial de corrosão em um meio 20 %  $HCl$  (3 M) + 80 %  $NaCl$  (3 M) ( $pH_{teórico} = 0,22$ )

Imersão / h	$R_1 / \Omega.cm^2$	$R_p / \Omega.cm^2$	$C_1 / mF.cm^{-2}$
5	49	35	4,4
7	46	33	5,9
31	36	27	27,4
55	39	30	26,3

Em vista desses resultados, podemos resumi-los da seguinte maneira:

Em todas as soluções de diferentes combinações volumétricas de  $HCl$  (3 M) –  $NaCl$  (3 M), verificou-se que o aumento da concentração de  $HCl$  provoca uma diminuição tanto de  $R_1$ , quanto de  $R_p$ . Nos ensaios com um teor a partir de 20% de  $HCl$  (3 M) em relação ao volume de  $NaCl$  (3 M) ocorre a presença de apenas um arco capacitivo e outro indutivo, diferentemente do que ocorre em soluções cuja concentração é inferior a esse valor, onde há dois arcos capacitivos e um indutivo.

Outra conclusão importante é que, a capacitância do primeiro arco capacitivo ( $C_1$ ) esteve sempre compreendida entre 2,3 e 35,9  $mF$  e observou-se que seus valores aumentam com o decaimento do  $pH$ , fato este que já havia sido previsto no item II.5. Foi constatado também que, com o decorrer do tempo de 55 h, a capacitância aumenta, podendo atingir um valor limite ou não.

Verificou-se, em todos esses diagramas de Nyquist apresentados, que o 3<sup>o</sup> e o 4<sup>o</sup> ensaios de determinado ciclo de impedância apresentavam uma distorção na extremidade esquerda da semicircunferência relativa a  $C_1$ . Ou seja, aqueles ensaios submetidos a mais de 24 horas de imersão, cuja superfície do eletrodo ficava intensamente recoberta por um produto de corrosão escuro, não aderente, poroso e com alta rugosidade (figura 45 e figura 46), possuíam um comportamento semelhante a Warburg na região de  $VHF$  (do inglês, Very High Frequency). Isso está de acordo com o que é relatado no artigo de **AOKI, et al. (2001)**, onde tal comportamento seria associado com a porosidade na parte externa da camada de óxidos.

Outra importante observação está no fato que quanto maior a temperatura de solubilização, menores são os valores de  $R_1$  e  $R_p$ . Esses resultados ficarão ainda mais claros quando esses dados forem apresentados na forma gráfica, na comparação com os resultados da perda de massa que está no item IV.5.

#### IV.3.4. Transição do mecanismo eletroquímico, devido a $pH$ s relativamente altos

Foi constatada uma mudança de comportamento eletroquímico do aço inoxidável superduplex *UNS S32750* como recebido, bem como do solubilizado a  $1.120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , quando imersos em soluções com concentração de *HCl* ( $3\text{ M}$ ) relativamente baixas.

Numa concentração de  $7\% \text{ HCl}$  ( $3\text{ M}$ ) +  $93\% \text{ NaCl}$  ( $3\text{ M}$ ), cujo  $pH$  teórico é de  $0,68$ , percebeu-se que com o decorrer do tempo, havia uma mudança de mecanismo eletroquímico, em que aparentemente o filme crescia com o decorrer do tempo de  $59\text{ h}$  até um valor em que ele se tornava estável após esse tempo. O diagrama de Nyquist mostra que o comportamento do sistema constituído pela amostra superduplex solubilizada a  $1.120\text{ }^{\circ}\text{C}$  mudou de dois arcos capacitivos e um indutivo para dois arcos capacitivos com constantes de tempo cada vez mais próximas uma da outra, com o decorrer do tempo imersa neste meio.

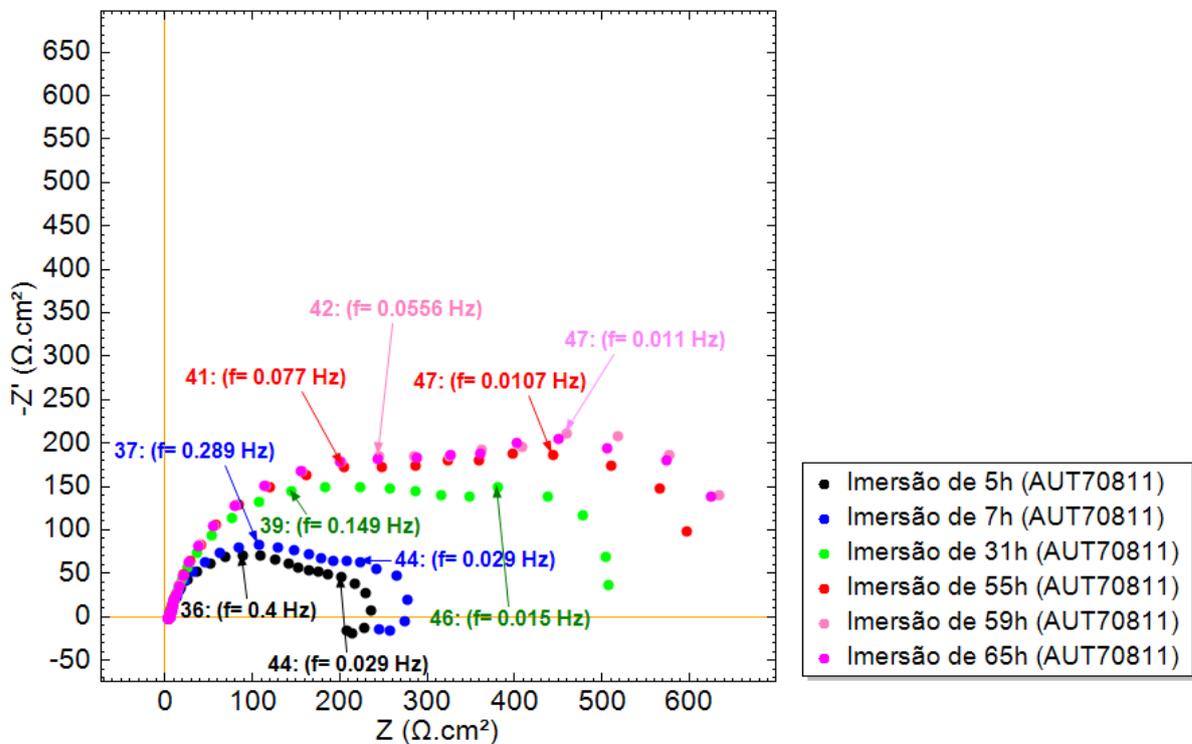


Figura 34. Diagrama de Nyquist do *UNS S32750* solubilizado a  $1.120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , imerso numa solução  $7\% \text{ HCl}$  ( $3\text{ M}$ ) +  $93\% \text{ NaCl}$  ( $3\text{ M}$ ).

Essa transição de comportamento eletroquímico foi finalizada a partir de soluções 6 %  $HCl$  (3 M) + 94 %  $NaCl$  (3 M) cujo  $pH$  teórico é de 0,74. Conforme se vê pela figura 35, onde houve nesses casos a ocorrência de um arco capacitivo incompleto, apresentando um elevado módulo de impedância.

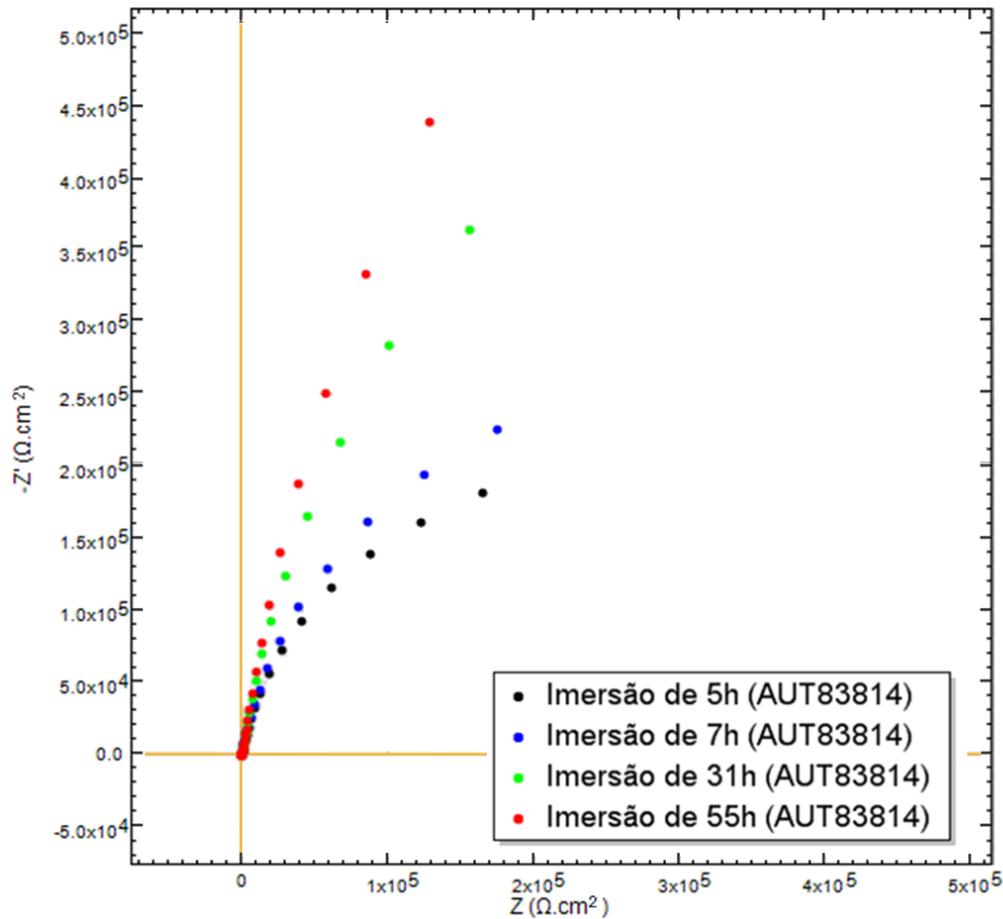


Figura 35. Diagrama de Nyquist do UNS S32750 solubilizado a 1.120 °C, imerso numa solução 6 %  $HCl$  (3 M) + 96 %  $NaCl$  (3 M).

Os resultados exibidos nessa figura sugerem que o filme passivo não somente se mantenha estável em relação a sua dissolução ou quebra, bem como apresentam um indício de que ele está em crescimento em relação ao tempo de imersão, no intervalo de tempo medido.

Isso é corroborado pelo fato de haver um aumento relativamente alto do *OCP* de um ensaio para outro.

Foi observado inclusive que, em soluções com teores de *HCl* (3 M) ainda menores que 6,0 %, o módulo da impedância tendia a aumentar ainda mais nestes sistemas.

Também houve indício de formação de filme em amostras de *UNS S32750* solubilizadas a 1.220 °C, porém os resultados de impedância apresentados na figura 36 mostram que o módulo de impedância desse sistema era inferior ao obtido pela amostra solubilizada a 1.120 °C no *pH* teórico de 0,74. Além disso, nota-se nessa figura que os resultados de impedância por uma imersão de até 31 h praticamente não variaram com o tempo.

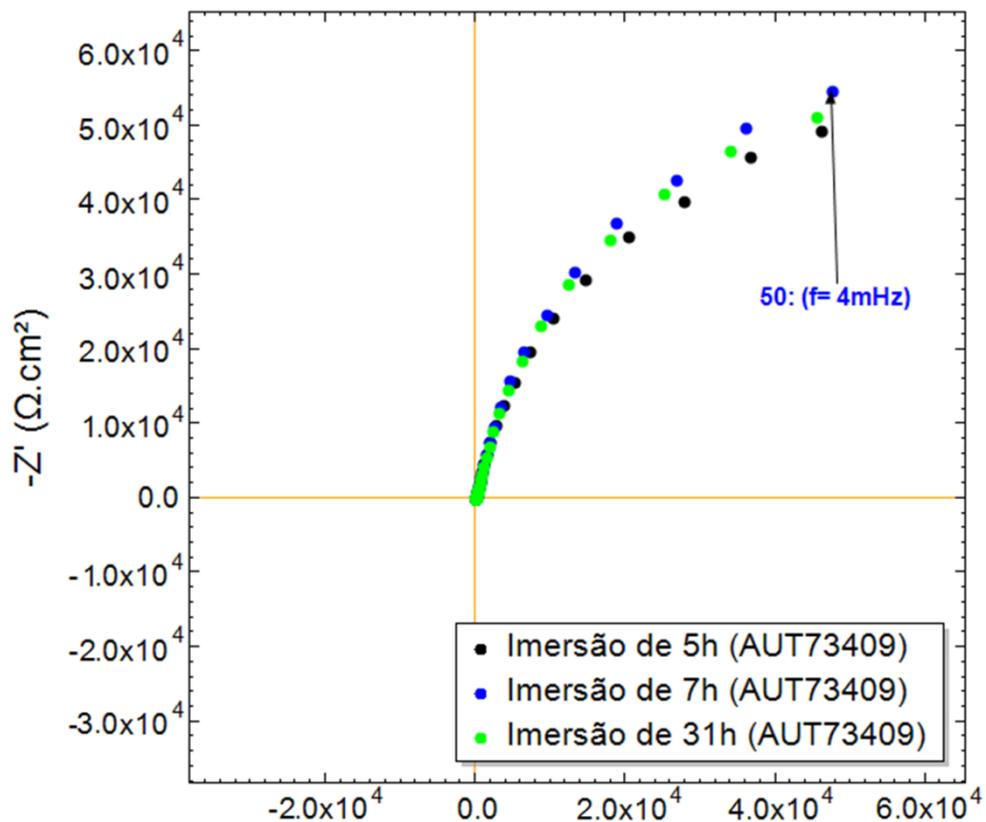


Figura 36. Diagrama de Nyquist do *UNS S32750* solubilizado a 1.220 °C, imerso numa solução 6 % *HCl* (3 M) + 94 % *NaCl* (3 M) por 31 h.

