



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E MATERIAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE  
MATERIAIS**

**HILLANE MIRELLE LOPES FERREIRA DE LIMA**

**EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA PASSIVAÇÃO DOS AÇOS  
INOXIDÁVEIS SUPERDUPLEX ASTM A 890/A 890M GRAU 5A E 6A**

**FORTALEZA**

**2017**

HILLANE MIRELLE LOPES FERREIRA DE LIMA

**EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA PASSIVAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS  
SUPERDUPLEX ASTM A 890/A 890M GRAU 5A E 6A**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Degradação de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

**FORTALEZA**

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

L852e Lopes Ferreira de Lima, Hillane Mirelle.

Efeito do tratamento térmico na passivação dos aços inoxidáveis superduplex ASTM A 890/A 890M GRAU 5A E 6A. / Hillane Mirelle Lopes Ferreira de Lima. – 2017.  
100 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

1. Filme passivo. 2. Tratamento térmico. 3. Fragilização a 475 °C. 4. Alfa linha. I. Título.

CDD 620.11

---

HILLANE MIRELLE LOPES FERREIRA DE LIMA

**EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA PASSIVAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS  
SUPERDUPLEX ASTM A 890/A 890M GRAU 5A E 6A**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Degradação de materiais.

Aprovada em: 20/02/2017.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Walney Silva Araújo (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico (IPRJ).

---

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus, ao meu esposo Ismael, a minha mãe  
Silvana e minha avó Eliza por todo apoio,  
cumplicidade e incentivo. Minha eterna  
gratidão, amor e respeito.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo cuidado, por segurar minha mão nos momentos difíceis e por seu amor desde sempre e em todas as situações.

Ao meu esposo, amigo e companheiro Ismael, por todo amor, incentivo e compreensão, que sempre me dão força para alcançar meus objetivos.

À minha mãe e amiga, Silvana, que sempre me apoiou em todas as etapas da minha vida, não medindo esforços para que eu passasse por cada uma delas.

À minha querida avó, Eliza, pelo cuidado e atenção nos meus estudos ao longo desses anos.

À todos os amigos e familiares que contribuíram de alguma forma para meu crescimento pessoal e profissional.

Ao professor Dr. Walney pela orientação e pela confiança no meu trabalho desde a época de iniciação científica.

Ao professor Dr. Ivan N. Bastos pelas correções, sugestões e pela sua disponibilidade em me receber em seu laboratório com tão boa vontade.

Aos amigos do LPC, pelos bons momentos e pelo auxílio sempre que necessário.

Aos colegas que conheci no Laboratório de Corrosão em Nova Friburgo pela ajuda, hospitalidade e companhia.

Aos colegas de mestrado participantes dessa experiência pela companhia e apoio ao longo do curso.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho. Especialmente, ao Thiago Cesar pela disponibilidade em fazer as análises de MEV sempre que solicitado.

Aos professores Ivan Bastos e Pedro de Lima, participantes da banca examinadora pelo tempo e as importantes contribuições.

À empresa *Sulzer* pelo fornecimento dos materiais utilizados.

À empresa Usiminas pela análise da composição química do material.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio e pelo investimento em pesquisas.

“É melhor estar preparado para uma oportunidade e não ter nenhuma, do que ter uma oportunidade e não estar preparado.”  
(Whitney Young Jr.)

## RESUMO

O comportamento dos aços inoxidáveis superduplex ASTM A890/A 890M grau 5A e 6A submetidos por diferentes tempos de envelhecimento a 475 °C em meio contendo 60.000 ppm de NaCl foi investigado por meio das técnicas de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica, cronoamperometria e teste de corrosão galvânica. A 475 °C ocorre a decomposição espinodal da fase ferrita em uma fase rica em cromo ( $\alpha'$ ) e uma fase rica em ferro ( $\alpha$ ). Como resultado da formação da fase  $\alpha'$ , ocorrem flutuações do teor de cromo no interior dos grãos de ferrita, afetando diretamente a passividade e consequentemente a resistência à corrosão dessas ligas. Além disso, a fase  $\alpha'$  ocasiona um progressivo endurecimento do material. Embora o efeito da precipitação da alfa linha seja conhecido, é importante caracterizar o grau de fragilização do material com diferentes tempos de envelhecimento a 475 °C, por meio de um estudo de sua passividade. Dessa forma, são obtidos os parâmetros que restringem suas aplicações. Adicionalmente, as variações nas propriedades mecânicas causadas pela precipitação de  $\alpha'$  foram estudadas por meio de medidas de microdureza Vickers. Os resultados mostraram um aumento gradativo nos valores de dureza para fase ferrita, enquanto que para a austenita não foram observadas grandes variações, indicando que a fragilização do aço está relacionada ao endurecimento da fase ferrita. Esse resultado também sugere um aumento da cinética de precipitação da alfa linha com o aumento do tempo de envelhecimento. Os testes eletroquímicos indicaram uma diminuição da estabilidade do filme passivo.

**Palavras-chave:** Filme passivo, tratamento térmico, fragilização a 475 °C, alfa linha.

## ABSTRACT

The electrochemical behavior of ASTM A890/A 890M GR 5A and 6A super duplex stainless steels in aqueous 60,000 ppm NaCl solution, previously submitted to aging thermal treatment at 475 °C, was investigated by potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, chronoamperometry and galvanic corrosion tests. At 475 °C occurs a spinodal decomposition of ferrite to chromium-rich phase,  $\alpha'$ , and iron-rich phase,  $\alpha$ . As a result of the  $\alpha'$  phase formation, there were fluctuations of the chromium content inside of ferrite grains, directly affecting the passivity and consequently the corrosion resistance of these alloys. In addition, the  $\alpha'$  phase causes a progressive hardening of the material. Although the effect of the  $\alpha'$  precipitation is known, it was important to characterize the degree of embrittlement of the material with different aging times by a study of its passivity properties. Thus, the parameters that can restrict their applications were obtained. The evolution of the mechanical properties caused by  $\alpha'$  precipitation were studied by Vickers microhardness measurements. The results showed that, the hardness of the ferrite increases significantly, whereas the hardness of austenite remains nearly constant. This result consistently suggests that the embrittlement phenomenon of the present super duplex stainless steel is presumably connected with the microstructural evolution of ferrite phase. This result also suggests an increase in precipitation kinetics of the  $\alpha'$  phase with increasing of aging time. The electrochemical tests indicated a decrease in the stability of the passive film.

**Keywords:** Passive film, heat treatment, 475 °C embrittlement, alpha line.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de fases de um sistema binário Fe - Cr.....	6
Figura 2 – Diagrama TTT para precipitação de alfa linha.....	7
Figura 3 – Imagem de campo brilhante MET e padrão de difração da área selecionada para eixo de zona [0 0 1] em um aço inoxidável duplex envelhecido a 475 °C durante 300 h.....	9
Figura 4 – Relação entre resistência à corrosão e as propriedades do filme passivo.....	12
Figura 5 – Semicondutores do tipo <i>n</i> e <i>p</i> na interface eletrodo/eletrolito.....	13
Figura 6 – Fluxograma do método experimental.....	17
Figura 7 – Esquema da célula eletroquímica empregada nos ensaios de teste galvânico .....	21
Figura 8 – Quantificação de fases utilizando o aplicativo ImageJ.....	22
Figura 9 – Micrografias das amostras de aço 5A (a) amostra solubilizada e envelhecidas a 475 °C por (b) 2 h, (c) 10 h, (d) 50 h e (e) 100 h.....	23
Figura 10 – Micrografias das amostras de aço 6A (a) amostra solubilizada e envelhecidas a 475 °C por (b) 2 h, (c) 10 h, (d) 50 h e (e) 100 h.....	24
Figura 11 – Relação microdureza e tempo de envelhecimento a 475 °C para o aço 5A....	27
Figura 12 – Relação microdureza e tempo de envelhecimento a 475 °C para o aço 6A....	27
Figura 13 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço (a) 5A e (b) 6A nas diferentes condições de tratamento térmico em meio contendo 60.000 ppm de NaCl.....	29
Figura 14 – Micrografias eletrônicas de varredura mostrando a morfologia dos pites formados após os testes de polarização anódica em meio contendo 60.000 ppm de NaCl na superfície das amostras de aço 5A (a) solubilizada e envelhecidas a 475 °C por (b) 2h, (c) 10h, (d) 50 h, (e) 100 h (1000x).....	30
Figura 15 – Micrografias eletrônicas de varredura mostrando a morfologia dos pites formados após os testes de polarização anódica em meio contendo 60.000 ppm de NaCl na superfície das amostras de aço 6A (a) solubilizada e	

envelhecidas a 475 °C por (b) 2h, (c) 10h, (d) 50 h, (e) 100 h (1000x).....	31
Figura 16 – Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para o aço (a) 5A e (b) 6A nas diferentes condições de tratamento térmico em meio contendo 60.000 ppm de NaCl.....	32
Figura 17 – Potencial de evolução de oxigênio na solução de trabalho.....	34
Figura 18 – Medidas de cronoamperometria para os aços (a) 5A e (b) 6A nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV em meio contendo 60.000 ppm de NaCl.....	36
Figura 19 – (a) Imagens AFM em modo contato da superfície da amostra de aço 5A envelhecida por 100 h (80 µm x 80 µm), (b) perfil realizado na região marcada após medidas de cronoamperometria.....	37
Figura 20 – (a) Imagens AFM em modo contato da superfície da amostra de aço 6A envelhecida por 100 h (80 µm x 80 µm), (b) perfil realizado na região marcada após medidas de cronoamperometria.....	38
Figura 21 – (a) Imagens AFM tridimensional em modo contato da superfície da amostra de aço (a) 5A e (b) 6A envelhecidas por 100 h.....	38
Figura 22 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 5A na condição solubilizada (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada.....	39
Figura 23 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 5A envelhecido por 2 h (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada.....	39
Figura 24 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 5A envelhecido por 10 h (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada.....	40
Figura 25 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 5A envelhecido por 50 h (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada.....	40
Figura 26 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 5A envelhecido por 100 h (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da	

região indicada.....	40
Figura 27 – (a) Morfologia da superfície da liga envelhecida por 300 h a 475 °C, após medidas de ruído eletroquímico em solução de 10% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 60 °C (b) Espectro por EDS mostrando a composição da superfície da área dissolvida indicada.....	42
Figura 28 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 6A na condição solubilizada h (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada.....	42
Figura 29 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 6A envelhecido por 2 h (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada.....	43
Figura 30 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 6A envelhecido por 10 h (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada.....	43
Figura 31 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 6A envelhecido por 50 h (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada.....	43
Figura 32 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 6A envelhecido por 100 h (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada.....	44
Figura 33 – Mecanismo do efeito do cobre na corrosão por pites do aço inoxidável austenítico em meio cloreto.....	47
Figura 34 – (a) Diagrama de Pourbaix do sistema Cu-H <sub>2</sub> O a 25 °C; (b) Diagrama de Pourbaix do sistema Cu - Cl <sup>-</sup> - H <sub>2</sub> O a 25 °C.....	47
Figura 35 – Medidas de cronoamperometria para os aços (a) 5A e (b) 6A nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV em meio contendo 60.000 ppm de NaCl mostrando as seções de análise VSTFT.....	48
Figura 36 – Aplicação da VSTFT à amostra de aço 6A solubilizada (como recebida): (a) tamanho da janela, (b) seção 1, (c) seção 2.....	49
Figura 37 – Aplicação da VSTFT à amostra de aço 6A tratada a 475 °C por 2 h: (a)	

tamanho da janela, (b) seção 1, (c) seção 2.....	50
Figura 38 – Aplicação da VSTFT à amostra de aço 6A tratada a 475 °C por 10 h: (a) tamanho da janela, (b) seção 1, (c) seção 2.....	50
Figura 39 – Aplicação da VSTFT à amostra de aço 6A tratada a 475 °C por 50 h: (a) tamanho da janela, (b) seção 1, (c) seção 2.....	51
Figura 40 – Aplicação da VSTFT à amostra de aço 6A tratada a 475 °C por 100 h: (a) tamanho da janela, (b) seção 1, (c) seção 2.....	51
Figura 41 – Aplicação da VSTFT à amostra de aço 5A solubilizada (como recebida): (a) tamanho da janela, (b) seção 1, (c) seção 2.....	53
Figura 42 – Aplicação da VSTFT à amostra de aço 5A tratada a 475 °C por 2 h: (a) tamanho da janela, (b) seção 1, (c) seção 2.....	53
Figura 43 – Aplicação da VSTFT à amostra de aço 5A tratada a 475 °C por 10 h: (a) tamanho da janela, (b) seção 1, (c) seção 2.....	54
Figura 44 – Aplicação da VSTFT à amostra de aço 5A tratada a 475 °C por 50 h: (a) tamanho da janela, (b) seção 1, (c) seção 2.....	54
Figura 45 – Aplicação da VSTFT à amostra de aço 5A tratada a 475 °C por 100 h: (a) tamanho da janela, (b) seção de análise.....	55
Figura 46 – Diagramas de Nyquist das amostras de aço (a) 5A e (b) 6A no potencial de corrosão em meio contendo 60.000 ppm de NaCl.....	56
Figura 47 – Diagramas de Nyquist para o aço 5A, em meio contendo 60.000 ppm de NaCl, nos potenciais (a) 100 mV, (b) 400 mV, (c) 850 mV.....	57
Figura 48 – Diagramas de Nyquist para o aço 6A, em meio contendo 60.000 ppm de NaCl, nos potenciais (a) 100 mV, (b) 400 mV, (c) 850 mV.....	58
Figura 49 – $C^{-2}$ em função do potencial aplicado para o aço 5A nas diferentes condições de tratamento térmico em meio contendo 60.000 ppm de NaCl.....	60
Figura 50 – $C^{-2}$ em função do potencial aplicado para o aço 6A nas diferentes condições de tratamento térmico em meio contendo 60.000 ppm de NaCl.....	61
Figura 51 – Curva de polarização anódica e análise de Mott-Shottky para o aço (a) 5A e (b) 6A da amostra tratada a 475°C por 100h.....	66

Figura 52 – (a) Densidade de corrente galvânica e (b) potencial do par para o aço 5A..... 69

Figura 53 – (a) Densidade de corrente galvânica e (b) potencial do par para o aço 6A..... 70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química dos AISD 5A e 6A estudados (%p).....	16
Tabela 2 – Porcentagem média de ferrita e austenita para o aço 5A.....	25
Tabela 3 – Porcentagem média de ferrita e austenita para o aço 6A.....	25
Tabela 4 – Microdurezas das fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) para as amostras de aço 5A nas diferentes condições de tratamento térmico.....	26
Tabela 5 – Microdurezas das fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) para as amostras de aço 6A nas diferentes condições de tratamento térmico.....	26
Tabela 6 – Parâmetros eletroquímicos calculados a partir das curvas de polarização cíclica para o aço 5A.....	34
Tabela 7 – Parâmetros eletroquímicos calculados a partir das curvas de polarização cíclica para o aço 6A.....	34
Tabela 8 – Composição química obtida a partir das análises de EDS na região corroída para o aço 5A após as medidas de cronoamperometria em meio contendo 60.000 ppm de NaCl (%p.).....	41
Tabela 9 – Composição química obtida a partir das análises de EDS na região corroída para o aço 6A após as medidas de cronoamperometria em meio contendo 60.000 ppm de NaCl (%p.).....	44
Tabela 10 – Intensidade dos sinais observados nos espectrogramas para o aço 6A.....	52
Tabela 11 – Intensidade dos sinais observados nos espectrogramas para o aço 5A.....	55
Tabela 12 – Densidade de aceptores ( $N_A$ ) e doadores ( $N_D$ ) e potenciais de banda plana para o aço 5A em meio contendo 60.000 ppm de NaCl.....	64
Tabela 13 – Densidade de aceptores ( $N_A$ ) e doadores ( $N_D$ ) e potenciais de banda plana para o aço 6A em meio contendo 60.000 ppm de NaCl.....	64

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AISD	Aços inoxidáveis super duplex
ppm	Partes por milhão
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ZRA	<i>Zero resistance ammeter</i>
VSTFT	<i>Variable Short-Time Fourier Transform</i>
CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de face centrado
PRE	<i>Pitting Resistance Equivalent</i>
TTT	Tempo - Temperatura - Transformação
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
DCE	Dupla camada elétrica
AFM	<i>Atomic-force microscopy</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	<i>Energy dispersive x-ray</i>
MO	Microscopia ótica

## **LISTA DE SÍMBOLOS**

$\alpha$	Fase ferrita
$\gamma$	Fase austenita
$\alpha'$	Fase alfa linha
$\epsilon_r$	Constante dielétrica
$\epsilon_0$	Permissividade do vácuo
K	Constante de Boltzmann
%p	Porcentagem em peso

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>4</b>
<b>3.1</b>	<b>Características e Aplicações dos aços inoxidáveis superduplex (AISD).....</b>	<b>4</b>
<b>3.2</b>	<b>Fragilização a 475 °C.....</b>	<b>5</b>
<b>3.3</b>	<b>O Filme passivo.....</b>	<b>10</b>
<b>3.4</b>	<b>Propriedades semicondutoras dos filmes passivos e relação Mott Shottky..</b>	<b>12</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>16</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais.....</b>	<b>16</b>
<b>4.2</b>	<b>Metodologia.....</b>	<b>16</b>
<b>4.3</b>	<b>Tratamentos térmicos.....</b>	<b>17</b>
<b>4.4</b>	<b>Caracterização Microestrutural.....</b>	<b>18</b>
<b>4.5</b>	<b>Ensaios Eletroquímicos.....</b>	<b>18</b>
<b>4.5.1</b>	<b><i>Polarização potenciodinâmica anódica e cíclica.....</i></b>	<b>19</b>
<b>4.5.2</b>	<b><i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....</i></b>	<b>19</b>
<b>4.5.3</b>	<b><i>Ensaios de cronoamperometria.....</i></b>	<b>20</b>
<b>4.5.4</b>	<b><i>Teste galvânico.....</i></b>	<b>20</b>
<b>4.6</b>	<b>Ensaios de microdureza.....</b>	<b>21</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>22</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização Microestrutural.....</b>	<b>22</b>
<b>5.2</b>	<b>Ensaios de microdureza.....</b>	<b>25</b>
<b>5.3</b>	<b>Curvas de Polarização Anódica.....</b>	<b>28</b>
<b>5.4</b>	<b>Curvas de Polarização Cíclica.....</b>	<b>32</b>
<b>5.5</b>	<b>Ensaios de Cronoamperometria.....</b>	<b>35</b>
<b>5.6</b>	<b>Comparação dos resultados de polarização anódica e cronoamperometria para os aços em estudo e influência do teor de Cu e W.....</b>	<b>45</b>
<b>5.7</b>	<b>Análise tempo-frequência com tamanho de janela variável (VSTFT).....</b>	<b>48</b>
<b>5.8</b>	<b>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....</b>	<b>55</b>
<b>5.9</b>	<b>Medidas de Capacitância (Mott-Schottky).....</b>	<b>60</b>
<b>5.10</b>	<b>Teste Galvânico.....</b>	<b>67</b>

<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>72</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>75</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis superduplex (AISD) são caracterizados por uma microestrutura bifásica com fração volumétrica aproximadamente igual de ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ). Suas propriedades, portanto, combinam alta resistência mecânica e boa soldabilidade da austenita com excelente resistência à corrosão localizada e sob tensão da ferrita (PARK, 2005; 2002). Justificando assim, sua crescente utilização em aplicações nas quais elevada resistência mecânica e excelente resistência à corrosão são necessárias.

Os AISD da norma ASTM A 890/A 890M grau 5A e 6A são utilizados na parte estrutural de plataformas *offshore* e constituem componentes fundidos de partes de bombas centrífugas, bombas de injeção, bombas *boosters*, válvulas reguladoras de fluxo e tubos sem costura (que trabalham pressurizados a cerca de 280 Bar), transportando água do mar com concentrações de íons cloreto de até 120.000 ppm (MARTINS, 2005; 2006). A disponibilização de informações metalúrgicas a respeito dessa categoria de material é de extrema importância para sua utilização em campo, visando sempre a durabilidade dos equipamentos e também a integridade física dos mesmos durante o uso.

Por constituírem sistemas termodinamicamente metaestáveis no estado solubilizado, os AISD são passíveis de mudanças microestruturais quando submetidos à exposição ao calor. Dessa forma, o desempenho dessas ligas pode ser severamente afetado quando utilizadas na faixa de temperatura entre 300 e 1050 °C. A tendência de se alcançar uma condição termodinamicamente estável nesses aços, significa a precipitação de fases intermetálicas e/ou carbonetos ricos em cromo e molibdênio que prejudicam seriamente as propriedades termomecânicas e de resistência à corrosão do material (ZANOTO *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2015; 2009; ROVERE *et al.*, 2013; CHANDRA *et al.*, 2010; CRISTINI *et al.*, 2010; DENG *et al.*, 2009; OLSSON, 2007).

A exposição a temperaturas na faixa de 270 - 550 °C leva à formação da fase deletéria  $\alpha'$ . Esse efeito é mais pronunciado a 475 °C e caracteriza o fenômeno da fragilização a 475 °C nessas ligas. Nessa faixa de temperatura ocorre a decomposição da fase ferrita em uma fase rica em cromo (alfa linha -  $\alpha'$ ) e uma fase rica em ferro ( $\alpha$ ) (PARK, 2005; 2006; SILVA *et al.*, 2001; CORTIE, 1995). Como resultado da formação dessa fase, ocorrem flutuações do teor de cromo no interior dos grãos de ferrita, afetando a passivação desses aços.

A literatura mostra que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é primariamente atribuída à formação do filme passivo de óxido ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) em sua superfície

(ZHENG *et al.*, 2014; FERNANDEZ-DOMENE *et al.*, 2013). Portanto, mudanças e falhas nesse filme afetam diretamente a resistência à corrosão localizada resultando em corrosão por pites, corrosão por *crevice*, corrosão intergranular ou corrosão sob tensão (OLSSON *et al.*, 2007; OLEFJORD, 1996). Dessa forma, embora o efeito da precipitação da alfa linha seja conhecido, é importante caracterizar o grau de fragilização do material com diferentes tempos de envelhecimento, por meio de um estudo de sua passividade, obtendo assim, os parâmetros que irão restringir suas aplicações.

Assim, a passividade dos aços inoxidáveis superduplex segundo a norma ASTM A890/A 890M de grau 5A e 6A, envelhecidos a 475 °C foi investigada em meio contendo 60.000 ppm de NaCl, por meio das técnicas de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica, cronoamperometria e teste galvânico. O tempo de envelhecimento foi variado em: 2, 10, 50 e 100 horas. A principal diferença entre os aços estudados é o maior teor de Cu (0,99 %p.) e a presença de W (0,70 %p.) no aço 6A, enquanto que para o aço 5A o teor de Cu é menor (0,30 %p.) e não foi detectada a presença de W. Os resultados mostraram um filme instável para amostras de aço 5A em todas as condições de envelhecimento e para as amostras 6A envelhecidas por 50 e 100h. Essas amostras apresentaram um pico de corrente na região de passivação em torno de 0,4V vs. Ag/AgCl (sat. KCl). A partir desse fato, foram feitas medidas de impedância eletroquímica polarizada em torno de três potenciais: início da passivação (em torno de 0,1 V), meio (em torno de 0,4 V – obs.: para as amostras 5A e 6A tratadas a 50 e 100h é o potencial em que se observou a instabilidade) e ao final da passivação (em torno de 0,85 V). Adicionalmente, com objetivo de verificar as variações nas propriedades mecânicas causadas pela precipitação de  $\alpha'$ , foram realizadas medidas de microdureza Vickers.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho consiste no estudo da região de passivação dos aços inoxidáveis superduplex ASTM A 890 / A890M grau 5A e 6A em meio contendo 60.000 ppm de NaCl e que foram submetidos por diferentes tempos de envelhecimento a 475 °C.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a microestrutura do material por microscopia ótica;
- Análise da microdureza dos materiais a fim de determinar de forma indireta a cinética de precipitação da fase alfa linha esperada nessa faixa de temperatura.
- Realizar um estudo da passividade dos aços em estudo por meio da técnica de polarização potenciodinâmica anódica.
- Descrever o comportamento do sistema metal/filme/solução e suas transformações, em diferentes potenciais por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);
- Estudar as características e propriedades eletrônicas dos filmes passivos na faixa de potencial correspondente à instabilidade observada nas curvas de polarização, através de medidas de capacidade usando a abordagem Mott-Shottky;
- Avaliar a evolução da densidade de corrente que flui na célula em função do tempo, no potencial onde foi observado nas curvas de polarização o pico de corrente anódico;
- Identificar o regime de oscilações dos transientes observados nas medidas de cronoamperometria por meio de uma análise tempo-frequência com tamanho de janela variável (VSTFT);
- Comparar uma amostra na condição solubilizada e as amostras envelhecidas em diferentes tempos por meio de um teste de corrosão galvânica.

### 3 ESTADO DA ARTE

#### 3.1 Características e Aplicações dos aços inoxidáveis superduplex (AISD)

Os aços inoxidáveis superduplex são caracterizados por uma microestrutura bifásica com fração volumétrica aproximadamente igual de ferrita ( $\alpha$ ), que possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), e austenita ( $\gamma$ ) com estrutura cúbica de face centrada (CFC). A combinação de forma balanceada dessas fases proporciona a esses materiais alta resistência mecânica e boa soldabilidade da austenita e excelente resistência à corrosão localizada e sob tensão da ferrita (PARK, 2005). Justificando assim, sua crescente utilização em aplicações nas quais elevada resistência mecânica e excelente resistência à corrosão são necessárias. Aplicações comuns se concentram em setores tais como: material estrutural em componentes críticos de plantas de energia nuclear, indústrias químicas, setores de petróleo e gás, indústrias de papel e celulose, transporte e outras aplicações de engenharia (MARTINS, 2014; BATAHGY, 2005; KWAGUCHI *et al.*, 1997).