#### IV.4. ENSAIOS DE PERDA DE MASSA

Conforme mencionado no item III.5.4, os ensaios foram realizados de acordo com as normas ASTM G1 (1990) e ASTM G31 (1999). Portanto a decapagem ácida foi realizada após o tempo de imersão, sendo obtido o patamar como apresentado na figura 37. Havia quatro diferentes corpos de prova (*CP A*, *CP B*, *CP C* e *CP D*) para cada temperatura de solubilização (1.120 °C, 1.220 °C e 1.300 °C) totalizando um total de 12 amostras para os ensaios de perda de massa. Esse resultado exibido como exemplo na figura 37 foi obtido por meio do corpo de prova *C* solubilizado a 1.220 °C, denominado *CP C* (1.220 °C), cuja área era de 10,77 cm<sup>2</sup> em um meio 14 % *HCl* (3 M) + 86 % *NaCl* (3 M).

Por meio dessa figura, verifica-se o *CP C* (1.220 °C) apresentou uma perda de massa de 0,0183 g, o que significa 0,0017 g.cm<sup>-2</sup>. Após 6 replicatas envolvendo *CP A*, *CP B*, *CP C* e *CP D* a 1.220 °C, aplicou-se um tratamento estatístico de t-student, obtendo-se um valor de perda de massa pertencente ao intervalo de 0,0020 ± 0,0005 (com 95% de certeza), tabela 17.

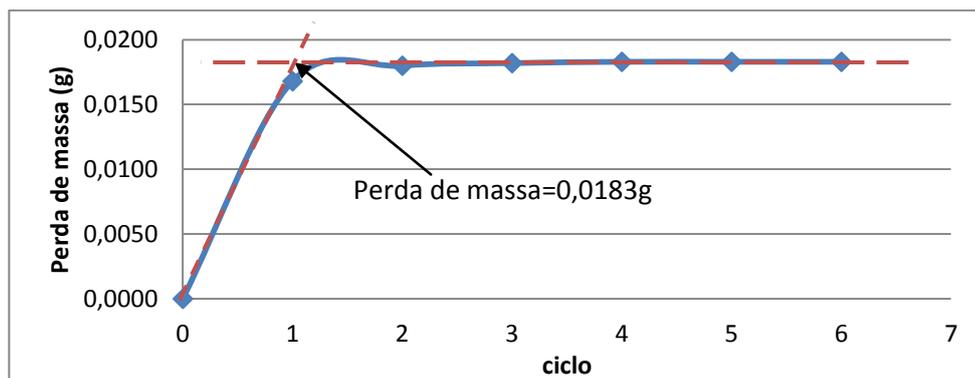


Figura 37. Decapagem ácida após 7 h de imersão numa solução contendo 14 % *HCl* (3 M) + 86% *NaCl* (3 M) de um ensaio de perda de massa. Amostra de aço UNS S32750 solubilizada a 1.120 °C, *CP C* (1.120 °C).

Então, para facilitar nosso trabalho, esses resultados, bem como os resultados dos demais ensaios realizados são exibidos da tabela 16 até a tabela 18, para fins de comparação.

Tabela 16. Perda de massa do aço superduplex no potencial de corrosão em um meio 8 % *HCl* + 92 % *NaCl* ( $pH_{teórico} = 0,6$ ).

$T_{solubilização} / ^\circ C$	$\Delta t_{imersão} / h$	$\Delta M / (g \cdot cm^{-2})$
1.120	5	$0,0007 \pm 0,0001$
	7	$0,0010 \pm 0,0002$
	31	$0,0058 \pm 0,0006$
	55	$0,0091 \pm 0,0002$
1.220	5	$0,0007 \pm 0,0001$
	7	$0,0011 \pm 0,0002$
	31	$0,0060 \pm 0,0003$
	55	$0,0109 \pm 0,0006$
1.300	5	$0,0010 \pm 0,0003$
	7	$0,0014 \pm 0,0002$
	31	$0,0074 \pm 0,0002$
	55	$0,0130 \pm 0,0018$

onde:  $T_{solubilização}$  é a temperatura de solubilização,  $\Delta t_{imersão}$  é o tempo de imersão e  $\Delta M$  é a perda de massa do material.

Analisando-se os valores de  $\Delta M$  da tabela 16, verifica-se que quanto maior a temperatura de solubilização, maior a perda de massa. Como já fora ressaltado, os valores de  $E_{corr}$  relativo a cada um dos quatro ensaios sucessivos de impedância, correspondentes aos ensaios de perda de massa, apresentaram uma variação relativamente pequena. Por isso, seu aumento não está relacionado com um crescimento de filme, da mesma forma que sua diminuição também não estaria necessariamente relacionada com uma quebra do filme.

Para uma visualização gráfica desta tabela, a figura 38 apresenta os valores limites de  $\Delta M$ , realizados pelo teste t-student com uma confiança de 95 %.

Tabela 17. Perda de massa do aço superduplex no potencial de corrosão em um meio 14 %  $HCl(3M)$  + 86 %  $NaCl(3M)$  ( $pH_{teórico} = 0,4$ ).

$T_{solubilização} / ^\circ C$	$\Delta t_{Imersão} / h$	$\Delta M / (g \cdot cm^{-2})$
1.120 °C	5	0,0011 ± 0,0002
	7	0,0018 ± 0,0003
	31	0,0085 ± 0,0015
	55	0,0122 ± 0,0010
1.220 °C	5	0,0012 ± 0,0003
	7	0,0020 ± 0,0005
	31	0,0096 ± 0,0018
	55	0,0191 ± 0,0005
1.300 °C	5	0,0014 ± 0,0003
	7	0,0023 ± 0,0004
	31	0,0122 ± 0,0012
	55	0,0229 ± 0,0023

De acordo com a tabela 17, novamente os valores de  $\Delta M$  aumentam com o aumento da temperatura de solubilização e mais uma vez as variações dos valores de  $E_{corr}$  relativas a cada um dos quatro ensaios sucessivos de determinada amostra é relativamente pequena. A figura 40 apresenta a visualização gráfica desta tabela.

Tabela 18. Perda de massa do aço superduplex no potencial de corrosão em um meio 20 %  $HCl$  + 80 %  $NaCl$  ( $pH_{teórico} = 0,2$ ).

$T_{solubilização} / ^\circ C$	$\Delta t_{Imersão} / h$	$\Delta M / (g \cdot cm^{-2})$
1.120 $^\circ C$	5	0,0017 $\pm$ 0,0001
	7	0,0026 $\pm$ 0,0001
	31	0,0258 $\pm$ 0,0007
	55	0,0385 $\pm$ 0,0027
1.220 $^\circ C$	5	0,0019 $\pm$ 0,0001
	7	0,0029 $\pm$ 0,0002
	31	0,0280 $\pm$ 0,0023
	55	0,0421 $\pm$ 0,0029
1.300 $^\circ C$	5	0,0022 $\pm$ 0,0004
	7	0,0033 $\pm$ 0,0005
	31	0,0341 $\pm$ 0,0038
	55	0,0492 $\pm$ 0,0032

Pela tabela 18, definitivamente comprova-se que o aumento da temperatura de solubilização provoca um maior valor de  $\Delta M$ , sendo que novamente as variações dos valores de  $E_{corr}$  foram ínfimas, no intervalo de tempo considerado nesses ensaios. A figura 42 apresenta a visualização gráfica desta tabela.

#### IV.5. COMPARAÇÃO ENTRE A PERDA DE MASSA E OS RESULTADOS DE IMPEDÂNCIA

A partir dos resultados que são exibidos da tabela 16 até a tabela 18 (perda de massa) e da tabela 7 até a tabela 15 (impedância eletroquímica), foram construídos os gráficos que

são exibidos da figura 38 até a figura 42, para que esses resultados sejam facilmente comparados.

Iniciando tal discussão por meio da figura 38 e da figura 39, as quais levam em consideração as três diferentes temperaturas e a imersão em meio 8 %  $HCl$  + 92 %  $NaCl$ , fica evidente que, à medida que a temperatura de solubilização aumenta, há uma tendência à perda de massa ( $g \cdot cm^{-2}$ ) aumentar e ao  $R_1$  e ao  $R_p$  ( $\Omega \cdot cm^2$ ) diminuir.

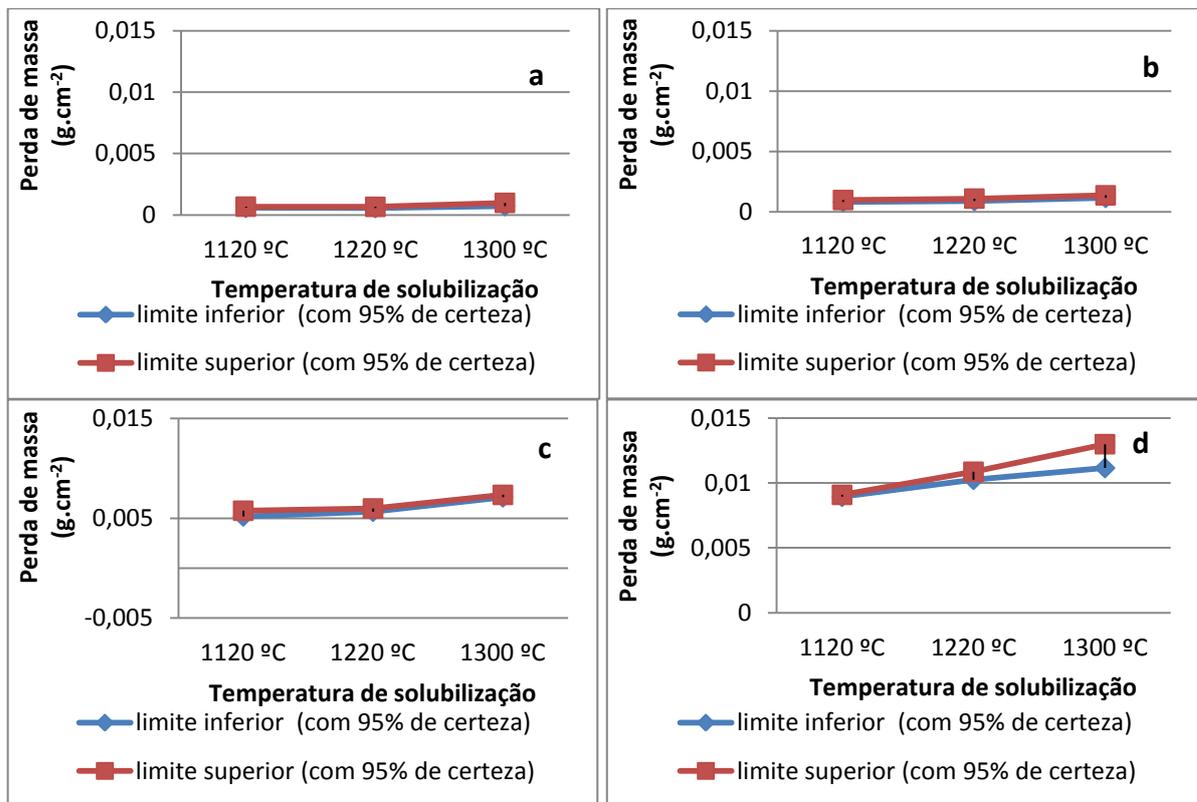


Figura 38. Perda de massa das amostras de *AISD* em meio 8 %  $HCl$  (3  $M$ ) + 92 %  $NaCl$  (3  $M$ ). a) Ensaio de 5 h b) Ensaio de 7 h c) Ensaio de 31 h e d) Ensaio de 55 h.