Especificamente, para o caso dos AISD ASTM A 890/A 890M grau 5A e 6A, são utilizados na parte estrutural de plataformas *offshore* e constituem componentes fundidos de partes de bombas centrífugas que operam em pressões elevadas (cerca de 280 bar) e em altas rotações (3500 rpm, ou mais), bombas de injeção, bombas *boosters*, válvulas reguladoras de fluxo e tubos sem costura, transportando água do mar com concentrações de íons cloreto de até 120.000 ppm, íons sulfeto, além de gases tais como:  $H_2S$ ,  $CO_2$  e  $O_2$  (MARTINS, 2005; 2006). A disponibilização de informações metalúrgicas a respeito dessa categoria de material é de extrema importância para sua utilização em campo, visando sempre a durabilidade dos equipamentos e também a integridade física durante o uso.

Os AISD se distinguem dos aços inoxidáveis duplex (AID) por possuírem um índice equivalente de resistência ao pite (*PRE - Pitting Corrosion Equivalent*) maior que 40, enquanto que o PRE dos AID se encontra entre 35 - 40. A equação para o cálculo do PRE é obtida empiricamente e pode tomar diversas formas. Para o cálculo do PRE de AISD que possuem tungstênio em sua composição química, a equação (1) é utilizada (PARDAL, 2012).

$$PRE = \%Cr + 3,3 \times (\%Mo + 0,5 \times \%W) + 16 \times (\%N) \quad (1)$$

As propriedades de resistência à corrosão de ambas as fases ( $\alpha$  e  $\gamma$ ) são dependentes de sua composição química real. Os principais elementos de liga, isto é, cromo,

molibdênio, níquel e nitrogênio não são igualmente distribuídos nas fases ferrita e austenita. A austenita é enriquecida com níquel e nitrogênio, enquanto a ferrita é enriquecida com cromo e molibdênio.

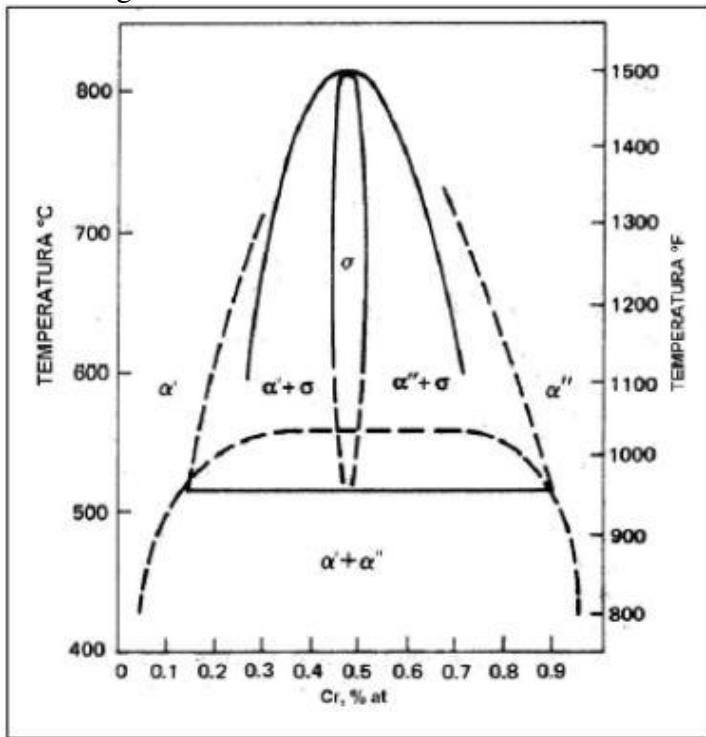
Por constituírem sistemas termodinamicamente metaestáveis no estado solubilizado, os AISD são passíveis de mudanças microestruturais quando submetidos à exposição à alta temperatura. Os tratamentos térmicos nesses aços conduzem a uma série de transformações metalúrgicas que ocorrem na ferrita ou nos seus contornos de grãos, devido às taxas de difusão dos elementos de liga na ferrita serem da ordem de cem vezes mais rápidas que os correspondentes valores na austenita.

Dessa forma, o desempenho dessas ligas pode ser severamente afetado quando utilizada na faixa de temperatura entre 300 e 1050 °C. A tendência de se alcançar uma condição termodinamicamente estável nesses aços, significa a precipitação de fases intermetálicas e/ou carbonetos ricos em cromo e molibdênio. O efeito dessas precipitações resulta em regiões adjacentes aos precipitados extremamente pobres nesses elementos, atingindo valores tão baixos que acabam sendo menores que o mínimo para garantir a passivação do material. Regiões com quantidades inferiores à faixa citada sofrem dissolução ativa e geralmente corroem a taxas muito próximas àquelas dos aços carbono e do ferro puro. Se a solução local tiver altas concentrações de íons cloreto ou apresentar baixa concentração de oxigênio, a passivação fica comprometida e o filme torna-se incapaz de reconstruir-se, facilitando a corrosão localizada. Além disso, causam alterações nas propriedades mecânicas, resultando em diminuição na resistência e aumento da dureza do aço (ROVERE *et al.*, 2013; CHANDRA *et al.*, 2010; CRISTINI *et al.*, 2010; DENG *et al.*, 2009; OLSSON *et al.*, 2007).

### 3.2 Fragilização a 475 °C

O fenômeno da fragilização a 475°C é caracterizado pela decomposição da fase ferrita em uma fase rica em cromo (alfa linha -  $\alpha'$ ) e uma fase rica em eerro ( $\alpha$ ). Essa separação de fases está relacionada ao gap de miscibilidade no diagrama de fases Fe-Cr na faixa de temperatura entre 270 e 550 °C (MARTINS, 2014), como mostrado na figura 1. O gap de miscibilidade é uma faixa de temperatura e composição no diagrama de fases onde uma fase que é estável a temperaturas mais elevadas decompõe-se em duas ou mais fases em temperaturas mais baixas (BAHHSHEIKHI, 2009). De acordo com esse diagrama, a fragilização a 475 °C pode ser esperada a temperaturas abaixo de 516 °C na faixa de concentração de 12 - 92 at. % de cromo no sistema de liga binário Fe - Cr.

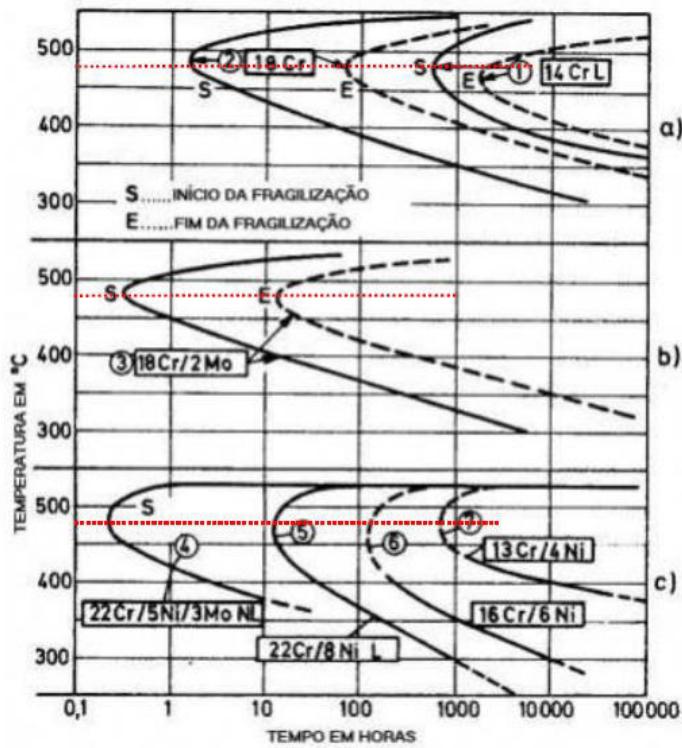
Figura 1 - Diagrama de fases de um sistema binário Fe - Cr



Fonte: MARTINS, 2014.

A ocorrência da fase alfa líquida pode ser apresentada na forma de um diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT), cujo nariz das curvas de precipitação encontra-se por volta de 475 °C, como mostra a figura 2. O tempo de incubação para formação dessa fase é reduzido à medida que o teor de cromo presente no aço aumenta, isto é, as curvas TTT sofrem um deslocamento para tempos mais curtos e intervalos de temperaturas mais ampliados. Como pode ser visualizado na figura 2, para o aço 22Cr - 5Ni - 3Mo na temperatura de 475 °C o tempo necessário para a precipitação é de 30 minutos enquanto para o aço 16Cr - 6Ni o tempo é de aproximadamente 10 horas.

Figura 2 - Diagrama TTT para precipitação de alfa linha



Fonte: OLIVEIRA, 2014.

A fase  $\alpha'$  (enriquecida em cromo) está finamente dispersa na fase ferrita, e essa ocorrência é devida ao fato da ferrita nos aços inoxidáveis duplex apresentar maior teor de cromo e maior velocidade de difusão do que a austenita.

Dependendo da temperatura de envelhecimento e da composição química da liga, a natureza da decomposição pode ocorrer por decomposição espinodal ou nucleação e crescimento (ALHEGAGI, 2015). Na separação de fases por nucleação e crescimento, os primeiros embriões da fase estável nucleiam com uma composição completamente diferente da matriz e, em seguida crescem por difusão de átomos de soluto até que o equilíbrio seja atingido. A energia interfacial atua como uma barreira contra a nucleação, isto é, como uma força retardadora. Devido à este fato, embriões da nova fase nucleiam em locais preferenciais como contornos de grãos ou inclusões que levam a uma redução da força retardadora. Adicionalmente, os embriões da nova fase precisam ser maiores do que uma dimensão crítica para serem termodinamicamente estáveis.

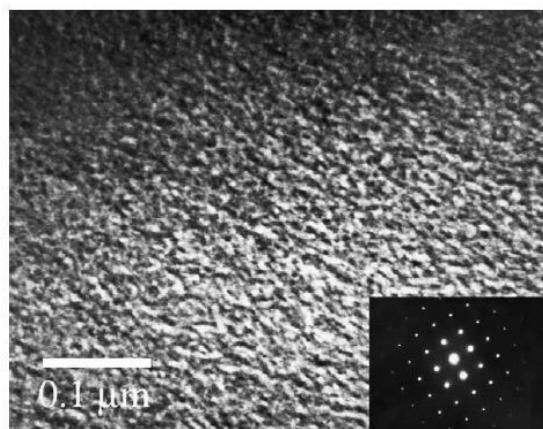
Ao contrário da decomposição por nucleação e crescimento, a separação de fases por decomposição espinodal é uniforme em toda a microestrutura desde que, dentro da região do domo de miscibilidade (espinodal químico) não exista barreira termodinâmica (PARK, 2002). Esse processo não envolve o desenvolvimento de núcleos de alfa linha, mas a

acumulação gradual de regiões ricas em cromo, fazendo com que sua concentração aumente localmente promovendo o empobrecimento desse elemento nas regiões adjacentes até finalmente, a formação de alfa linha.

Fisher et al. (1953) foram os primeiros a sugerir a decomposição da ferrita em uma liga binária Fe-Cr, em uma fase rica em cromo e uma fase rica em ferro, na faixa de temperatura de 280 a 500°C. Foram observados precipitados esféricos de 200 Å de diâmetro em amostras de aço contendo 28,5% de Cr envelhecidas a 475 °C durante 1 a 3 anos. Esse precipitado apresentava estrutura cúbica de corpo centrado, com 80 %p. de Cr e era de natureza não magnética. O parâmetro de rede destes precipitados encontrava-se entre o do ferro e do cromo.

Park e Kwon (2005) estudaram o efeito da precipitação da fase  $\alpha'$  na resistência à corrosão localizada de um aço inoxidável duplex Fe-25Cr-7Ni-3Mo-0,25N pela técnica de ruído eletroquímico em solução de cloreto férreo. A Figura 3 apresenta uma imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da liga envelhecida a 475 °C por 300 h. Um contraste modulado parece estar associado a uma decomposição espinodal da fase ferrita para  $\alpha$  e fase  $\alpha'$  que se formou durante o envelhecimento, produzindo domínios de imagem claros ricos em Cr e domínios de imagem escura ricos em Fe, isto é, as duas fases separadamente. A partir do padrão de difração da imagem, os autores demonstraram que a fase  $\alpha'$  possui estrutura CCC com sua constante de rede de 2,9 Å, que é quase o mesmo da matriz ferrítica. Além disso, outros precipitados não foram vistos em grão ou contornos de grãos. Por conseguinte, os autores consideraram que a degradação do filme passivo observada foi devido à formação de regiões empobrecidas de Cr em torno dos precipitados de  $\alpha'$  (enriquecidos em Cr) que aumentaram com o tempo de envelhecimento.

Figura 3 - Imagem de campo brilhante MET e padrão de difração da área selecionada para eixo de zona [0 0 1] em um aço inoxidável duplex envelhecido a 475 °C durante 300 h



Fonte: PARK e KWON, 2005

Do Nascimento et al. (2008) avaliaram a resistência a corrosão por pite de aços inoxidáveis com alto teor de cobre segundo a norma ASTM A890 grau 1A e 3A em NaCl 3,5% envelhecidos a 475 °C por 100 horas. Segundo os autores, durante a decomposição espinodal, além da formação da fase alfa linha também há formação da fase  $\epsilon$ . Na condição solubilizada, ambos os aços exibiram temperatura crítica de pite (CPT) na faixa de 45 - 50 °C, com o envelhecimento os valores de CPT encontrados ficaram abaixo de 40 °C para o aço 1A e entre 40 - 45 °C para o aço 3A. A diminuição mais pronunciada de CPT para o aço 1A, foi atribuída à precipitação da fase deletéria  $\epsilon$ .

Park e Kwon (2002) estudaram o efeito do envelhecimento a 475 °C nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex contendo tungstênio por medidas de polarização anódica em solução de HCl 1M. Foi verificado que a resistência à corrosão por pite diminuiu sensivelmente com o progresso do tempo do envelhecimento, além disso, nas zonas empobrecidas em cromo ao redor dos precipitados de  $\alpha'$  surgiu grande quantidade de micropites durante o teste de polarização anódica.

Desde que os precipitados de  $\alpha'$  possuem tamanho reduzido, na faixa de 20 a 200 Å, pouco contraste e similaridade estrutural com a matriz ferrítica, não é possível a observação dessa fase através de microscopia ótica e eletrônica. Muitos trabalhos, no entanto, relataram a observação da fase alfa linha por microscopia eletrônica de transmissão após longos períodos de envelhecimento térmico (PARK, 2005; 2002; IACOVIELLO, 2005). Devido à esta limitação, alguns pesquisadores, recentemente, têm tentado avaliar o grau de fragilização a 475 °C das ligas em termos de variações nas propriedades eletroquímicas, mecânicas e magnéticas induzidas pela precipitação de  $\alpha'$  (YI, 1996; JIANG, 1992).

### 3.3 O Filme passivo

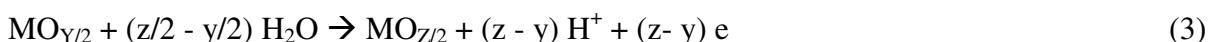
A maioria dos metais e ligas de engenharia oxida e frequentemente passiva mesmo em condições aquosas, formando um fino filme de óxido na superfície metálica em contato com o ambiente, o qual possui estabilidade muito maior que a do próprio metal. A formação desse filme é espontânea e torna esses materiais passivos se resistirem à corrosão sob condições em que o metal não recoberto reagiria significativamente (SATO, 1990). A passividade de metais e ligas é reconhecida como um dos fenômenos mais importantes na ciência e foi reconhecido como "o facilitador da nossa civilização baseada em metais" (MACDONALD, 2011). O interesse nessa investigação é principalmente relacionado a dois aspectos da resistência à corrosão de diversos materiais metálicos utilizados em processos industriais: a inibição da cinética de dissolução metálica e a estabilidade termodinâmica dos filmes (AMARAL, 2001).

Esses filmes que em muitos casos não passam de poucos nanômetros, agem como uma barreira à reatividade entre a superfície metálica e o ambiente agressivo. São as características do filme, em termos das propriedades de transporte iônico e eletrônico ou em termos da sua estrutura e química, que determinam a taxa de dissolução de metais passivos em um ambiente específico (SCHMUKI, 2002; SCHULTZE, 2000).

Os filmes passivos são formados a partir do próprio metal e componentes do ambiente (oxigênio, água), podendo ocorrer sem passagem de corrente em água e em contato com o ar ou anodicamente com a água (SCHULTZE, 2000).



A densidade de corrente anódica pode ser fornecida a partir de um circuito externo ou compensada por correntes catódicas como pela evolução de hidrogênio ou redução de oxigênio em condições de circuito aberto. A reação (2) pode prosseguir por etapas através de um óxido inferior  $MO_{y/2}$  que será oxidado para óxido superior  $MO_{z/2}$  num segundo passo:



Além da reação (2), os íons podem ser depositados a partir do eletrólito:



Os potenciais anódicos aumentam a passivação de acordo com as Equações (2) - (4), mas a transpassividade e quebra anódica causa o efeito oposto (SCHULTZE, 2000).

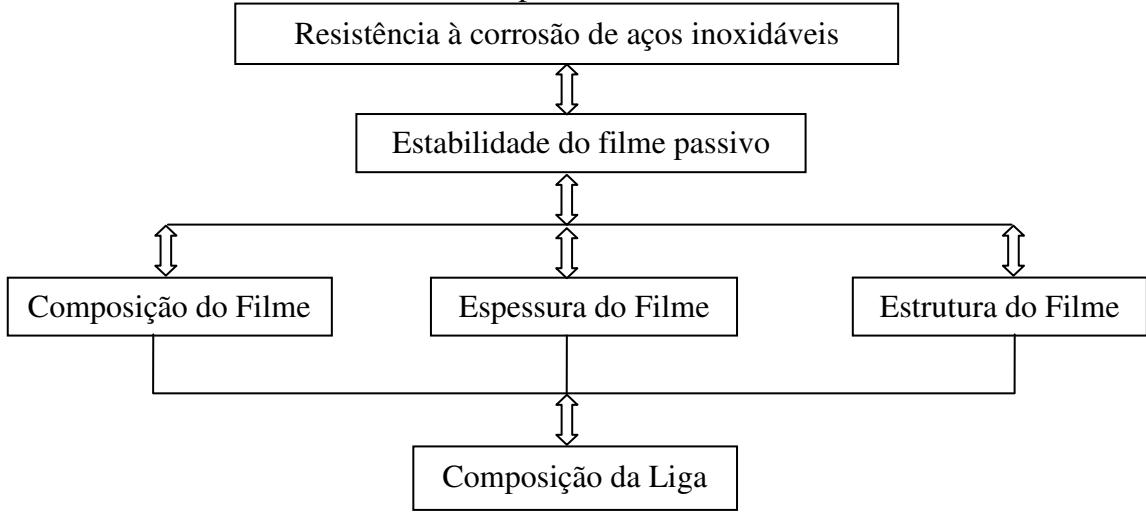
O fenômeno da passivação metálica foi descoberto por Keir (1790) já em 1790, o qual observou que o ferro metálico em solução de ácido nítrico concentrado tornou-se repentinamente no estado 'alterado' (estado passivo) após dissolução intensa do metal ter ocorrido no estado ativo. Nos últimos anos tem havido um progresso considerável no desenvolvimento do conhecimento da passividade. Novas técnicas de análise de superfície tem permitido o entendimento da natureza molecular dos filmes passivos de óxidos. A espectroscopia eletrônica tem sido utilizada desde o início da década de 1970 para o estudo da composição e espessura das camadas passivas, incluindo a determinação dos estados de oxidação e da distribuição em profundidade dos diferentes elementos constituintes do filme. A espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de elétrons Auger (AES), além de outros métodos como espectroscopia de massa de íons secundários e íons espalhados também têm fornecido importantes informações.

As propriedades físicas e químicas da camada de óxido que confere a passividade em aços inoxidáveis têm sido um assunto de intenso interesse entre os cientistas de materiais e tecnólogos de corrosão na última década e continua sendo alvo de numerosas investigações.

A camada passiva de um aço inoxidável é significativamente afetada pelo teor de Cr na liga. Outro elemento de liga principal comumente encontrado nos aços inoxidáveis duplex e austeníticos é o níquel. Além da dependência da composição da liga, o cromo no filme depende do potencial de passivação (OLSSON, 2007; QIU, 2002). Para polarizações anódicas moderadas em soluções ácidas, a camada passiva consiste essencialmente em Cr no estado trivalente. À medida que o potencial aumenta acima do limite de estabilidade do Cromo III (cerca de 0,6 / 0,8 V<sub>SHE</sub>), o filme começa a mudar de composição e a fração de ferro trivalente tende a aumentar. Para soluções ácidas, a fração de Cr no filme é normalmente de 50 / 70 %. Para soluções alcalinas, a solubilidade de Cr aumenta, resultando em uma maior fração de ferro.

A literatura mostra que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis pode ser drasticamente melhorada por uma liga adequada. Isso porque a composição e as propriedades dos filmes passivos dependem da composição da liga. A relação entre a resistência à corrosão, propriedades do filme passivo e a composição da liga é ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Relação entre resistência à corrosão e as propriedades do filme passivo



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Numerosas investigações contribuíram para a compreensão atual dos processos que regem o crescimento e quebra do filme em função da composição da liga e do ambiente. Hoje, sabe-se que a camada passiva formada não pode ser considerada como um filme rígido. Ela comporta-se como um sistema dinâmico que inclui um automecanismo de ajustamento caracterizado por quebra da camada passiva e processos de repassivação (SHIBATA, 1990; MACDONALD, 2011). Este mecanismo de natureza estocástica contribui para o ajuste da camada, por exemplo, depois de mudanças nas condições ambientais, tais como temperatura, pH, velocidade de fluxo e concentração de íons halogênios. Por conseguinte, a estabilidade da camada passiva depende fortemente deste processo repetitivo.

### 3.4 Propriedades semicondutoras dos filmes passivos e relação de Mott Shottky

A passividade dos aços inoxidáveis é usualmente atribuída à formação na superfície do metal de um filme de óxido com comportamento semicondutor (SIMÕES *et al.*, 1990; SUNSERI, 1990; Di PAOLA, 1989). Hakiki *et al.* (1998) observaram por Espectroscopia de Elétrons Auger (AES) e caracterização por Microscopia de Força Atômica (AFM), que as estruturas dos filmes passivos em aços inoxidáveis em solução tampão de borato são compostas de misturas de óxidos, espinélios, hidróxidos e normalmente têm a superfície parcialmente hidratada. Este filme foi descrito como uma estrutura duplex que consiste em uma região interna composta de algumas camadas atômicas de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) em contato com o substrato metálico, e uma região externa de óxidos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e

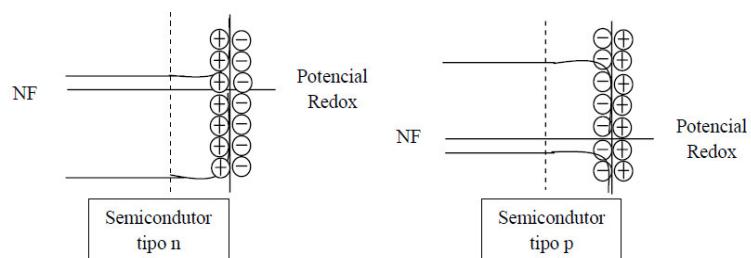
hidróxidos de ferro na interface filme/eletrolito (FERREIRA *et al.*, 2002; HAKIKI *et al.*, 1998; 1995). Os óxidos de cromo e ferro são classificados como semicondutores do tipo *p* e do tipo *n*, respectivamente, e determinam as propriedades semicondutoras dos filmes passivos. Esse modelo é extensivo aos filmes formados na maioria dos aços inoxidáveis, desde que o óxido de ferro seja estável nas condições experimentais de formação do filme (HAKIKI *et al.*, 1998).

Nas últimas décadas, o aumento de pesquisas das propriedades semicondutoras dos filmes passivos tem dado uma importante contribuição para o entendimento do comportamento à corrosão de metais e ligas (CARMEZIN *et al.*, 2002; BOJINOV *et al.*, 2000). Essas propriedades podem ser obtidas a partir de medidas de capacitância interfacial, que é afetada pela distribuição de cargas quando um filme de óxido semicondutor está em contato com uma solução (RIES, 2003).

Quando um semicondutor é colocado em contato com uma solução, uma Dupla Camada Elétrica (DCE ou camada de Helmholtz) é formada no lado da solução devido ao acúmulo de íons existentes na solução. Esta DCE atua como um capacitor. Da mesma maneira, o filme semicondutor também possui uma capacitância associada referente ao estabelecimento de uma região de depleção e acumulação de transportadores de carga denominada região de carga espacial.