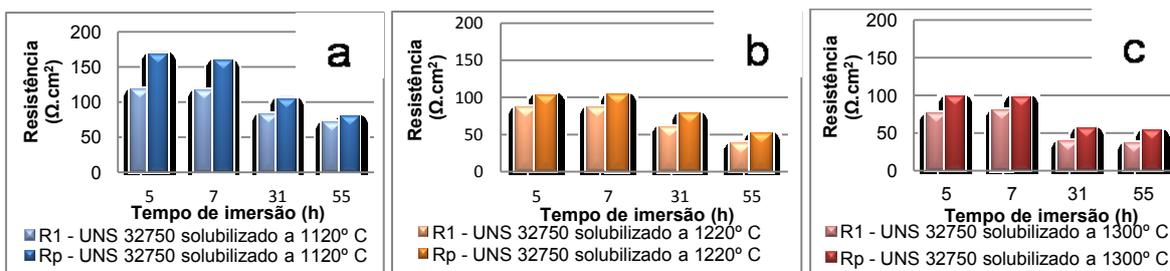


Figura 39.  $R_1$  e  $R_p$  da amostra de *AISD* em relação ao tempo que é imersa na solução 8 %  $HCl$  (3  $M$ ) + 92 %  $NaCl$  (3  $M$ ). Amostra solubilizada a a)  $T = 1.120 \text{ } ^\circ C$  b)  $T = 1.220 \text{ } ^\circ C$  c)  $T = 1.300 \text{ } ^\circ C$

Os quatro gráficos da figura 38 foram colocados em mesma escala para que fossem comparados diretamente uns com os outros em relação ao tempo do ensaio. Todavia, há um pequeno inconveniente nisso, haja vista que nos poderia passar a falsa impressão de que houve maior dispersão dos dados à medida que o tempo aumenta. Pois bem, deve-se lembrar de que o valor médio de perda de massa também aumenta com o decurso do tempo, então, para se comparar sua dispersão, seria apropriada a utilização do coeficiente de variação, em vez dos valores limites da distribuição, que são apresentados nestas figuras.

Para elucidar como ocorreu a dispersão dos dados em relação tanto ao tempo de imersão, quanto à concentração de *HCl* (3 M) na solução, faremos a seguir um breve resumo do ocorrido. Para isso, os coeficientes de variação correspondente às amostras solubilizadas a 1.120 °C, imersas por tempo determinados numa solução contendo 8 % *HCl* + 92 % *NaCl* são exibidos nas tabelas seguintes (tabela 19 à tabela 22).

Tabela 19. Coeficiente de variação obtido nos ensaios de perda de massa do aço superduplex solubilizado a 1.120 °C, no potencial de corrosão, em um meio 8 % *HCl* + 92 % *NaCl*, após 5 h de imersão, sem polarização.

<i>t</i> (h)	Corpo de prova	A (cm <sup>2</sup> )	Massa inicial (g)	Massa final (g)	$\frac{\Delta M}{A}$ (g/cm <sup>2</sup> )	$\frac{\Delta \bar{M}}{A}$ (g/cm <sup>2</sup> )	$CV_{\Delta M/A}$
	CPA - 1120 °C	10,451	12,2299	12,2243	0,00054		
	CPB - 1120 °C	10,985	13,3225	13,3140	0,00077		
	CPD - 1120 °C	12,278	15,0332	15,0254	0,00064		
5	CPA - 1120 °C	10,451	12,0776	12,0686	0,00086	0,0007	0,1872
	CPB - 1120 °C	10,985	13,2062	13,1978	0,00076		
	CPC - 1120 °C	11,850	14,6307	14,6234	0,00062		
	CPD - 1120 °C	12,278	14,9607	14,9541	0,00054		

onde:  $t$  é o tempo de imersão do ensaio;  $A$  é a área total da amostra;  $\frac{\Delta M}{A}$  é a relação entre a perda de massa e a área correspondente;  $\frac{\Delta \bar{M}}{A}$  é a média das relações entre as perdas de massas e suas áreas correspondentes; e  $CV_{\Delta M/A}$  é o coeficiente de variação da perda de massa.

Tabela 20. Coeficiente de variação obtido nos ensaios de perda de massa do aço superduplex solubilizado a 1.120 °C, no potencial de corrosão, em um meio 8 % HCl + 92 % NaCl, após 7 h de imersão.

$t$ (h)	Corpo de prova	$A$ (cm <sup>2</sup> )	Massa inicial (g)	Massa final (g)	$\frac{\Delta M}{A}$ (g/cm <sup>2</sup> )	$\frac{\Delta \bar{M}}{A}$ (g/cm <sup>2</sup> )	$CV_{\Delta M/A}$
7	CPA - 1.120 °C	10,451	12,0076	11,9965	0,0011	0,0010	0,1974
	CPB - 1.120 °C	10,985	13,1522	13,1401	0,0011		
	CPC - 1.120 °C	11,850	14,7614	14,7521	0,0008		
	CPD - 1.120 °C	12,278	14,8502	14,8368	0,0011		
	CPC - 1.120 °C	11,850	14,5693	14,556	0,0011		
	CPD - 1.120 °C	12,278	15,2884	15,2801	0,0007		

Tabela 21. Coeficiente de variação obtido nos ensaios de perda de massa do aço superduplex, solubilizado a 1.120 °C, no potencial de corrosão, em um meio 8 % HCl + 92 % NaCl, após 31 h de imersão.

$t$ (h)	Corpo de prova	$A$ (cm <sup>2</sup> )	Massa inicial (g)	Massa final (g)	$\frac{\Delta M}{A}$ (g/cm <sup>2</sup> )	$\frac{\Delta \bar{M}}{A}$ (g/cm <sup>2</sup> )	$CV_{\Delta M/A}$
31	CPA - 1.120 °C	10,451	11,9319	11,8775	0,0052	0,0058	0,1236
	CPB - 1.120 °C	10,985	13,0725	13,0167	0,0051		
	CPC - 1.120 °C	11,850	14,5194	14,4577	0,0052		
	CPD - 1.120 °C	12,278	14,7697	14,7085	0,0059		
	CPC - 1.120 °C	11,850	15,4765	15,4066	0,0067		
	CPD - 1.120 °C	12,278	15,9811	15,9094	0,0065		

Tabela 22. Coeficiente de variação obtido nos ensaios de perda de massa do aço superduplex, solubilizado a 1.120 °C, no potencial de corrosão, em um meio 8 % HCl + 92 % NaCl, após 51 h de imersão.

$t$ (h)	Corpo de prova	$A$ ( $cm^2$ )	Massa inicial (g)	Massa final (g)	$\frac{\Delta M}{A}$ ( $g/cm^2$ )	$\frac{\Delta \bar{M}}{A}$ ( $g/cm^2$ )	$CV_{\Delta M/A}$
	CPA - 1.120 °C	10,451	13,5407	13,4449	0,0092		
	CPB - 1.120 °C	10,985	13,8541	13,7544	0,0091		
51	CPD - 1.120 °C	12,278	13,8411	13,7485	0,0089	0,0091	0,0187
	CPB - 1.120 °C	10,985	12,8301	12,7205	0,0092		
	CPC - 1.120 °C	11,850	14,3271	14,2300	0,0093		

Portanto, através dos coeficientes de variação apresentados nestas tabelas, fica claro que há, de fato, uma tendência em haver uma menor dispersão dos dados à medida que o tempo de ensaio aumenta, fato este, que se verifica também nos demais ensaios de perda de massa realizados neste trabalho. Fazendo um comparativo análogo, porém, não em função do tempo de imersão, mas sim em relação à concentração de HCl (3 M) no meio, nota-se a mesma tendência em haver uma menor dispersão dos dados à medida que a concentração de HCl (3 M) aumenta.

Agora faremos um comparativo entre a figura 40 e a figura 41, cujas amostras eletroquímicas de UNS S32750 solubilizado nas temperaturas de 1.120, 1.220 e 1.300 °C foram imersas numa solução composta de 14 % HCl (3 M) + 86 % NaCl (3 M).

Nota-se que por meio destas figuras novamente houve uma tendência a aumentar a perda de massa à medida que a temperatura de solubilização aumenta, bem como que há uma tendência de tanto o  $R_1$ , quanto o  $R_p$  diminuírem com o tempo, além disso, eles tendem a diminuir com o aumento da temperatura de solubilização.

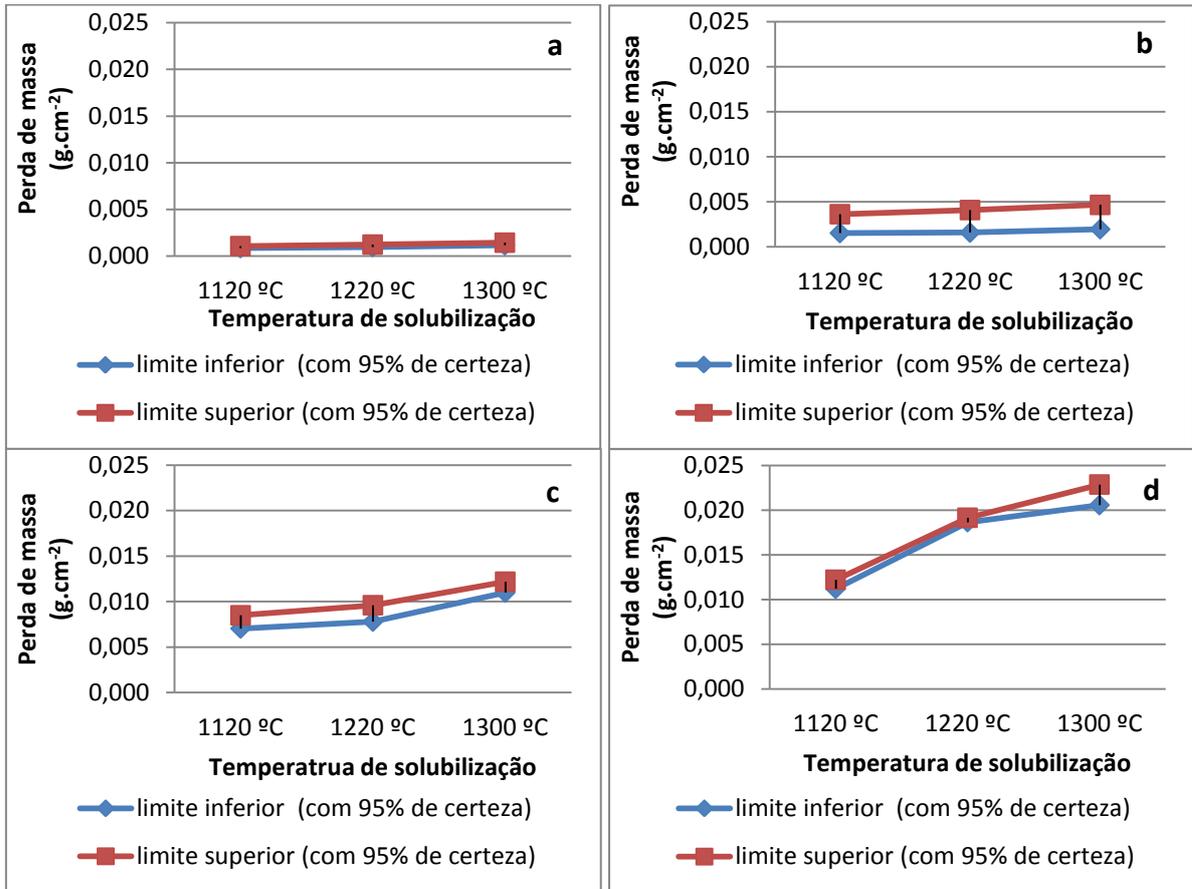


Figura 40. Perda de massa das amostras de *AISD* em meio 14 % *HCl* (3 *M*) + 86 % *NaCl* (3 *M*). a) Ensaio de 5 h b) Ensaio de 7 h c) Ensaio de 31 h e d) Ensaio de 55 h.

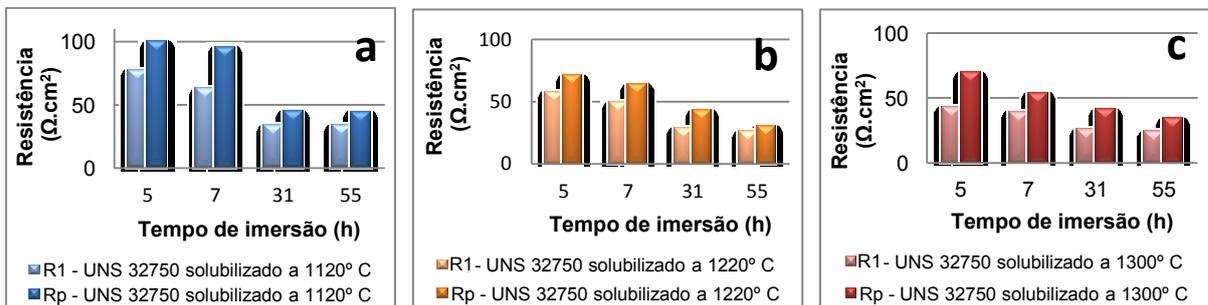


Figura 41.  $R_1$  e  $R_p$  da amostra de *AISD* em relação ao tempo que é imersa na solução 14 % *HCl* (3 *M*) + 86 % *NaCl* (3 *M*). Amostra solubilizada a a)  $T = 1.120\text{ }^\circ\text{C}$  b)  $T = 1.220\text{ }^\circ\text{C}$  c)  $1.300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Então para finalizar essas comparações, verifica-se, por meio das figuras figura 42, figura 43 e figura 44, que outra vez houve uma tendência ao aumento da perda de massa em

função do aumento da temperatura de solubilização do aço inoxidável superduplex utilizado neste trabalho. Não se hesitando de que há uma tendência de tanto o  $R_1$ , quanto o  $R_p$  diminuir com o tempo, ao mesmo passo que eles tendem a diminuir com o aumento da temperatura de solubilização.

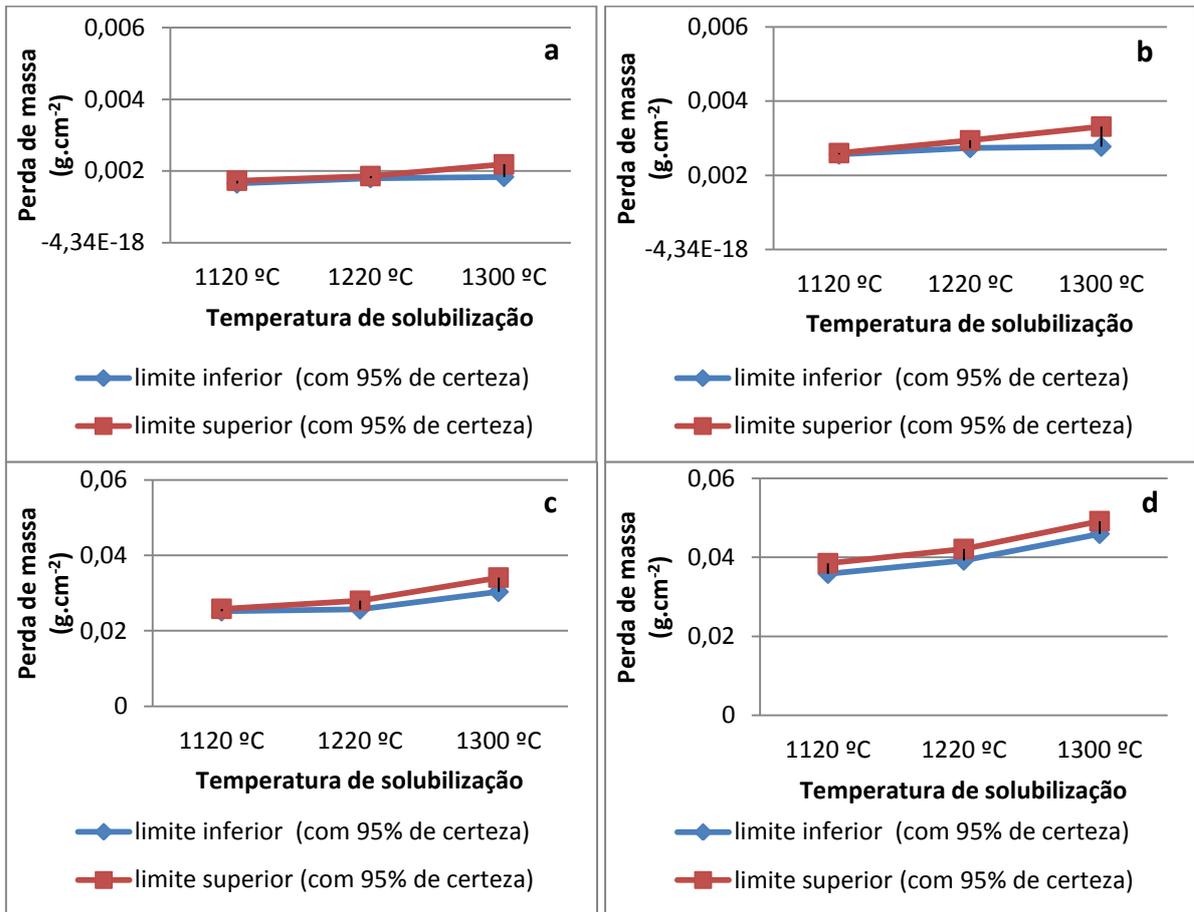


Figura 42. Perda de massa da amostra de aço superduplex em meio 20 %  $HCl$  (3 M) + 80 %  $NaCl$  (3 M) a) ensaio de 5 h b) ensaio de 7 h c) ensaio de 31 h e d) ensaio de 55 h.

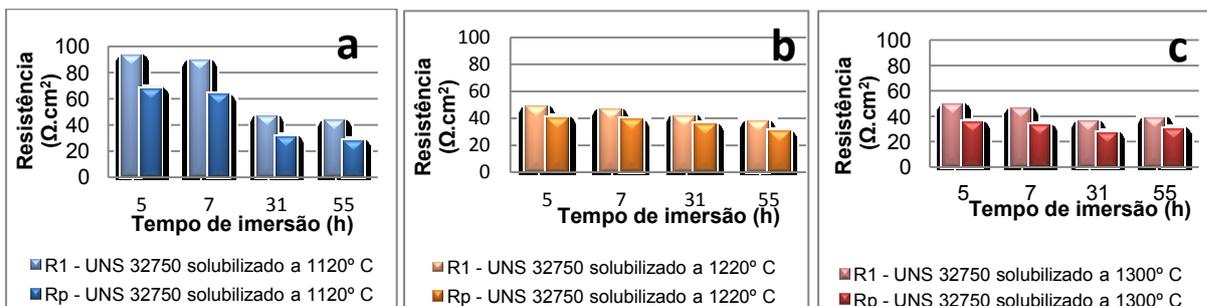


Figura 43.  $R_1$  e  $R_p$  da amostra de AISD em relação ao tempo que é imersa na solução 20 %  $HCl$  (3 M) + 80 %  $NaCl$  (3 M). Amostra solubilizada a a)  $T = 1.120\text{ }^{\circ}C$  b)  $T = 1.220\text{ }^{\circ}C$  c)  $T = 1.300\text{ }^{\circ}C$ .

Em síntese, verifica-se que a perda de massa das amostras superduplex, imersas em meio  $HCl$  (3 M) –  $NaCl$  (3 M) com faixa de  $pH$  entre 0,22 e 0,62, aumenta em função dos seguintes fatores que são listados a seguir:

- do aumento da temperatura de solubilização (de 1.120 °C a 1.300 °C);
- da diminuição de  $R_1$ ;
- da diminuição de  $R_p$ ;
- da diminuição do  $pH$ ; e
- do decurso do tempo de imersão.

Cabe ressaltar, entretanto, que, o coeficiente de correlação entre  $R_1$  ou  $R_p$  com a perda de massa, para cada uma das temperaturas envolvidas, possui um diferente valor. Por este motivo nota-se que, em alguns casos, os valores de  $R_1$  ou  $R_p$  para as temperaturas de solubilização das ligas de estudo a 1.220 e 1300 °C são ligeiramente próximas, sendo que suas respectivas perdas de massa não o eram.

## IV. 6. ASPECTOS MICROESTRUTURAIS

### IV.6.1. Micrografia da amostra não ensaiada.

As amostras foram polidas até a pasta de diamante de 1  $\mu m$ . Em seguida, elas foram atacadas eletroliticamente com  $NaOH$  (40% em massa) durante 12 s, sob o potencial de 3 V, à temperatura ambiente. Este ataque revela a microestrutura, de maneira a proporcionar um significativo contraste entre a fase  $\delta$  (mais escura) e a fase  $\gamma$  (mais clara).

Após este ataque, as amostras foram levadas ao microscópio óptico para obtenção de micrografias com um aumento de 200 vezes, figura 44.

As proporções  $\delta : \gamma$  do *UNS S32750* solubilizado a 1.120 °C, 1.220 °C e 1.300 °C já foram apresentadas na tabela 4 e são respectivamente 1,3 : 1; 1,6 : 1 e 1,9 : 1.

Por inspeção visual da figura 44, ratifica-se o que já foi relatado no item II.7, acerca de alguns mecanismos metalúrgicos acarretados pelo aumento da temperatura de solubilização a partir de  $1.120\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $1.300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tais que a fração volumétrica da fase  $\delta$  aumenta em detrimento da fração volumétrica de fase  $\gamma$  e que tanto o tamanho do grão da fase  $\delta$ , quanto o da fase  $\gamma$ , aumentam, sendo que o da fase  $\delta$  tem um aumento mais acentuado.

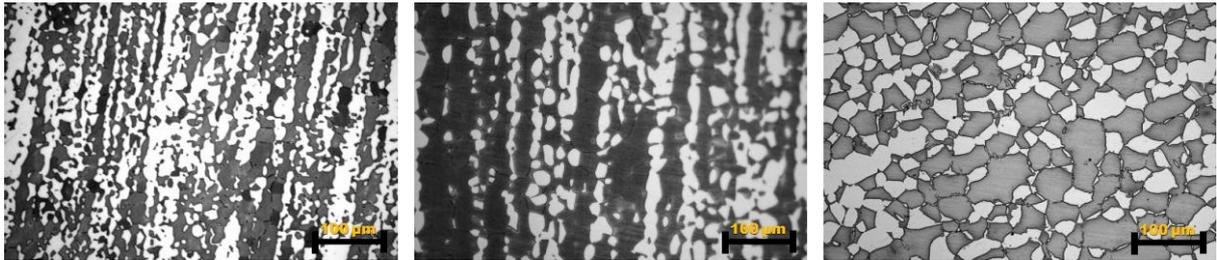


Figura 44. Micrografia de amostras solubilizadas a  $1.120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $1.220\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $1.300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (da esquerda para direita).

Há, contudo outros mecanismos provocados pelo aumento da temperatura de solubilização, que não podem ser visualizados por essas imagens, porém eles já foram relatados no item II.7 e são os seguintes:

- ocorre uma redistribuição dos elementos de liga na matriz caracterizada pela redução do  $Cr_{eq}$  e pelo aumento do  $Ni_{eq}$  na fase  $\delta$ ;
- há uma mudança na morfologia das fases, de acordo com a temperatura de solubilização, sendo constatada, a  $1.300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , uma maior precipitação de austenita intragranular na forma de agulhas e de Windmanstätten nos contornos de grão;
- ocorre uma mudança no fator de forma dos grãos ferríticos e austeníticos; e
- tende-se a aumentar a precipitação de nitretos de cromo, sendo que a amostra solubilizada a  $1.120\text{ }^{\circ}\text{C}$  não apresentou indícios de nitretos de cromo precipitado, segundo observações realizadas com o microscópio ótico.

A possibilidade de esses mecanismos metalúrgicos provocados pelo aumento da temperatura de solubilização, variando de 1.120 °C até 1.300 °C, trazerem implicações no mecanismo eletroquímico do *UNS S32750*, imerso em soluções *HCl – NaCl* com *pH* de 0,22 a 0,62, será discutida nos itens IV.6.3. e IV.6.4.

#### IV.6.2. Micrografia da amostra após imersão em solução 3 M HCl

Após os ensaios eletroquímicos e de perda de massa, as amostras apresentavam um produto de corrosão escuro não aderente, sendo que parte dele era facilmente removida tanto pelo contato físico, quanto por água. A outra parte do produto era facilmente removida por sabão de coco, praticamente não necessitando da realização de decapagem ácida para uma completa remoção. Então, à medida que o meio possuía maior concentração de *HCl* (3 M), mais produto tendia a ser formado.

Com base nisso, foram imersas em solução 3 M *HCl* seis amostras (duas amostras de cada uma das temperaturas de solubilização) e retiradas após 28 h, a fim de se inspecionar esse produto formado, figura 45 e figura 46.



Figura 45. Amostras retiradas após o término do ensaio de 28 h em solução 3 M *HCl*. As duas amostras da esquerda são solubilizadas a 1.120 °C, as duas centrais são solubilizadas a 1.220 °C, e as duas da direita são solubilizadas a 1.300 °C.