Em um semicondutor do tipo *n* o potencial eletroquímico dos elétrons no sólido ou Nível de Fermi é superior ao potencial redox, assim, os elétrons são transferidos do eletrodo para o eletrolito gerando uma carga positiva na região de carga espacial ocasionando uma curvatura nos níveis de energia. Inversamente para um semicondutor do tipo *p*, quando o Nível de Fermi é inferior ao potencial redox, há, portanto, uma transferência de elétrons do eletrolito para o eletrodo a fim de atingir o equilíbrio. Isso gera uma carga negativa na região de carga espacial que provoca uma curvatura descendente nos níveis de energia (BOTT, 1998). A Figura 5 ilustra o comportamento dos semicondutores na interface.

Figura 5 - Semicondutores do tipo *n* e *p* na interface eletrodo/eletrolito



Fonte: Adaptado de BOTT, 1998.

O Nível de Fermi (NF) e os níveis de energia no interior do semicondutor são afetados por mudanças no potencial aplicado, isto é, o potencial aplicado varia a magnitude e a direção da curvatura nos semicondutores do tipo *n* e do tipo *p* de diferentes formas. Logo, três distribuições de carga na interface são possíveis:

I - Potencial de Banda Plana: potencial em que o Nível de Fermi encontra-se na mesma energia que o potencial redox, não havendo transferência de carga;

II - Região de depleção: deficiência de elétrons que surge em potenciais positivos a partir do potencial de banda plana para um semicondutor do tipo *n* e em potenciais negativos a partir do potencial de banda plana para um semicondutor do tipo *p*;

III - Regiões de acumulação: excesso de elétrons que surge em potenciais mais negativos que o potencial de banda plana para um semicondutor do tipo *n* e em potenciais mais positivos que o potencial de banda plana para um semicondutor do tipo *p* (BOTT, 1998).

Um método que envolve medidas de capacitância como uma função do potencial se baseia na relação de Mott - Shottky. A importância da abordagem Mott - Shottky é sua contribuição para a caracterização da estrutura eletrônica dos filmes de óxidos, através da determinação de valores referentes ao potencial de banda plana e à concentração de dopantes (espécies doadoras de elétrons, no caso de semicondutores do tipo *n*, ou espécies aceitoras, no caso do tipo *p*).

A região de carga espacial e DCE podem ser consideradas como dois capacitores em série. Assim, a capacitância medida na interface filme/eletrólito pode ser descrita como (HAKIKI *et al.*, 1998; 1995):

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{CE}} + \frac{1}{C_{DCE}} \quad (5)$$

Onde C é a capacitância total, e C<sub>CE</sub> e C<sub>DCE</sub> são as capacitâncias da região de carga espacial e da dupla camada de Helmholtz, respectivamente. Expressando sob a forma do modelo de Mott - Shottky, a relação se torna:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{CE}^2} + \frac{1}{C_{DCE}^2} + \frac{2}{C_{CE} C_{DCE}} \quad (6)$$

No caso de semicondutores clássicos (Si, Ge, etc.) caracterizados por densidade de dopagem em torno de  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>, a capacidade do espaço de carga é muito pequena comparada à da DCE. Nessas condições, a contribuição do segundo e terceiro termos do lado direito da equação (6) podem ser negligenciados. Assim, a capacidade da interface filme/eletrolito é devida fundamentalmente à capacidade da região de carga espacial. Dessa forma temos:

(a) para semicondutores do tipo - *n*:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r q N_D} (E_{bp} - E + \frac{KT}{e}) \quad (7)$$

(b) para semicondutores do tipo - *p*:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r q N_A} (E_{bp} - E + \frac{KT}{e}) \quad (8)$$

Onde  $\epsilon_r$  é constante dielétrica do filme passivo, assumindo o valor 15,6 em aços inoxidáveis (FENG *et al.*, 2010; NINGSHEN *et al.*, 2007; SIMÕES *et al.*, 1990);  $\epsilon_0$ , a permissividade do vácuo ( $8,85 \times 10^{-14}$  F.cm<sup>-1</sup>);  $q$ , a carga elementar ( $1,6 \times 10^{-19}$  C);  $E_{bp}$ , o potencial de banda plana;  $K$ , a constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>);  $T$ , a temperatura absoluta (298 K);  $E$ , o potencial aplicado em V e  $N_D$  e  $N_A$  são a densidade de transportadores, doadores e aceptores, respectivamente

## 4 MATERIAIS E MÉTODO EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

Os aços inoxidáveis super duplex fundidos: ASTM A 890/A 890M grau 5A e 6A foram fornecidos pela empresa *Sulzer*. Na Tabela 1 é apresentada a composição química dos materiais fornecida pelo fabricante, a qual foi confirmada pela técnica de fluorescência de raios-X realizada na empresa Usiminas.

Tabela 1 - Composição química dos AISD 5A e 6A estudados (%p)

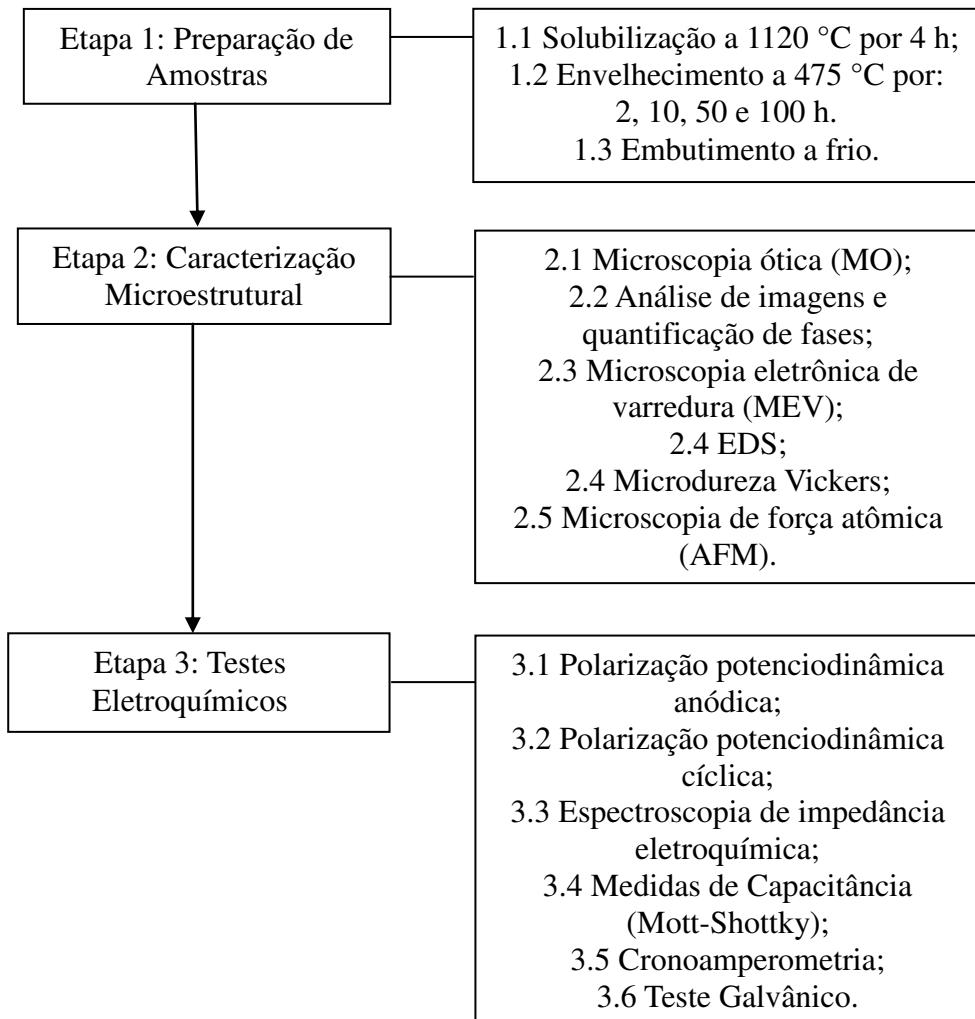
	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Cu	W	N	Fe
<b>5A</b>	0,028	25,51	7,84	0,96	0,75	4,25	0,30	-	0,249	Bal.
<b>6A</b>	0,029	26,11	8,23	0,72	0,88	3,63	0,99	0,70	0,211	Bal.

Fonte: Empresa Usiminas.

### 4.2 Metodologia

O fluxograma apresentado na Figura 6 ilustra a metodologia adotada nesse trabalho. A seguir, cada etapa é detalhada nos tópicos correspondentes. Vale ressaltar que as medidas de capacidade (Mott-Shottky), cronoamperometria, teste galvânico e as análises por microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas no Laboratório de Corrosão do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

Figura 6 - Fluxograma do método experimental



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

### 4.3 Tratamentos térmicos

O material foi recebido na forma de pequenos tarugos, os quais foram cortados com disco abrasivo, utilizando uma cortadora *Cut-off* da marca Fortel. Após o corte, as peças passaram inicialmente por um tratamento térmico de solubilização a 1120 °C por 4 horas em um forno mufla série *Inoxline* da marca EDG equipamentos, seguido de resfriamento em água, de modo a dissolver as fases secundárias formadas durante a solidificação. A partir do material na condição solubilizada, as amostras foram envelhecidas isotermicamente a 475 °C variando o tempo do tratamento térmico em: 2, 10, 50 e 100 horas, seguidos de resfriamento em água. Uma amostra na condição solubilizada foi utilizada como referência ou amostra branca. Finalmente as amostras foram embutidas em resina de cura a frio e um fio de cobre foi utilizado para estabelecer o contato elétrico.

#### 4.4 Caracterização Microestrutural

Os corpos de prova metalográficos foram lixados em uma politriz da marca Fortel modelo PLM com lixas de granulometrias: 220, 320, 400, 600, 1200, 2000. Em seguida, foram polidas com pasta diamantada de diâmetros: 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ .

Para a revelação da microestrutura foi realizado um ataque químico com o reagente Behara a 60 °C: inicialmente foi feita uma solução de estoque com 1000 mL de água destilada e deionizada + 200 mL de ácido clorídrico, em seguida foi adicionado em 100 mL desta solução 1 g de metabissulfito de potássio. O ataque foi conduzido na solução aquecida a 60 °C por cerca de 3 a 5 segundos. Após o ataque, as amostras foram lavadas com água destilada e álcool e então secas com jato de ar quente. A análise morfológica das fases ferrita e austenita foi realizada no microscópio ótico da marca Leica modelo DMI 3000 M.

#### 4.5 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos realizados foram: polarização potenciodinâmica anódica e cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), cronoamperometria e teste galvânico. Para as medidas de polarização cíclica e EIE utilizou-se um potencioscômetro/galvanoscômetro da marca Autolab modelo PGSTAT302N e para as medidas de cronoamperometria, teste galvânico e EIE na abordagem Mott-Shottky o potencioscômetro/galvanoscômetro/ZRA da marca Gamry Instruments System modelo Reference 600 do Laboratório de Corrosão do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

Com exceção do teste galvânico, uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi utilizada nas demais medidas, sendo estes eletrodos: I - eletrodo de referência prata/cloreto de prata (Ag (s) /AgCl (s), sat. KCl), II - contra eletrodo de platina e III - eletrodo de trabalho (amostras de análise). A configuração para o teste galvânico é descrita na seção correspondente. Como eletrólito utilizou-se uma solução contendo 60.000 ppm de NaCl mantida à temperatura de 25,0±0,2 °C.

Imediatamente antes de cada medida, os corpos de prova foram lixados com lixas d'água nas granulometrias 220, 320, 400, 600, em seguida foram lavados com água destilada e álcool e então secados com jato de ar quente. A interface resina/eletrodo de trabalho foi protegida com esmalte a fim de evitar a corrosão por frestas. Todos os ensaios foram realizados numa gaiola de Faraday.

#### **4.5.1 Polarização potenciodinâmica anódica e cíclica**

A polarização potenciodinâmica anódica foi conduzida a uma velocidade de varredura de 1 mV/s de forma contínua e ascendente do potencial, iniciando após 1 hora de imersão no potencial de circuito aberto. A medida foi encerrada quando a corrente atingiu o valor aproximado de 1 mA. Para as medidas de polarização potenciodinâmica cíclica, foram utilizados os mesmos parâmetros, sendo que após a corrente ter alcançado 1 mA foi revertido o sentido da varredura. As superfícies das amostras depois dos ensaios foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

#### **4.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

A técnica de EIE foi empregada com dois objetivos:

1). Descrever o comportamento do sistema metal/filme/solução e suas transformações, em potenciais diferentes. Esses potenciais foram determinados a partir das curvas de polarização anódica experimentais. As medidas foram então conduzidas sob condições estacionárias, em três potenciais diferentes: inicio da passivação (em torno de 0,1V), meio (em torno de 0,4V – observar que para as amostras 5A e 6A tratadas a 50 e 100h é o potencial em que se observou a instabilidade) e ao final da passivação (em torno de 0,85V). Para a obtenção dos espectros de impedância, antes de cada medida, as amostras ficaram imersas em solução por 1 hora (3600) no potencial correspondente de medida. Os ensaios nos diferentes potenciais foram realizados numa faixa de frequência de 10 kHz a 2,5 mHz, com uma onda senoidal de 10 mV de amplitude, medindo-se 7 frequências por década.

2). Medidas de Capacitância interfacial em função do potencial aplicado (Mott-Shottky)

Com o objetivo de estudar as características e propriedades eletrônicas dos filmes passivos na faixa de potencial correspondente à instabilidade observada nas curvas de polarização, realizou-se medidas de capacitância usando a abordagem Mott-Shottky. Os experimentos de Mott-Schottky iniciaram após o período de potencial de circuito aberto (3600 s) à temperatura ambiente (25°C), o controle dessa temperatura foi conseguido por meio de um banho termostato. Para esta técnica foi utilizada uma perturbação senoidal de 10 mV com frequência fixa igual a 1,0 kHz. A faixa de potencial variou de 400 mV até 1,0 V x Ag/AgCl (sat. KCl) em relação à referência, utilizando passos de 25 mV.

#### **4.5.3 Ensaios de cronoamperometria**

Os ensaios de cronoamperometria foram feitos a fim de avaliar a evolução da densidade de corrente que flui na célula em função do tempo, na região de potencial onde foi observado nas curvas de polarização o pico de corrente anódico ( $E_2 = 400$  mV x Ag/AgCl - sat. KCl). Quando a corrente é medida em um potencial fixo, a resposta em função do tempo é chamada de transiente de corrente. Essa corrente se deve a mudanças no estado de oxidação das espécies eletroativas, sendo denominada de corrente faradaica (obedece à lei de Faraday). A corrente faradaica é uma medida direta da taxa das reações de oxirredução nos eletrodos, e pode indicar a ocorrência de corrosão localizada (quando há aumento de corrente) ou tendência à passivação (redução da corrente a valores próximos ao de passivação).

As medidas cronoamperométricas foram realizadas partindo-se do potencial de circuito aberto do sistema durante 1 hora (3600 s), seguido pela aplicação constante do potencial de 400 mV x Ag/AgCl (sat. KCl) durante 4 horas (14400 s). Ao final do ensaio, uma análise topográfica da superfície das amostras foi realizada por microscopia de força atômica (AFM), utilizando um equipamento Nanosurf C3000 Controller FlexAFM, do Instituto Politécnico na UERJ em Nova Friburgo. Adicionalmente, a morfologia da superfície das amostras foi observada em um microscópio eletrônico de varredura e cada amostra foi também analisada pela técnica de EDS (*Energy Dispersive System*).

#### **4.5.4 Teste galvânico**

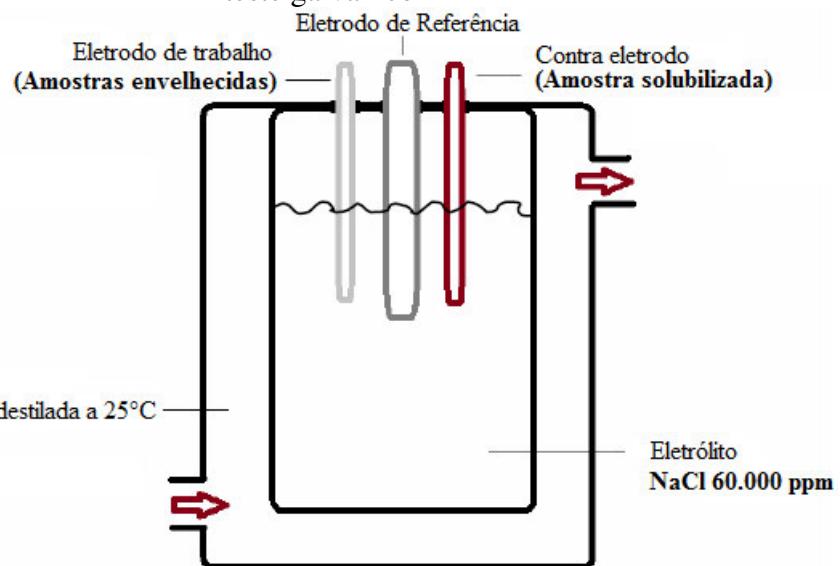
Com o objetivo de estudar o comportamento da amostra na condição solubilizada em relação às amostras envelhecidas em diferentes tempos foi realizado o teste de corrosão galvânica.

As medidas foram realizadas usando um potenciómetro/galvanômetro/ZRA da marca Gamry Instruments System modelo Reference 600, utilizando um eletrodo de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl, sat. KCl) como referência, como contra eletrodo fixou-se a amostra solubilizada e como eletrodos de trabalho utilizou-se as amostras envelhecidas. Um esquema da célula utilizada nos ensaios é mostrado na Figura 7. A temperatura dos ensaios foi de  $25,0 \pm 0,2$  °C, controlada por meio de um banho termostato. A densidade de corrente galvânica entre os dois eletrodos foi medida por meio de um Amperímetro de Resistência Zero (ZRA).

As superfícies das duas amostras foram colocadas em paralelo e separadas por

cerca 10 mm no eletrólito, localizando-se entre elas o eletrodo de referência. A frequência de amostragem foi de 1,0 Hz e o tempo total de medida foi de 24 horas (86400s). Todas as medições foram repetidas duas vezes para cada condição e nos dois aços superduplex estudados (denominados 5A e 6A). Como a relação de área entre as amostras é um fator importante na corrosão galvânica, fixou-se uma relação aproximada de 1:1 em todos os casos.

Figura 7 - Esquema da célula eletroquímica empregada nos ensaios de teste galvânico



Fonte: Adaptado de MATOS, 2013.

#### 4.6 Ensaios de microdureza

Para comprovar a precipitação da fase  $\alpha'$  e analisar as variações nas propriedades mecânicas causadas como resultado de sua precipitação, foram realizadas medidas de microdureza Vickers. Os ensaios foram realizados com um microdurômetro da marca Shimadzu modelo HMV - 2 que faz parte Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará. Este equipamento é um dispositivo digital e de forma automática fornece o valor da microdureza. As amostras foram preparadas metalográficamente seguindo o procedimento apresentado na seção correspondente à caracterização microestrutural (4.4). Em seguida, com as fases reveladas, mediu-se a microdureza das fases. 20 medidas por amostra foram feitas, 10 em cada fase utilizando-se uma carga de 0,1 kgf com tempo de impressão de 15 s.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização Microestrutural

A fim de verificar a microestrutura bifásica do material, inicialmente foi feita a caracterização microestrutural por microscopia ótica (MO) com aumento de 200 x. Nas figuras 9 e 10 são apresentadas as microestruturas do aço solubilizado e envelhecido a 475 °C em diferentes tempos após a preparação dos corpos-de-prova metalográficos e ataque com reagente Behara a 60 °C. Em todas as micrografias pode-se observar a presença das duas fases que constituem o aço: ferrita e austenita. A fase ferrita é representada pela porção escura e a fase austenita é representada pela porção clara.

Os diferentes tempos de envelhecimento a 475 °C foram realizados para obter amostras com diferentes frações volumétricas da fase alfa linha ( $\alpha'$ ). As micrografias para ambos os materiais, no entanto, não apresentaram diferenças microestruturais significativas a partir da observação por MO, confirmando que a fase  $\alpha'$  não pode ser observada por MO e MEV devido ao seu tamanho bem reduzido e à similaridade estrutural com a matriz ferrítica.

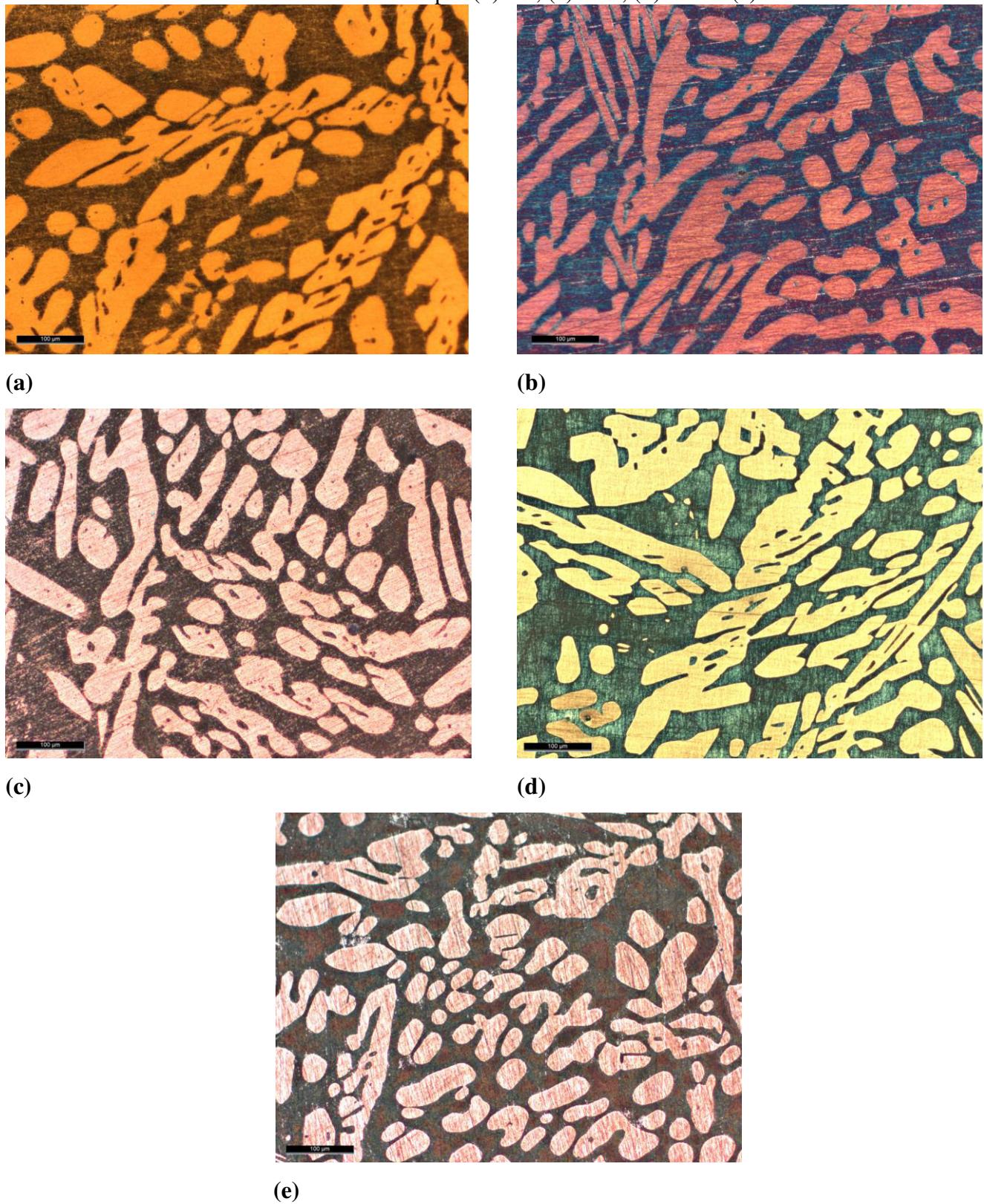
A quantificação do balanço das fases foi feita a partir das imagens obtidas por MO dos materiais com as fases reveladas. Foram utilizadas seis fotos em diferentes regiões para cada aumento, 100 e 200x. As imagens foram tratadas para evidenciar as fases e analisadas utilizando o aplicativo ImageJ. O aplicativo ImageJ utiliza a diferença de cor para quantificar as fases. Assim, o programa realiza uma limiarização da imagem, apresentada na Figura 8, na qual a cor branca é atribuída à fase mais escura e a cor preta é atribuída à fase mais clara. Em seguida o programa fornece as porcentagens da cor preta e branca, as quais correspondem às porcentagens de austenita e ferrita, respectivamente.