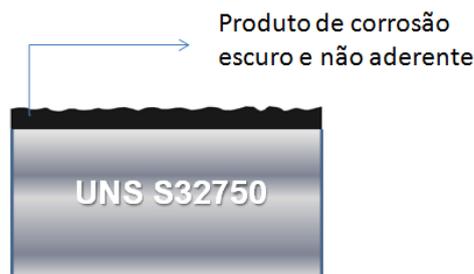


Figura 46. Esquema representativo da amostra após um ensaio severo.

Após serem limpas, essas amostras foram atacadas com  $NaOH$  (20%  $v/v$ ) sob o potencial de 3 V por 12 segundos, para revelação da microestrutura. Da figura 47 até a figura 49 são apresentadas imagens obtidas por microscópio óptico, com aumentos de 200 e de 500 vezes.

Nessas imagens, a fase ferrita está localizada naqueles grãos mais escuros e a fase austenita, nos grãos mais claros. Fazendo um comparativo visual dessas referidas micrografias, nota-se que, quanto maior a temperatura de solubilização, maior a quantidade de ferrita, isso está de acordo com o trabalho de **SATHIRACHINDA et al. (2011)** e de **MIRANDA (2011)**.

Em todas as imagens obtidas, os focos estiveram voltados para a austenita, e conseqüentemente, os grãos ferríticos ficaram desfocados, isso é realçado ainda mais nas imagens com maior ampliação (500 vezes). O fato de haver essa perda do foco na ferrita evidencia sua corrosão preferencial, a qual aumentou com o aumento da temperatura de solubilização. Sendo assim, há uma reciprocidade entre a análise visual dessas micrografias com os resultados obtidos nos ensaios de *EIS* e de perda de massa.

Essa característica catódica da austenita, neste sistema, é corroborada pela inspeção de sua superfície apresentada nessas figuras, onde ainda se verificam os riscos oriundos da lixa de granulometria 600 utilizada na preparação de sua superfície antes de iniciar o ensaio

eletroquímico. Por essas imagens fica claro que a austenita se manteve tão protegida durante esses ensaios que nem mesmo a profundidade daqueles arranhões foi atingida.

Enfim, este trabalho estaria de acordo com diversos trabalhos, tais como **SYMNIOTIS (1995)**, **ALDYKIEWICZ JR et al. (1998)**, **FEMENIA et al. (2001)** e **LO et al. (2006)**, mostrando que no potencial de corrosão do *AISD* de estudo, em meio *HCl*, a ferrita seria o anodo e a austenita seria o catodo.

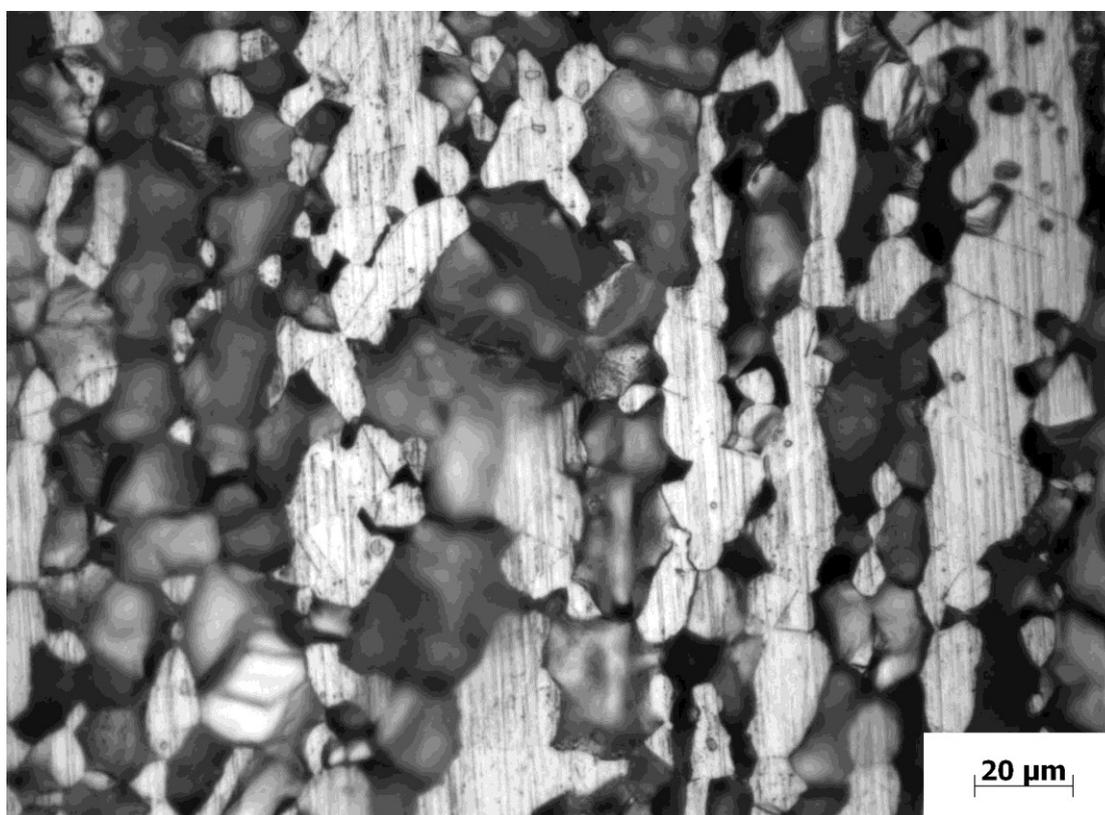
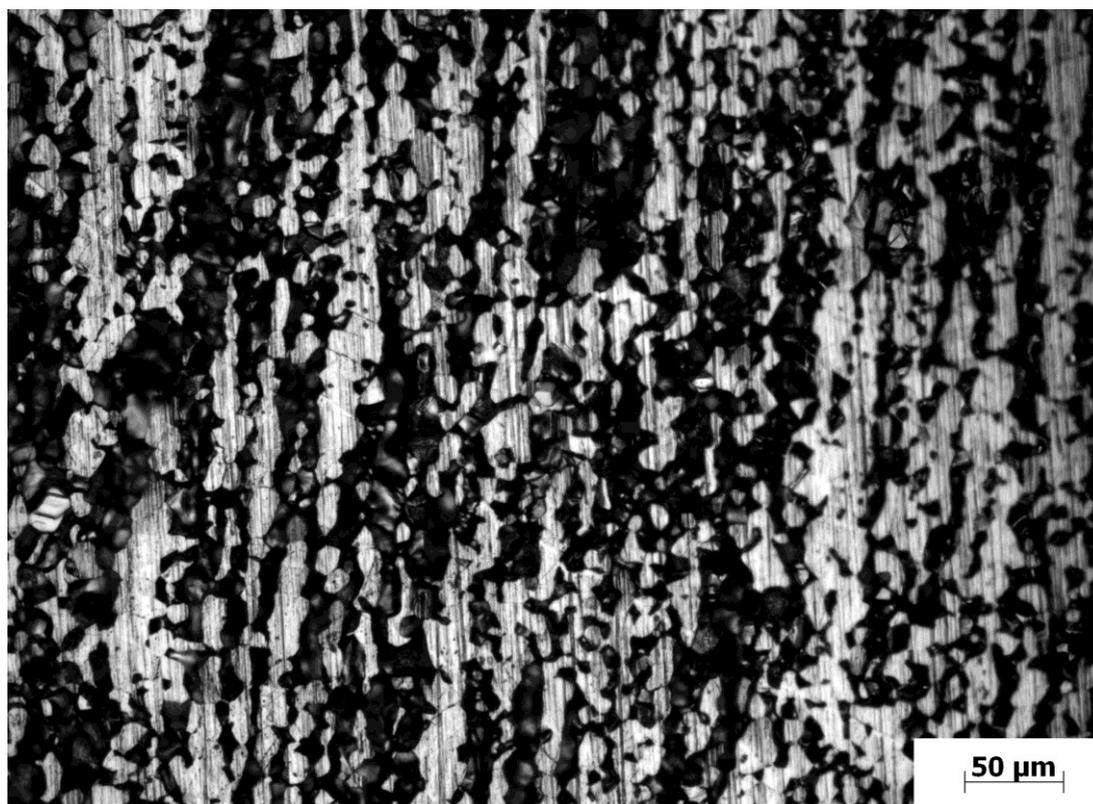


Figura 47. Micrografia óptica da amostra solubilizada a 1.120 °C após imersão por 28 h em solução 3 M HCl, obtida com resolução de 200 X e 500 X (respectivamente).

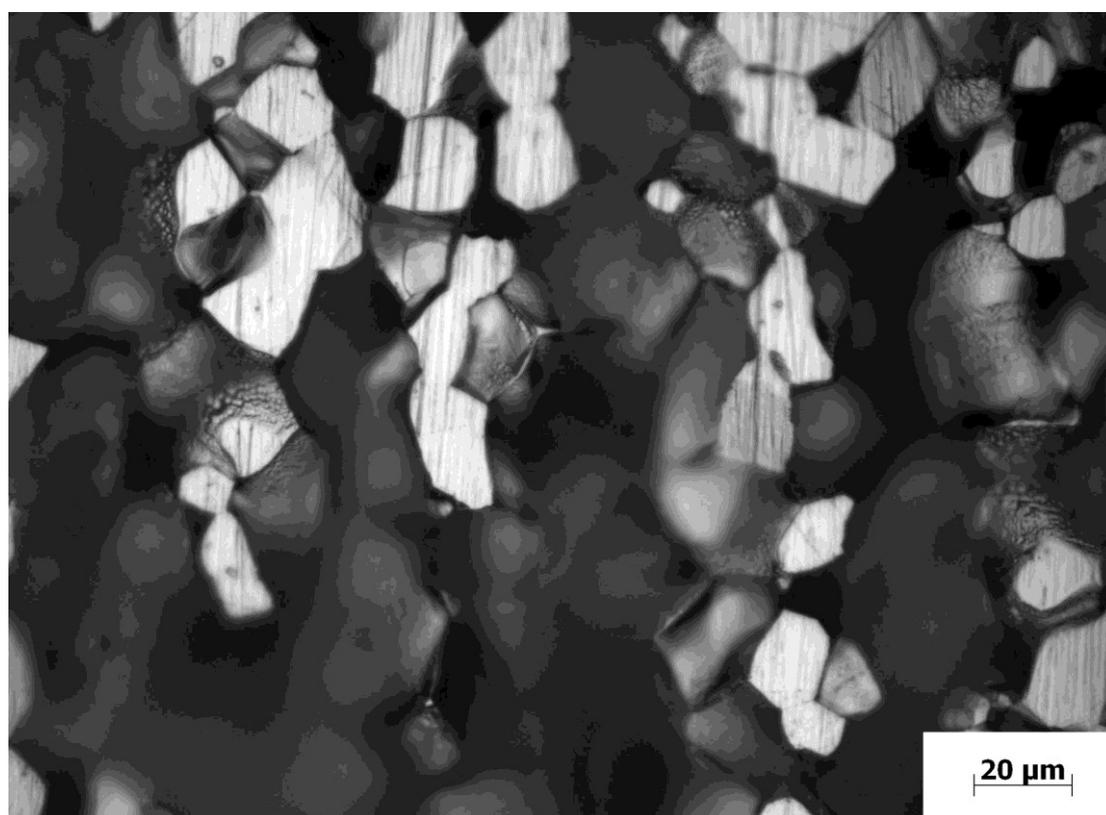


Figura 48. Micrografia óptica da amostra solubilizada a 1.220 °C após imersão por 28 h em solução 3 M HCl, obtida com resolução de 200 X e 500 X (respectivamente).