Figura 8 - Quantificação de fases utilizando o aplicativo ImageJ



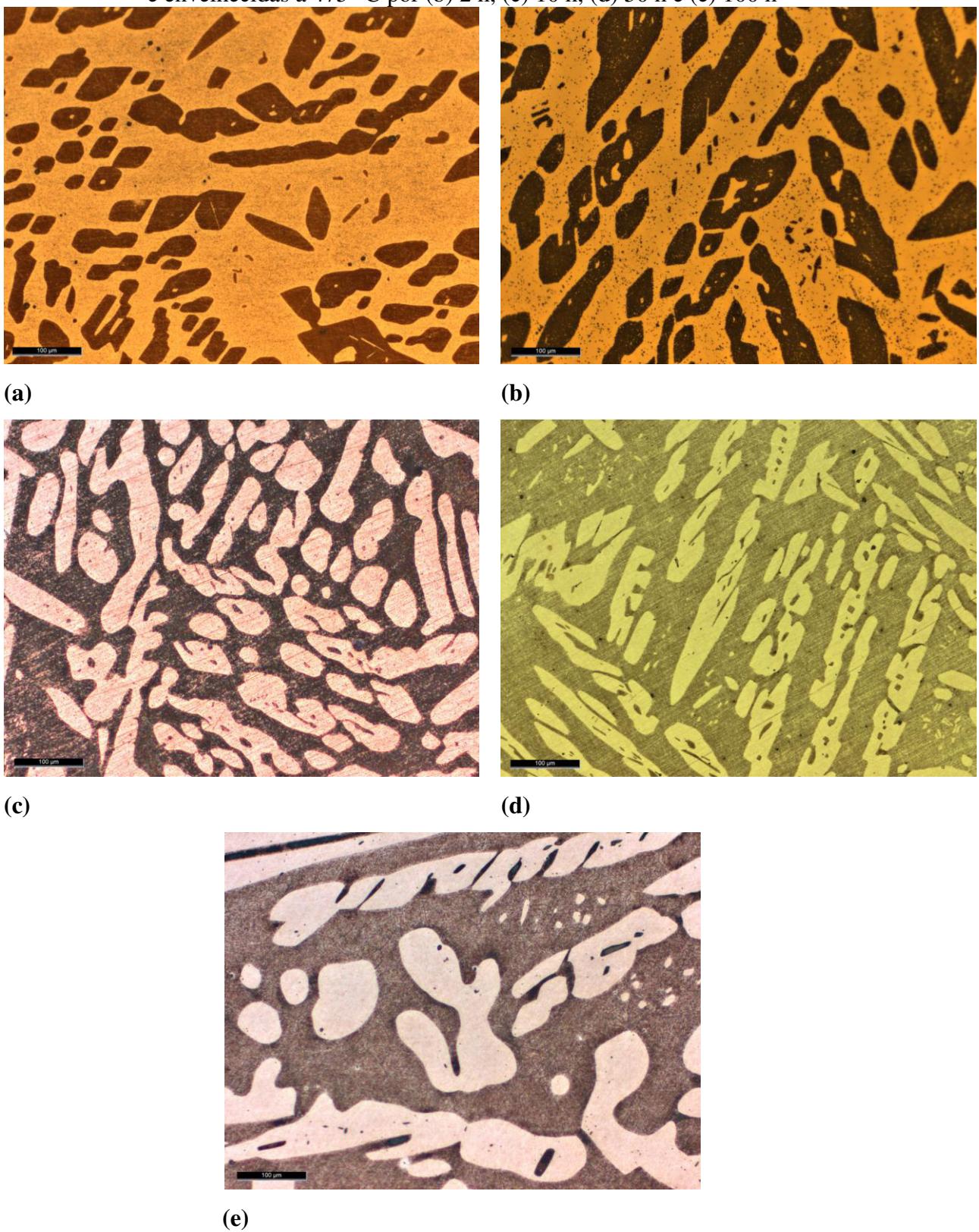
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 9 - Micrografias das amostras de aço 5A (a) amostra solubilizada e envelhecidas a 475 °C por (b) 2 h, (c) 10 h, (d) 50 h e (e) 100 h



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 10 - Micrografias das amostras de aço 6A (a) amostra solubilizada e envelhecidas a 475 °C por (b) 2 h, (c) 10 h, (d) 50 h e (e) 100 h



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados da quantificação de fases obtidos para ambos os aços 5A e 6A e os respectivos desvios padrão. A literatura mostra que a

estrutura típica desses aços é composta em média por 40 a 50 % de ferrita e 50 a 60 % de austenita, obtidas após solubilização entre 1000 e 1200 °C seguida por resfriamento brusco (MAGNABOSCO, 2011).

Os resultados obtidos nesse trabalho a partir da quantificação de fases são, portanto, coerentes com a literatura.

Tabela 2 - Porcentagem média de ferrita e austenita para o aço 5A

Tempo de Envelhecimento a 475 °C	% de Ferrita	% de Austenita	Desvio Padrão
<b>Solubilizada</b>	49,32	50,67	0,53
<b>2 h</b>	50,67	49,32	0,50
<b>10 h</b>	50,89	49,10	0,24
<b>50 h</b>	46,32	53,67	1,57
<b>100 h</b>	51,99	48,00	1,21

Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Tabela 3 - Porcentagem média de ferrita e austenita para o aço 6A

Tempo de Envelhecimento a 475 °C	% de Ferrita	% de Austenita	Desvio Padrão
<b>Solubilizada</b>	39,19	60,80	1,82
<b>2 h</b>	42,06	57,94	0,24
<b>10 h</b>	41,18	58,81	1,74
<b>50 h</b>	40,03	59,96	0,41
<b>100 h</b>	42,65	57,34	0,60

Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

## 5.2 Ensaios de microdureza

O ensaio de microdureza Vickers foi utilizado para verificar indiretamente as transformações microestruturais causadas pela precipitação da fase  $\alpha'$ . As análises foram feitas em cada fase presente na microestrutura dos aços em estudo. Para determinar a dureza das fases ferrita e austenita separadamente, 20 medidas foram realizadas para cada condição de tratamento térmico utilizando uma carga de 100 gf. Os valores médios obtidos das medidas do ensaio e os respectivos desvios padrão estão apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 - Microdurezas das fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) para as amostras de aço 5A nas diferentes condições de tratamento térmico

Tempo de Envelhecimento a 475 °C	Fase	Dureza (HV)	Valor mínimo	Valor máximo	Desvio Padrão
<b>Solubilizada</b>	ferrita ( $\alpha$ )	333,0	288,0	397,0	39,85
<b>Solubilizada</b>	austenita ( $\gamma$ )	283,3	258,0	290,0	19,83
<b>2 h</b>	ferrita ( $\alpha$ )	482,4	407,0	592,0	46,77
<b>2 h</b>	austenita ( $\gamma$ )	293,2	271,0	328,0	24,57
<b>10 h</b>	ferrita ( $\alpha$ )	523,1	489,0	565,0	32,33
<b>10 h</b>	austenita ( $\gamma$ )	370,6	325,0	424,0	39,86
<b>50 h</b>	ferrita ( $\alpha$ )	551,2	494,0	621,0	42,03
<b>50 h</b>	austenita ( $\gamma$ )	314,7	281,0	382,0	38,88
<b>100 h</b>	ferrita ( $\alpha$ )	665,1	594,0	743,0	30,08
<b>100 h</b>	austenita ( $\gamma$ )	336,8	303,0	368,0	24,38

Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

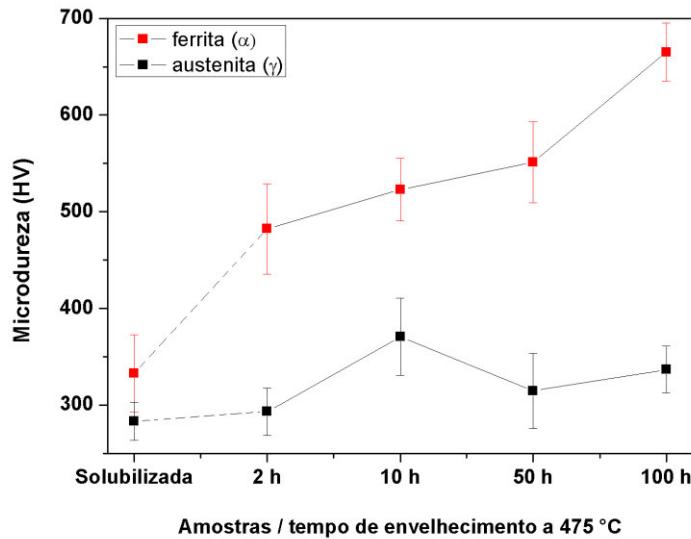
Tabela 5 - Microdurezas das fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) para as amostras de aço 6A nas diferentes condições de tratamento térmico

Tempo de Envelhecimento a 475 °C	Fase	Dureza (HV)	Valor mínimo	Valor máximo	Desvio Padrão
<b>Solubilizada</b>	ferrita ( $\alpha$ )	403,7	362,0	432,0	29,37
<b>Solubilizada</b>	austenita ( $\gamma$ )	316,1	295,0	365,0	29,81
<b>2 h</b>	ferrita ( $\alpha$ )	522,6	480,0	589,0	39,33
<b>2 h</b>	austenita ( $\gamma$ )	290,4	268,0	318,0	25,02
<b>10 h</b>	ferrita ( $\alpha$ )	573,0	541,0	616,0	35,67
<b>10 h</b>	austenita ( $\gamma$ )	341,8	325,0	373,0	37,06
<b>50 h</b>	ferrita ( $\alpha$ )	599,5	580,0	611,0	14,00
<b>50 h</b>	austenita ( $\gamma$ )	339,7	312,0	362,0	22,22
<b>100 h</b>	ferrita ( $\alpha$ )	640,1	605,0	680,0	32,32
<b>100 h</b>	austenita ( $\gamma$ )	311,9	286,0	327,0	26,53

Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

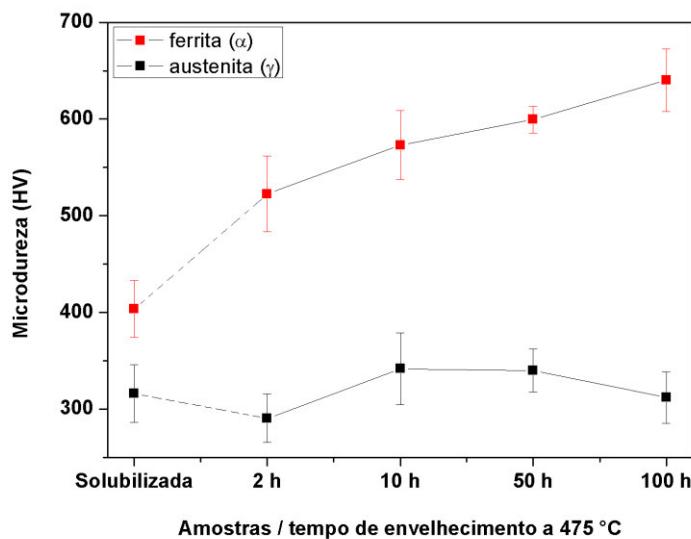
A curva de variação da dureza das fases em função do tempo de envelhecimento a 475 °C para ambos os aços é apresentada nas Figuras 11 e 12. Essas curvas foram obtidas a partir dos valores médios de dureza apresentados nas tabelas 4 e 5 e permitem uma melhor visualização do comportamento das amostras.

Figura 11 - Relação microdureza e tempo de envelhecimento a 475 °C para o aço 5A



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 12 - Relação microdureza e tempo de envelhecimento a 475 °C para o aço 6A



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Observa-se a partir das Figuras 11 e 12 que a fase ferrita sofre um aumento significativo nos valores de dureza com o aumento do tempo de envelhecimento a 475 °C, o mesmo parâmetro para a fase austenita permanece com pequenas variações para ambos os aços. Essa constatação sugere que a fragilização do aço está relacionada ao endurecimento da fase ferrita.

Nas amostras com pequenos tempos de envelhecimento, como 2 h, observa-se um aumento de cerca de 40 e 30 % na dureza da ferrita com relação à amostra solubilizada para os aços 5A e 6A respectivamente. Esse aumento é ainda mais intenso para tempos superiores a 50 h, alcançando o valor máximo de dureza a amostra envelhecida por 100 h. Mostrando dessa forma, o aumento da cinética de precipitação da alfa linha com o aumento do tempo do envelhecimento a 475 °C.

De fato, vários trabalhos têm demonstrado que a precipitação da fase  $\alpha'$  nos aços inoxidáveis duplex promove um severo endurecimento no material nas primeiras horas de envelhecimento (TAVARES, 2001; MAGNABOSCO, 2007). As variações de dureza do material são, portanto, uma forma indireta de determinar a ocorrência de  $\alpha'$ . Assim, pode-se concluir que a máxima formação de  $\alpha'$  foi observada para as amostras envelhecidas a 475 °C por 100 h de ambos os aços.