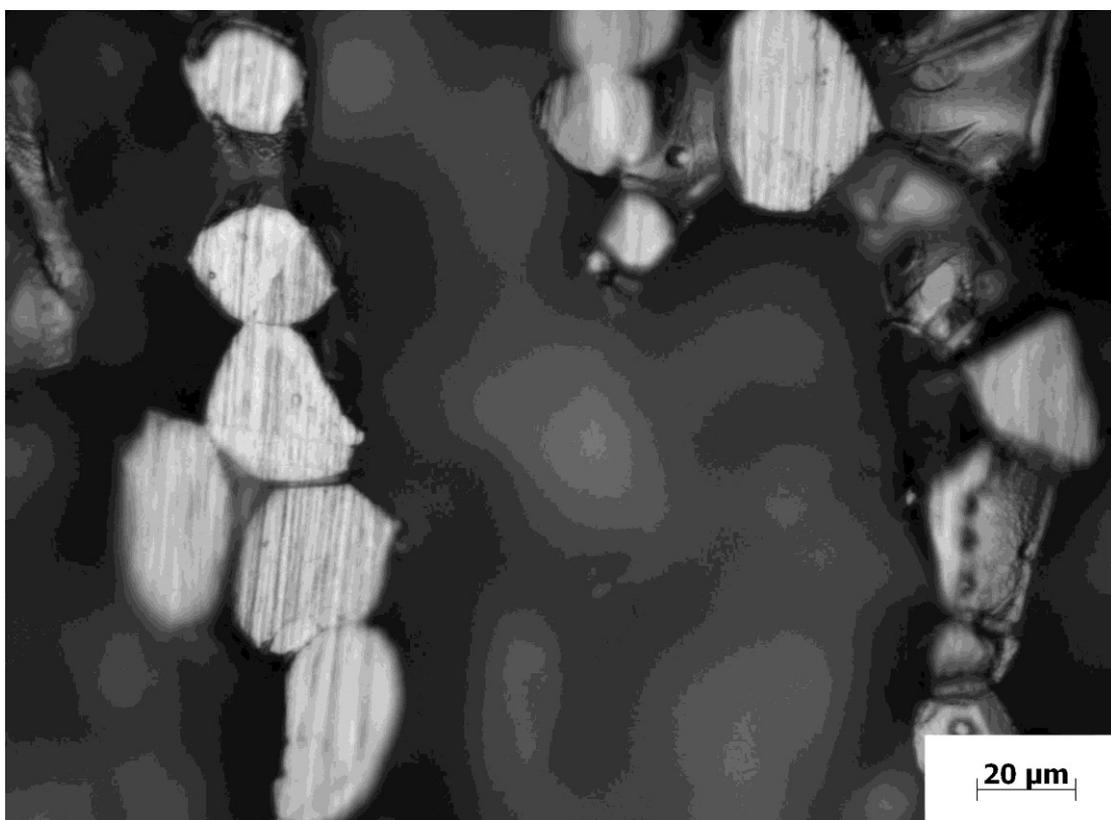


Figura 49. Micrografia óptica da amostra solubilizada a  $1.300\text{ }^{\circ}\text{C}$  após imersão por  $28\text{ h}$  em solução  $3\text{ M HCl}$ , obtida com resolução de  $200\text{ X}$  e  $500\text{ X}$  (respectivamente).

Como essas imagens e as inspeções realizadas durante todo este trabalho mostraram, não foram detectados outros tipos de corrosão, tais como pite ou corrosão intergranular, mas apenas a corrosão seletiva da ferrita em todas as micrografias e inspeções realizadas.

Indubitavelmente, o balanço de fases tem bastante influência na corrosão seletiva em geral, conforme já discutido neste trabalho. Porém outros aspectos também podem exercer uma forte influência nela. Diante disso, faremos a seguir a medição indiretamente do tamanho de grão ferrítico, por meio da determinação da distância interaustenítica.

#### **IV.6.3. Distância Interaustenítica**

Tomou-se como referência o documento **DNV-RP-F112 (2006)** para se determinar a distância interaustenítica das amostras solubilizadas nas três diferentes temperaturas de solubilização, sendo que, os grãos muito pequenos de ferrita foram desprezados.

Com base nisso, a partir da imagem metalográfica de cada uma das amostras solubilizadas a certa temperatura, traçaram-se cinco linhas paralelas ao sentido de laminação da amostra. Então, por meio do software computacional Image Pro <sup>®</sup>, mediu-se a distância do centro geométrico de um grão até o centro do grão adjacente. Após se obterem todos os valores considerados, calculou-se a média entre os mesmos para a determinação da distância interaustenítica (método 1).

Também foi obtida a distância interaustenítica por outro método, cuja diferença em relação ao método 1 se encontra na medição da distância de um contorno de grão austenítico até o contorno de grão austenítico adjacente (método 2), em vez de ter como referência o centro geométrico do grão austenítico, tabela 23.

Não foi realizada a medição por meio de linhas perpendiculares à utilizada nos métodos 1 e 2, já que não há relatos na literatura acerca de anisotropia relacionada com os tipos de mecanismos eletroquímicos abordados neste trabalho.

Tabela 23. Distância Interaustenítica obtida pelo documento **DNV-RP-F112 (2006)**.

Temperatura de solubilização (°C)	Distância Interaustenítica ( $\mu\text{m}$ )	
	Método 1	Método 2
1.120	17	22
1.220	25	30
1.300	29	35

Portanto, comprova-se por esse método que, com o aumento da temperatura de solubilização, a distância interaustenítica aumenta, ou seja, o tamanho do grão de ferrita cresce.

Teoricamente, o aumento do espaçamento interaustenítico poderia ser um dos fatores que contribuíssem para o aumento da corrosão da ferrita, uma vez que áreas maiores de uma região anódica liberariam mais elétrons.

Por inspeção visual da figura 44, a austenita, assim como a ferrita, está crescendo com o aumento da temperatura de solubilização, o que provocaria um maior consumo de elétrons e também contribuiria para uma maior corrosão. Enfim, de fato esse crescimento de grãos poderia implicar numa maior corrente de corrosão, no caso de formação de pares galvânicos.

Há também outros aspectos metalúrgicos, além do balanço de fases e do espaçamento interaustenítico, que teoricamente poderiam provocar o aumento da taxa de corrosão em função do aumento da temperatura de solubilização. Então são tomados como base, para a discussão que é realizada a seguir, os mecanismos metalúrgicos que foram relatados no item II.7.

#### **IV.6.4. Prováveis mecanismos metalúrgicos responsáveis pelo aumento da perda de massa**

Medidas de impedâncias locais (*LEIS*) corroboram o fato de os grãos ferríticos serem menos nobres que os grãos autênticos da amostra duplex em meio *HCl* (3 M) (**ASSIS, et al., 2012**). Conforme já relatado no item II.7, o aumento da temperatura de solubilização provoca uma redistribuição dos elementos, de tal forma que o  $Cr_{eq}$  da ferrita diminui, o que a torna menos nobre, enquanto que seu  $Ni_{eq}$  aumenta, acrescentando-lhe nobreza. Portanto, seria de extrema importância determinar a nobreza de ambas as fases após os tratamentos térmicos envolvidos nesta tese, por meio de técnicas eletroquímicas locais tais como *LEIS* ou Scanning Vibration Probe. É evidente que o potencial eletroquímico está atrelado a aspectos termodinâmicos, contudo, sua medição poderia colaborar para o desenvolvimento de mecanismos cinéticos.

Quanto à questão do balanço ferrita : austenita, se não levássemos em consideração o par galvânico, seria fácil imaginar que quanto maior a quantidade de ferrita (que é menos nobre que a austenita em meio *HCl*), menor nobreza apresentaria o material num aspecto global. Isso justificaria o fato ocorrido neste trabalho de a corrosão ter sido maior no material com maior teor de ferrita. Contudo, de acordo com o trabalho de (**SYMNIOTIS, 1995**), seria um grande equívoco pensar dessa maneira em microestruturas duplex imersa num eletrólito corrosivo.

Outro aspecto metalúrgico que poderia aumentar a taxa de corrosão seria a mudança na morfologia das fases. De acordo com o trabalho de **MIRANDA (2011)**, tende-se a aumentar a precipitação de nitretos de cromo à medida que a temperatura de solubilização aumenta, sendo que a amostra solubilizada a 1.120 °C não apresentou indícios de nitretos de cromo precipitado. Isso certamente favoreceria uma maior corrosão da amostra à medida que a temperatura de solubilização é elevada, uma vez que esta é uma fase deletéria. Além desta

fase, também foi constatada a precipitação de austenita intragranular na forma de agulhas e de Windmanstätten nos contornos de grão da ferrita nas amostras solubilizadas a 1.300 e 1.200 °C. E de acordo com a literatura, essa fase teria uma nobreza inferior a austenita ( $\gamma$ ), o que também poderia contribuir para uma maior taxa de corrosão global.

#### IV.6.5. Micrografia após imersão em solução *HCl* sob polarização na região ativa

Para ser verificado se a dissolução seletiva da ferrita continuaria fora do potencial de corrosão, polarizou-se uma amostra de *UNS S32750* como recebida, pelo tempo de 10 minutos em solução 3 *M HCl* e sob um potencial constante de  $-0,320 V$ , que pertence à região ativa da curva de polarização desse sistema, já que o potencial de circuito aberto deste sistema é de  $-0,360 V$ . Observa-se pela figura 50 que, a corrente inicialmente apresentou um transiente e, em seguida, atingiu um estado estacionário:

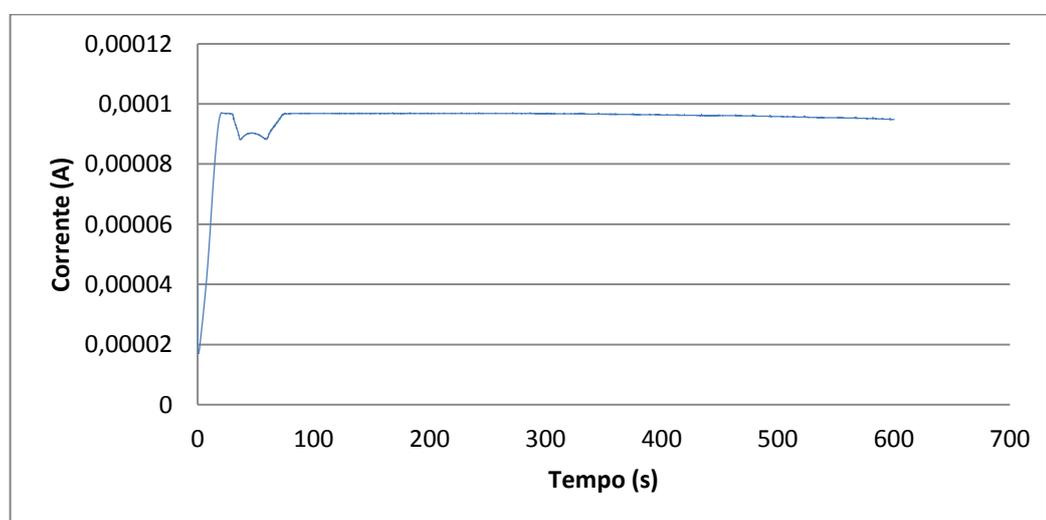


Figura 50. Polarização do aço *UNS S32750* como recebida, por 10 minutos, a  $-0,320 V$ , em solução 3 *M HCl*.

Após esses 10 minutos, a amostra foi retirada da solução e examinada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV*), conforme mostra a figura 51. Nota-se que em todas elas, a ferrita continuou a ser preferencialmente dissolvida em relação à austenita.

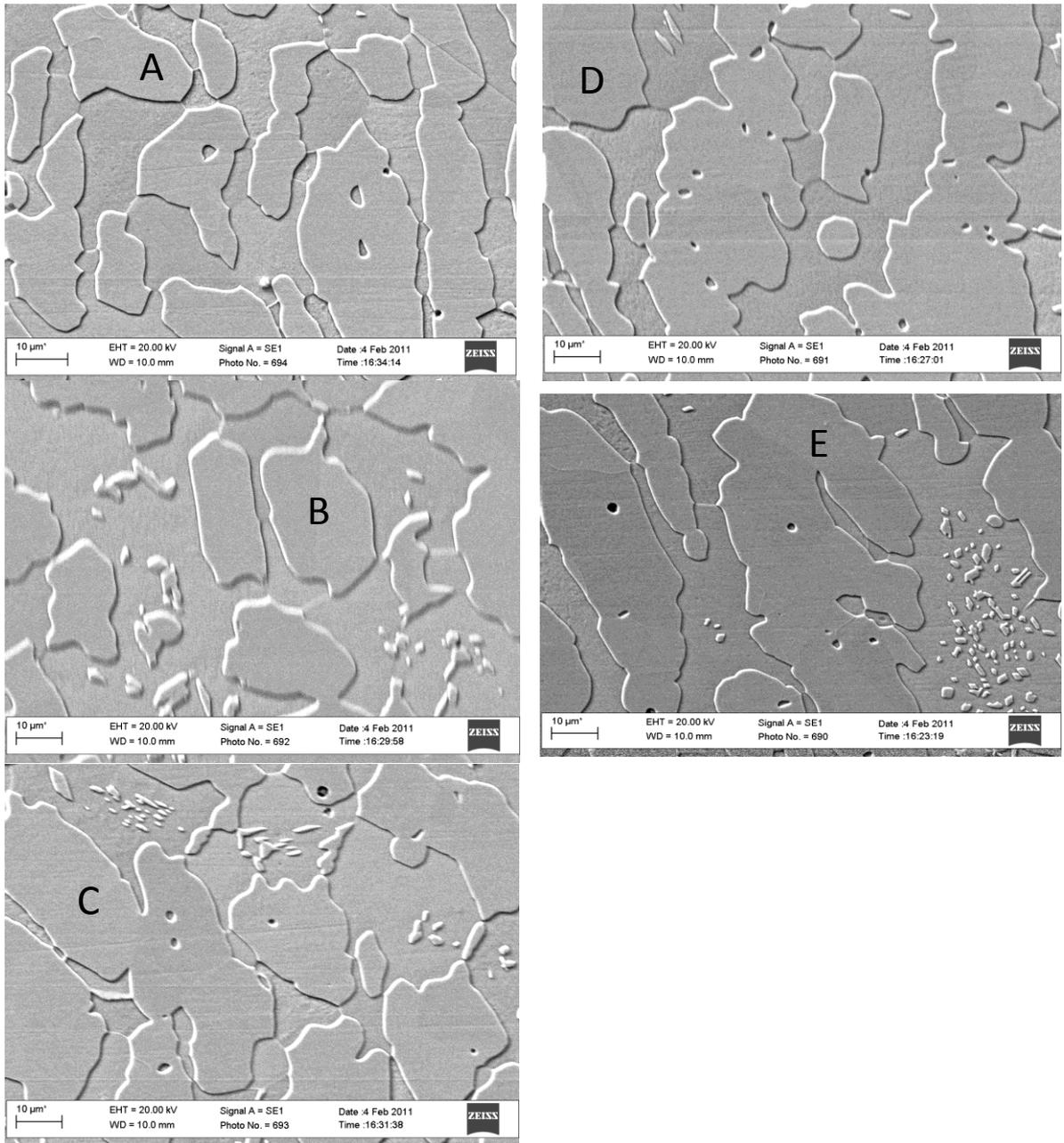


Figura 51. Imagens obtidas por *MEV*, em diferentes regiões de varredura, da polarização, do *UNS S32750* como recebido a  $-0,320\text{ V}$  por 10 minutos em solução *HCl 3 M* (escala de  $10\ \mu\text{m}$ ).

## V. CONCLUSÕES

Enfim, após os resultados obtidos (tanto com *EDR* quanto com eletrodo fixo) por polarização potenciodinâmica; curvas de potencial de circuito aberto vs. tempo de imersão; impedância eletroquímica; análise metalográfica e ensaios de perda de massa em amostras de *UNS S32750* solubilizadas em diferentes tratamentos térmicos de solubilização (1.120°C, 1.220°C e 1.300°C), atingiram-se diversas conclusões neste trabalho. Algumas delas são fatos já relatados na literatura, tais como:

- A capacitância aumenta com a diminuição do *pH*.
- O filme passivo se forma muito facilmente ao ar atmosférico.
- Em meio *HCl* ocorre corrosão seletiva da ferrita, enquanto que a austenita fica praticamente imune.
- Com o aumento da temperatura de solubilização, aumenta-se a distância interaustenítica.
- A região de *VHF* apresenta um comportamento semelhante a Warburg quando há grande quantidade de produto de corrosão poroso e não aderente sobre a superfície do eletrodo.

Outras das conclusões obtidas neste trabalho são fatos até então não reportados na literatura, como são expostos a seguir:

- Não há indícios de outros tipos de corrosão, além da corrosão preferencial da ferrita do aço superduplex imerso em meio *HCl (3M) – NaCl (3M)* com *pH* de  $-0,48$  até  $0,74$ .
- À medida que a temperatura de solubilização do *UNS S32750* em meio *HCl – NaCl* aumenta, promove-se a corrosão seletiva da ferrita, ocorrendo conseqüentemente maior perda de massa global do duplex.

- Os valores de capacitância obtidos são extremamente elevados, comparáveis às dos supercapacitores.
- A capacitância de uma amostra *UNS S32750* solubilizada em determinada temperatura, imersa em meios *HCl (3M) – NaCl (3M)* com *pH* entre  $-0,48$  até  $0,62$ , aumenta com o decorrer do tempo de  $55 h$ , podendo alcançar um valor limite ou não.
- A capacitância de uma amostra *UNS S32750* solubilizada em determinada temperatura, imersa em meios *HCl (3M) – NaCl (3M)* com *pH* entre  $-0,48$  até  $0,62$ , aumenta com a diminuição do *pH*.
- Existe relação entre a perda de massa global do *AISD* e os valores tanto de  $R_1$  quanto de  $R_p$ , em meios *HCl (3M) – NaCl (3M)* possuindo valores de *pH* entre  $0,22$  até  $0,62$ . Porém o coeficiente de correlação entre  $R_1$  ou  $R_p$  com a perda de massa possui um diferente valor, para cada uma das temperaturas de solubilização envolvidas ( $1.120$ ,  $1.200$  e  $1.300$  °C).
- A partir de *pHs* iguais ou superiores a  $0,68$ , é possível verificar a formação de um filme passivo com boas propriedades protetoras nos aços superduplex *UNS S32750* solubilizados a  $1.120$  °C e a  $1.220$  °C imersos em meio em meios *HCl (3M) – NaCl (3M)*.
- O pequeno aumento ou diminuição do potencial observado nos ensaios de *OCP* em relação ao tempo, de um ensaio de impedância para outro, na faixa de *pH* de  $-0,48$  até  $0,62$ , não significa necessariamente que esteja havendo crescimento ou quebra do filme.

Sendo assim, a técnica de impedância eletroquímica se mostrou uma ferramenta muito útil para o acompanhamento da perda de massa do material imerso em solução ácida contendo cloreto, cuja faixa de *pH* pertence ao intervalo de  $-0,48$  até  $0,62$ . Concluiu-se que

existe uma relação entre medidas de impedância (tanto em função de  $R_1$ , quanto em função de  $R_p$ ) e a perda de massa global do aço inoxidável superduplex *UNS S32750*, em quaisquer das temperaturas de solubilização.

Nesta tese verificou-se, portanto, o efeito global das temperaturas de solubilização no comportamento eletroquímico de aços *UNS S32750* em meios ácidos, ou seja, o aspecto envolvido foi de ordem macroscópica. Uma complementação do estudo aqui realizado, por meio de técnicas eletroquímicas locais, poderia, portanto ser realizada, visto que assim poderíamos entender esses mecanismos eletroquímicos microscopicamente. Dessa forma seria possível se obter conclusões definitivas a respeito da influência de cada mecanismo metalúrgico no comportamento eletroquímico do sistema aqui estudado.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. ALDYKIEWICZ JR, A. J. e ISAACS, h. S. 1998. Dissolution characteristics of duplex stainless steels in acidic environments. *Corrosion Science*. 1998, Vol. 40, 10, pp. 1627–1646.
2. ALKIRE, RICHARD C. e KOLB, DIETER M. 2008. *Advances in Electrochemical Science and Engineering*. Darmstadt : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. p. 374. Vol. 8.
3. ALVAREZ-ARMAS, IRIS. 2008. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. *Recent Patents on Mechanical Engineering*. 2008, Vol. 1, pp. 51-57.
4. ALVAREZ-ARMAS, IRIS e MOREUIL, SUZANE DEGALLAIX. 2009. *Duplex Stainless Steels*. Hoboken : John Wiley & Sons, 2009. p. 464.
5. AOKI, I.V., TRIBOLLET, B., et al. 2001. Ac-impedance and Raman spectroscopy study of the electrochemical behaviour of pure aluminium in citric acid media. *Electrochimica Acta*. - São Paulo e Paris : [s.n.], 2001. - Vol. 46. - pp. 1871–1878
6. *ASM Handbook: Volume 1*. 1990. *Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys*. USA : ASM International, 1990. Vol. 1.
7. *ASM Handbook: Volume 13*. 1992. *Corrosion*. 4.ed. U.S.A. : ASM International, 1992. p. 3454. Vol. 13.
8. ASSIS, KIOSHY SANTOS DE. 2011. Aspectos metalúrgicos e susceptibilidade à corrosão localizada do aço inoxidável superduplex UNS S32760. *Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais*. 2011, p. 130.

9. ASTM G1. 1990. Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens. American Society for testing and materials (ASTM). 1990.
10. ASTM G31. 1999. Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals. American Society for Testing Materials (ASTM). 1999.
11. BABIĆ, R. e METIKOŠ-HUKOVIĆ, M. 1993. Semiconducting properties of passive films on AISI 304 and 316 stainless steels. *J. Electroanal. Chem.* 1993, Vol. 358, pp. 143-160.
12. BADESHIA, H. K. D. H. e HONEYCOMBRE, R. W. K. 2006. *Microstructure and Properties*. 3.ed. Oxford : Butterworth-Heinemann, 2006. p. 360.
13. BAGOTSKY, V.S. 2006. *Fundamentals of electrochemistry*. 2.ed. Hoboken : John Wiley & Sons, Inc, 2006. p. 719.
14. BARCIA, O. E., et al. 1996. Anodic dissolution of metals under mass transport control. *Electrochimica Acta*. 1996, Vol. 41, pp. 1385-1391.
15. BARD, ALLEN J. e FAULKNER, LARRY R. 2001. *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*. 2.ed. New York : John Wiley & Sons, Inc, 2001. p. 833.
16. BARSOUKOV, E. e MACDONALD, J. R. 2005. *Impedance Spectroscopy*. 2.ed. Hoboken : John Wiley & Sons, Inc., 2005. p. 595.
17. BOJINOV, M., et al. 2000. Coupling between ionic defect structure and electronic conduction in passive films on iron, chromium and iron–chromium alloys. *Electrochimica Acta*. 2000, Vol. 45, pp. 2029–2048.
18. BRETT, C. M. A. e BRETT, A. M. O. 1993. *Electrochemistry Principles, Methods, and Applications*. New York : Oxford University Press, 1993. p. 427.

19. CHAO, C. Y., LIN, L. F. e MACDONALD, D. D. 1981. A Point Defect Model for Anodic Passive Films. I. Film Growth Kinetics. *J. Electrochem. Soc.* 1981, Vol. 128, 6.
20. —. 1982. A Point Defect Model for Anodic Passive Films. II. Chemical Breakdown and Pit Initiation. *J. Electrochem. Soc.* 1982, Vol. 128, 6.
21. —. 1982. A Point Defect Model for Anodic Passive Films. III. Impedance Response. *J. Electrochem. Soc.* 1982, Vol. 129, 9.
22. CHAPMAN, D. L. 1913. *Philos. Mag.* 1913, Vol. 25, p. 475.
23. CHARLES, JACQUES. 2009. Corrosion resistance properties. [A. do livro] IRIS ALVAREZ-ARMAS e SUZANNE DEGALLAIX-MOREUIL. *Duplex Stainless Steels.* 2009, pp. 47-113.
24. CHENG, XUE-QUN, LI, XIAO-GANG e DU, CUI-WEI. 2009. Properties of passive film formed on 316L / 2205 stainless steel by Mott-Schottky theory and constant current polarization method. *SCIENCE IN CHINA PRESS.* 2009, Vol. 54, pp. 2239-2246.
25. CHIN, ROBERT J. e KEN NOBE. 1972. Solutions, Electrodeposition Kinetics of Iron in Chloride. *J. Electrochem. Soc.* 1972, Vol. 119, 11, p. 1457.
26. COLE, KENNETH S. e COLE, ROBERT H. 1941. Dispersion and Absorption in Dielectrics. 1. Alternating Current Characteristics. *Journal of Chemical Physics.* 1941, Vol. 9.
27. CONWAY, B. E., BOCKRIS, J. O'M. e WHITE, R. E. 2002. Modern aspects of electrochemistry vol. 32. New York : Kluwer Academic Publishers, 2002. p. 420.

28. COUGHANOWR, DONALD R. 1991. Process systems analysis and control. 2.ed. s.l. : McGraw-Hill, Inc., 1991.
29. D.S. CARVALHO, C.J.B. JOIA, O.R. MATTOS. 2005. Corrosion rate of iron and iron–chromium alloys in CO<sub>2</sub> medium. Corrosion Science. 2005, Vol. 47, pp. 2974–2986.
30. DEMIDOV, A. I., DOMANSKII, V. K. e MORACHEVSKII, A. G. 2001. Electrochemical Behavior of Lithium in Aqueous Solutions of Alkali Metal Hydroxides. Russian Journal of Applied Chemistry. 2001, Vol. 74, 7, pp. 1118-1121.
31. DNV-RP-F112. Design of Duplex Stainless Steel Subsea Equipment Exposed to Cathodic Protection. - Norway : Det Norske Veritas, 2006. - p. 18.
32. ECKENROD, J. J. e PINNOW, K. E. 1984. Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel. New developments in stainless steel technology. 1984, pp. 77-87.
33. EPELBOIN, I., KEDDAM, M. e TAKENOUTI, H. 1972. Use of Impedance Measurements for the Determination of the Instant Rate of Metal Corrosion”. J. Appl. Electrochem.,. 1972, Vol. 2, pp. 71-79.
34. Euro Inox. [http://www.euro-inox.org/technical\\_tables/index.php](http://www.euro-inox.org/technical_tables/index.php) [Online]. - Acesso em: 14 de 11 de 2011.
35. FEMENIA, M., et al. 2001. In situ study of selective dissolution of duplex stainless steel 2205 by electrochemical scanning tunnelling microscopy. Corrosion Science. 2001, Vol. 43, 10, pp. 1939-1951.

36. FERREIRA, M. G. S., et al. 2002. Semiconducting Properties of Oxide and Passive Films Formed on AISI 304 Stainless Steel and Alloy 600. *J. Braz. Chem. Soc.* 2002, Vol. 13, 4, pp. 433-440.
37. FONTES, T. F. 2009. Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UN 52N+. Tese (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo: São Paulo : s.n., 2009. p. 92.
38. GARZÓN, C. M. e TSCHIPTSCHINC, A.P. 2005. Nitretação Gasosa em alta Temperatura de Aços Inoxidáveis. 2005, Vol. 10, 4, pp. 502 – 525.
39. GOUY, G. 1910. *J. Chim. Phys.* 1910, Vol. 457, p. 9.
40. GRAHAME, DAVID C. 1947. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chem. Rev.*, 1947, Vol. 41, pp. 441–501.
41. GRAY, J.J., DASHER, B.S. EL e ORME, C.A. 2006. Competitive effects of metal dissolution and passivation modulated by surface structure: An AFM and EBSD study of the corrosion of alloy 22. *Surface Science.* 2006, Vol. 600, pp. 2488–2494.
42. GROVE, A. S. 1967. *Physics and Technology of Semiconductor Devices.* New York : John Wiley & Sons, 1967. p. 367.
43. HALLIDAY, D., RESNICK, R. e WALKER, J. 2009. *Fundamentos de Física 3 - Eletromagnetismo.* 8.ed. Rio de Janeiro : LTC, 2009. p. 395. Vol. 3.
44. HELMHOLTZ, H. L. VON. 1879. *Wied. Ann.* 1879, Vol. 7, p. 337.

45. IMO. 2009. Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels. 2009, 2.ed.
46. International Nickel Company. 1974. Resistance of Nickel and High Nickel Alloys to Corrosion by Hydrochloric Acid, Hydrogen Chloride, and Chlorine. s.l. : Inc, 1974.
47. ISO 12732. 2006. Corrosion of Metals and alloys – electrochemical Potentiokinetic Reactivation measurement using the double loop. 2006.
48. K. ASAMI, K. HASHIMOTO and S. SHIMODAIRA. 1978. An XPS study of the passivity of a series of iron-chromium alloys in sulphuric acid. Corrosion Science. 1978, Vol. 18, pp. 151 - 160.
49. KELLY, ROBERT G., et al. 2003. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. New York : Marcel Dekker, Inc., 2003. p. 426.
50. KIRCHHEIM, R. 1987. GROWTH KINETICS OF PASSIVE FILMS. Electrochimica Acta. 11, 1987, Vol. 32, pp. 1619-1629.
51. KRONIG, BY R. DE L. 1926. On the theory of dispersion of X-Rays. J.O.S.A. & R.S.I. 1926, Vol. 12, 6.
52. LILJAS, M. 2008. 80 Years with duplex steels, a historic review and prospects for the future. 6th European Stainless Steel Conference. 2008, 6th, p. 6.
53. LIU, C.T. e WU, J.K. 2007. Influence of pH on the passivation behavior of 254SMO stainless steel in 3.5% NaCl solution. Corrosion Science. 2007, Vol. 49, pp. 2198–2209.

54. LO, I-HSUANG, et al. 2006. Effect of electrolyte composition on the active-to-passive transition behavior of 2205 duplex stainless steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl solutions. *Corrosion Science*. 2006, Vol. 48, pp. 696–708.
55. MACDONALD, DIGBY D. 1999. Passivity - the key to our metals-based civilization. *Pure Appl. Chem*. 1999, Vol. 71, 6, pp. 951-978.
56. MACDONALD, DIGBY D., et al. 2004. An electrochemical impedance study of Alloy-22 in NaCl brine at elevated temperature: II. Reaction mechanism analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004, Vol. 572, pp. 421–431.
57. MAGNABOSCO, R. 2001. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, USP: São Paulo : Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, 2001. p. 181.
58. HSU, C.H. e MANSFELD, F. 2001. Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter  $Y_0$  into a Capacitance. *Corrosion*. 2001, Vol. 57, pp. 747-748.
59. MANSFELD, FLORIAN. 2009. Fundamental aspects of the polarization resistance technique - the early days. *J Solid State Electrochem*. 2009, Vol. 13, pp. 515–520.
60. MATTOS, O. R., et al. 2001. Study of the Hydrogen Permeation Process Using the Classical Method and Impedance Technique. *The New Trends In Electrochemical EIS And Ena*. 2001, Vols. 2000-24, pp. 119-130.
61. MATTOS, OSCAR ROSA. 1982. Discussão dos resultados mais significativos da literatura referente à aplicação de corrente alternada na medida da velocidade de corrosão. Palestra proferida à ABRACO. Rio de Janeiro – RJ, 1982.

62. MIRANDA, MARCELO. 2011. Aspectos metalúrgicos e de corrosão do aço inoxidável superduplex UNS S32750 solubilizado. Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica. 2011.
63. N. SATO apud MACDONALD, DIGBY D. 1999. Passivity - the key to our metals-based civilization. *Pure Appl. Chem.* 1999, Vol. 71, 6, pp. 951-978.
64. NACE MR0175. 2001. Petroleum and natural gas industries – Materials. ISO 15156-1. 2001.
65. NATARAJAN, R., et al. 2009. XPS Analysis of Passive Film on Stainless Steel. *The Open Corrosion Journal.* 2009, Vol. 2, pp. 114-124.
66. NILSSON, J. -O. 1992. Superduplex stainless steels. *Materials Science and Technology.* 1992, Vol. 8, pp. 685-700.
67. NUSSENZVEIG, HERCH MOYSÉS. 1997. Curso de Física Básica 3: Eletromagnetismo. 1.ed. São Paulo : Edgard Blücher, 1997. p. 323. Vol. 3.
68. OLEFJORD, INGEMAR e ELFSTRÖM, BENGT-OLOF. 1982. The Composition of the Surface During passivation of stainless steels. *Corrosion.* 1982, Vol. 38, pp. 46-52.
69. OLSSON, C.-O.A. e LANDOLT, D. 2003. Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth. *Electrochimica Acta.* 2003, Vol. 48, pp. 1093 -1104.
70. ORAZEM, M. E. e TRIBOLLET, B. 2008. *Electrochemical Impedance spectroscopy.* New Jersey : John Wiley & Sons, Inc, 2008. p. 523.

71. PADILHA, ANGELO FERNANDO e PLAUT, RONALD LESLEY. 2009. Phase Transformation and Microstructure. [A. do livro] IRIS ALVAREZ-ARMAS e SUZANNE DEGAILLAI-MOREUIL. Duplex Stainless Steels. s.l. : Wiley, 2009.
72. PENSADO, OSVALDO, URQUIDI-MACDONALD, MIRNA e MACDONALDC, DIGBY D. 2001. Electrochemical Behavior of Lithium in Alkaline Aqueous Electrolytes. III. Impedance Model. Journal of The Electrochemical Society. 10, 2001, Vol. 148, pp. 386-399.
73. PLIETH, W. 2008. Electrochemistry for Materials Science. 1.ed. Amsterdam - The Netherlands : Elsevier B.V., 2008. p. 433.
74. POTGIETER, J. H. e CORTIE, M. B. 1991. Determination of the microstructure and alloy element distribution in experimental duplex stainless steels. Materials characterization. 1991, Vol. 26, pp. 155-65.
75. SÁNCHEZ, R., et al. 2002. Effects of Composition and Thermal History on the Phase Balance and Elements Distribution of Standard and Modified Duplex Stainless. Fourth Stainless Steel Science and Market Congress. 2002.
76. SANTANU BERA, S. RANGARAJAN, S.V. NARASIMHAN\*. 2000. Electrochemical passivation of iron alloys and the film characterisation by XPS. Corrosion Science. 2000, Vol. 42, pp. 1709-1724.
77. SANTOS, FABRICIO SIMÃO DOS, GHENO, SIMONI MARIA e KURI, SEBASTIÃO ELIAS. 2007. Microscopia de varredura por sonda (SPM) aplicada a aços inoxidáveis dúplex. R. Esc. Minas. 2007, Vol. 60, 1, pp. 183-187.

78. SATHIRACHINDA, NAMURATA, et al. 2011. Scanning Kelvin probe force microscopy study of chromium nitrides in 2507 superduplex stainless steel—Implications and limitations. *Electrochimica Acta*. 2011, Vol. 56, pp. 1792–1798.
79. SATO, NORIO e COHENESTÃO, MORRIS. 1964. The Kinetics of Anodic Oxidation of Iron in Neutral Solution. *J. Electrochem. Soc.* 1964, 5, pp. 519-522.
80. SEDRIKS, A. J. 1996. *Corrosion of stainless steels*. 2.ed. New York : Wiley-Interscience, 1996, p. 464.
81. SHEIR, L. L e JARMAN, R. A. 2000. *Corrosion*. OXFORD : Butterworth-Heinemann, 2000. p. 1418. Vol. 1.
82. SKOOG, DOUGLAS A. 2002. *Princípios de análise Instrumental*. 5.ed. Porto Alegre : Bookman, 2002. p. 835.
83. SOLOMON e JR, H. D. DEVINE. 1982. Duplex stainless steels – a tale of two phases. In: *Duplex stainless steels – conference proceedings*. 1982, pp. 693-756.
84. SRIDHAR, N. e KOLTS, J. 1987. Effects of Nitrogen on the Selective Dissolution of a Duplex Stainless Steel. *Corrosion*. 1987, Vol. 43, pp. 646-651.
85. STERN, O. 1924. *Z. Electrochem.* 1924, Vol. 30, p. 508.
86. SYMNIOTIS, E. 1995. Dissolution Mechanism of Duplex Stainless Steels in the Active-to-Passive Transition Range and the Role of Microstructure. *Corrosion Science*. 1995, Vol. 51, 8, p. 10.
87. —. 1990. Galvanic Effects on the Active Dissolution of Duplex Stainless Steels. *CORROSION*. 1990, Vol. 46, 1.

88. —. 1988. Selective corrosion of duplex stainless steels. 1988, pp. 176-85.
89. TSAU, WEN-TA e CHEN, JHEN-RONG. 2007. Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel. *Corrosion Science*. 2007, Vol. 49, pp. 3659–3668.
90. URQUIDI-MACDONALD, et al. 2001. The electrochemical behavior of lithium in alkaline aqueous electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2001, Vol. 47, pp. 833–840.
91. VERWEY, E. J. W. 1935. Electrolytic conduction of a solid insulator at high fields. The formation of the anodic oxide film on aluminium. *Physica*. 1935, Vol. 2, pp. 1059–1063.
92. VETTER, K. J. 1971. General kinetics of passive layers on metals. *Electrochimica Acta*. 1971, Vol. 16, p. 1923 to 1937.
93. VETTER, K.J. e GORN, F. 1973. Kinetics of layer formation and corrosion processes of passive iron in acid solutions. *Electrochimica Acta*. 1973, Vol. 18, pp. 321–326.
94. WANG, JOSEPH. 2006. *Analytical electrochemistry*. 3.ed. Hoboken : John Wiley & Sons, Inc, 2006. p. 250.
95. WEST, J. M. 1965. *Electrodeposition and corrosion process*. London : The Camelot Press, 1965. p. 189.
96. WHITE, RALPH E., BOCKRIS, J. O' M. e CONWAY, B. E. 1986. *Modern aspects of electrochemistry*. New York : Plenum Press, 1986. p. 364. Vol. 18.
97. WHITE, RALPH E., BOCKRIS, J. O'M. e CONWAY, B. E. 2002. *Modern aspects of electrochemistry*. New York : Kluwer Academic Publishers, 2002. p. 644. Vol. 33.

98. WOLYNEC, Stephan. 2003. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo : EdUSP, 2003.
99. World Steel Association. <http://www.worldsteel.org/statistics/statistics-archive.html> [Online]. - Acesso em: 12 de 02 de 2012.
100. ZOLTOWSKI, PIOTR. 1998. On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1998, Vol. 443 , pp. 149–154.