### 5.3 Curvas de Polarização Anódica

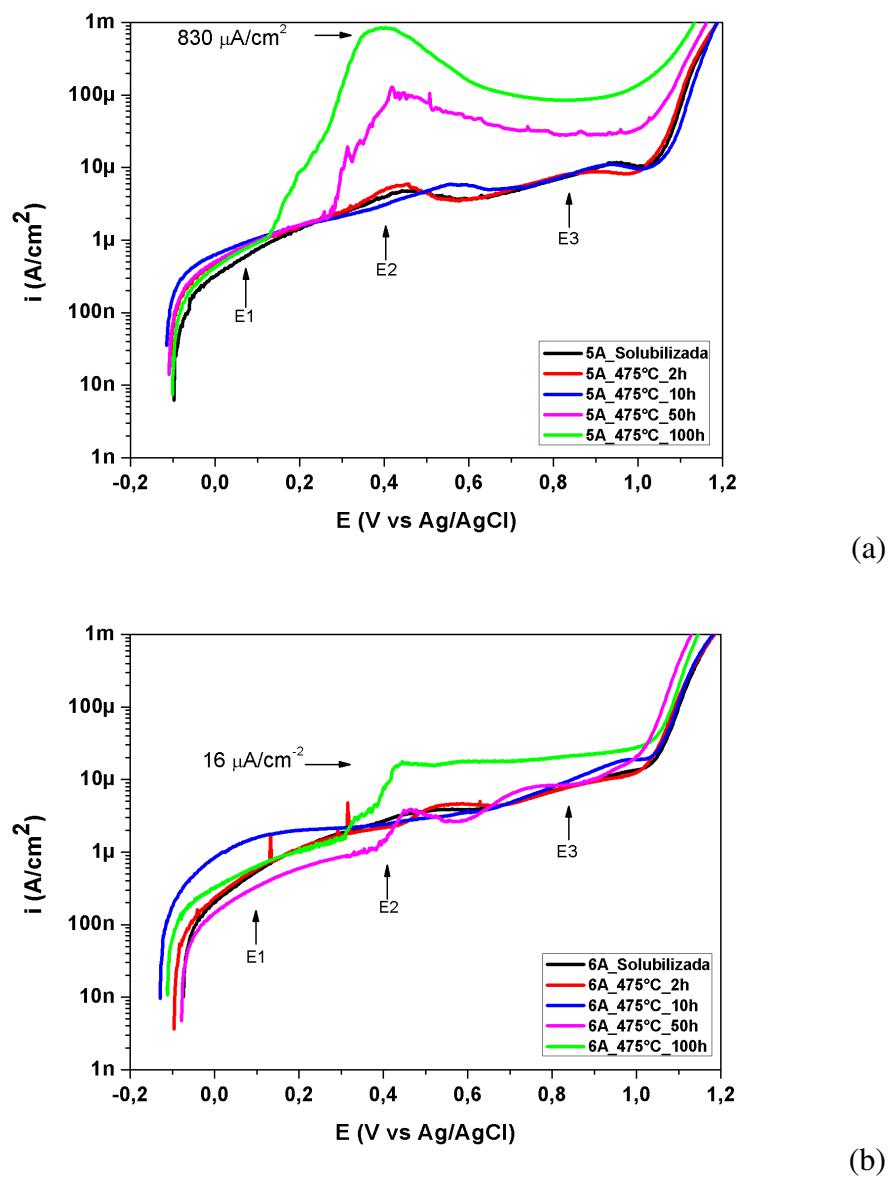
A Figura 13 mostra as curvas de polarização anódica em meio contendo 60.000 ppm de NaCl, obtidas para os aços 5A e 6A nas diferentes condições de tratamento térmico. Foram realizadas três medidas para cada condição e os resultados mais representativos são apresentados.

Para o aço 5A (Figura 13a), a curva apresenta na região de passivação um pico anódico, situado aproximadamente entre 0,35 e 0,45 mV x Ag/AgCl (sat. KCl), com uma densidade de corrente associada que tende a aumentar com o aumento do tempo do envelhecimento, alcançando o maior valor em cerca de  $830 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para a amostra tratada a 475 °C por 100 h. Um pico anódico na mesma faixa de potencial, também foi observado para as amostras de aço 6A (Figura 13b) tratadas por 50 e 100 horas. A maior densidade de corrente associada a este pico também foi para a amostra tratada por 100 horas com o valor aproximado de  $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . A densidade de corrente da amostra 6A no potencial E2 corresponde a cerca de 2% do valor encontrado para a amostra de aço 5A na mesma condição de tratamento.

Três potenciais foram escolhidos a partir das curvas de polarização a fim de avaliar o comportamento amostra/filme/solução e suas transformações ao longo da faixa de passivação. Para tanto, medidas de impedância foram realizadas nos potenciais assinalados na Figura 13: E1 = 100 mV x Ag/AgCl (sat. KCl), início da passivação; E2 = 400 mV x Ag/AgCl (sat. KCl), região de instabilidade onde foi verificado aumento da densidade de corrente; E3 =

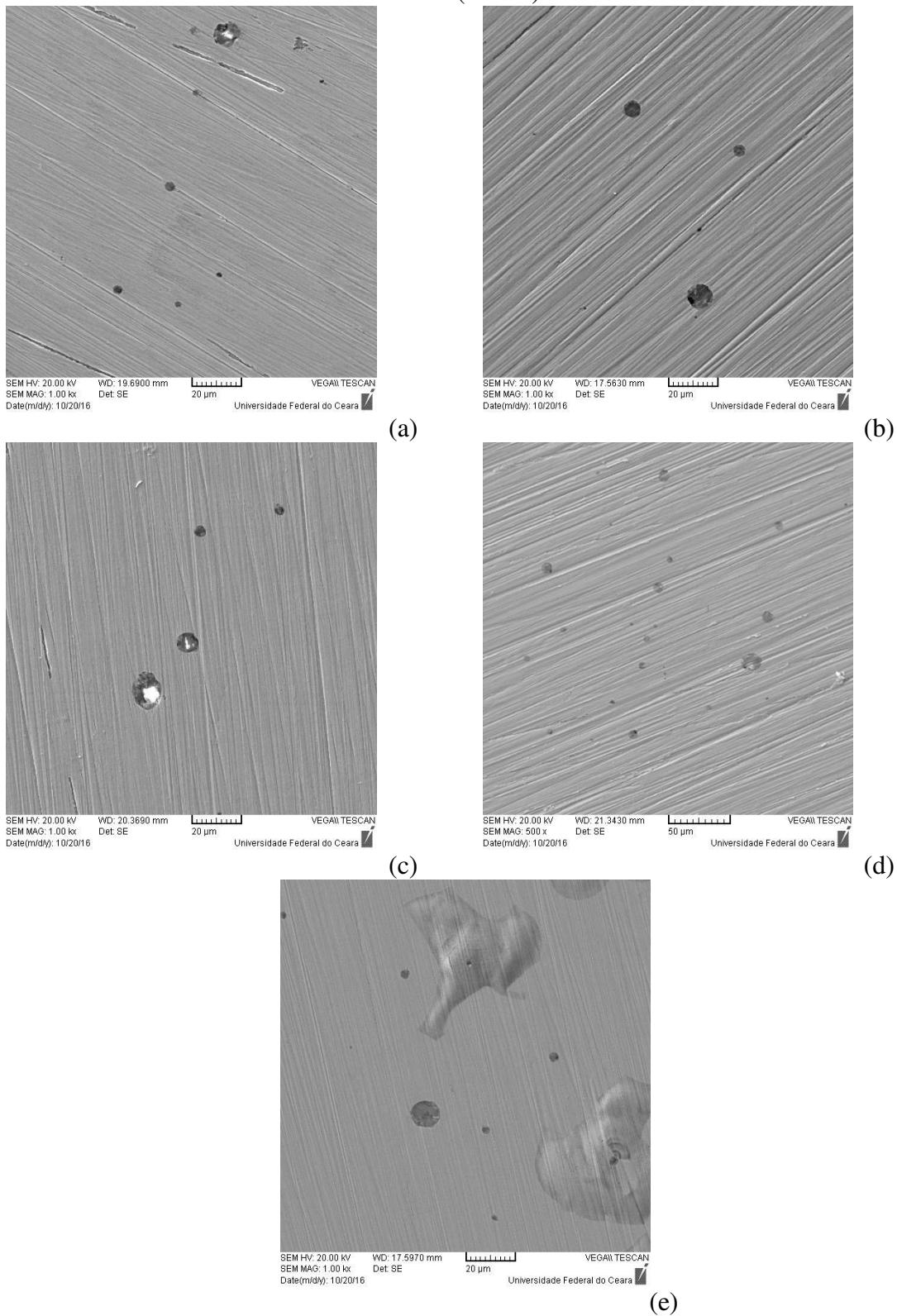
850 mV x Ag/AgCl (sat. KCl), final da passivação e/ou início da oxidação do eletrólito. Para a amostra 5A tratada acima de 50 horas, a curva parece ser uma transição ativo-passiva no potencial E2, entretanto, os valores de densidade de corrente são elevados na ordem de dezenas de microampères por centímetro quadrado, o que não é usual para passivação de aços inoxidáveis. As superfícies das amostras foram analisadas após os ensaios por microscopia eletrônica de varredura e são apresentadas nas Figuras 14 e 15. Foi observada a presença de pites em todas as amostras.

Figura 13 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço (a) 5A e (b) 6A nas diferentes condições de tratamento térmico em meio contendo 60.000 ppm de NaCl



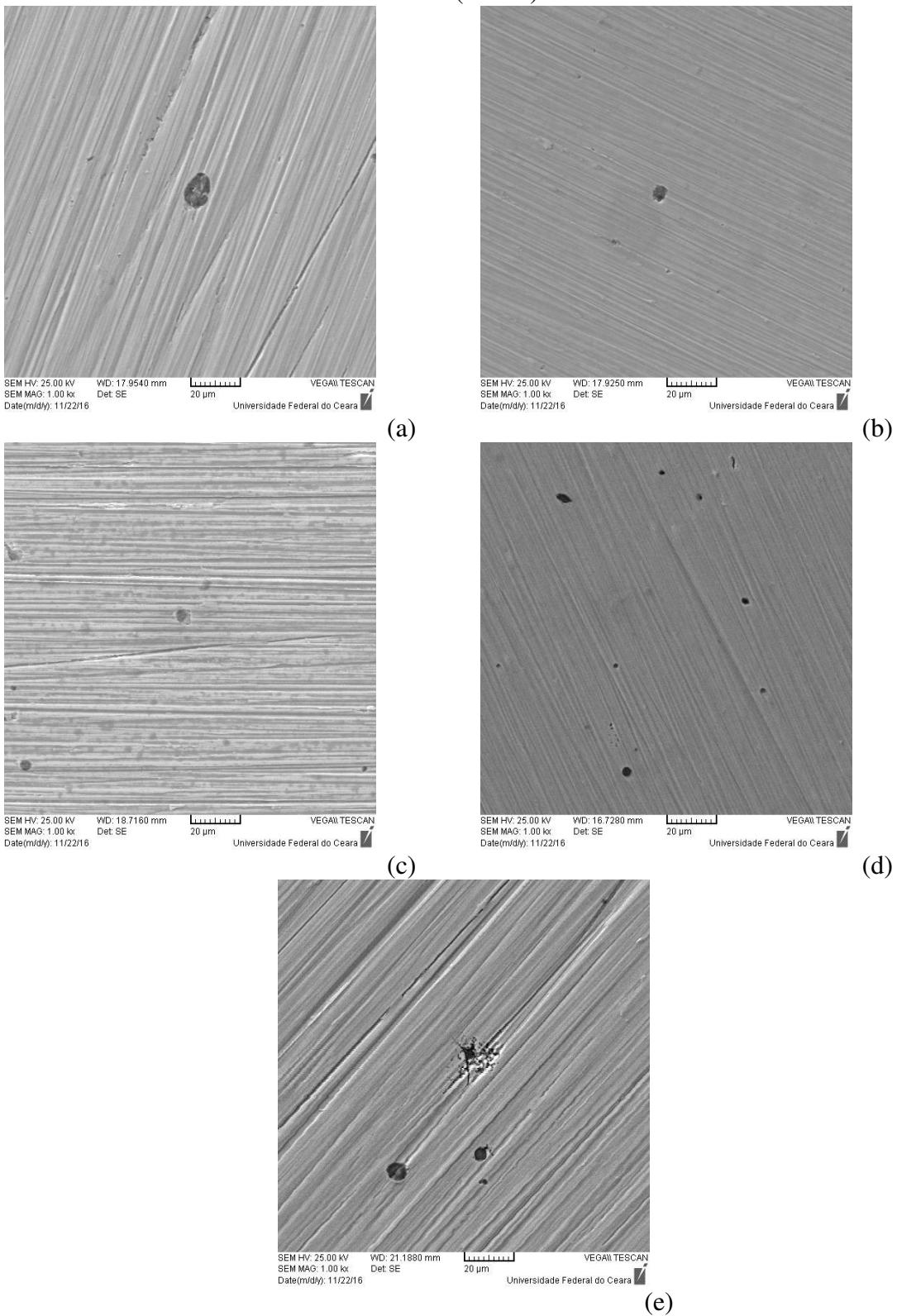
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 14 - Micrografias eletrônicas de varredura mostrando a morfologia dos pites formados após os testes de polarização anódica em meio contendo 60.000 ppm de NaCl na superfície das amostras de aço 5A (a) solubilizada e envelhecidas a 475 °C por (b) 2h, (c) 10h, (d) 50 h, (e) 100 h (1000x)



Fonte: elaborado pela autora, 2017.

Figura 15 - Micrografias eletrônicas de varredura mostrando a morfologia dos pites formados após os testes de polarização anódica em meio contendo 60.000 ppm de NaCl na superfície das amostras de aço 6A (a) solubilizada e envelhecidas a 475 °C por (b) 2h, (c) 10h, (d) 50 h, (e) 100 h (1000x)

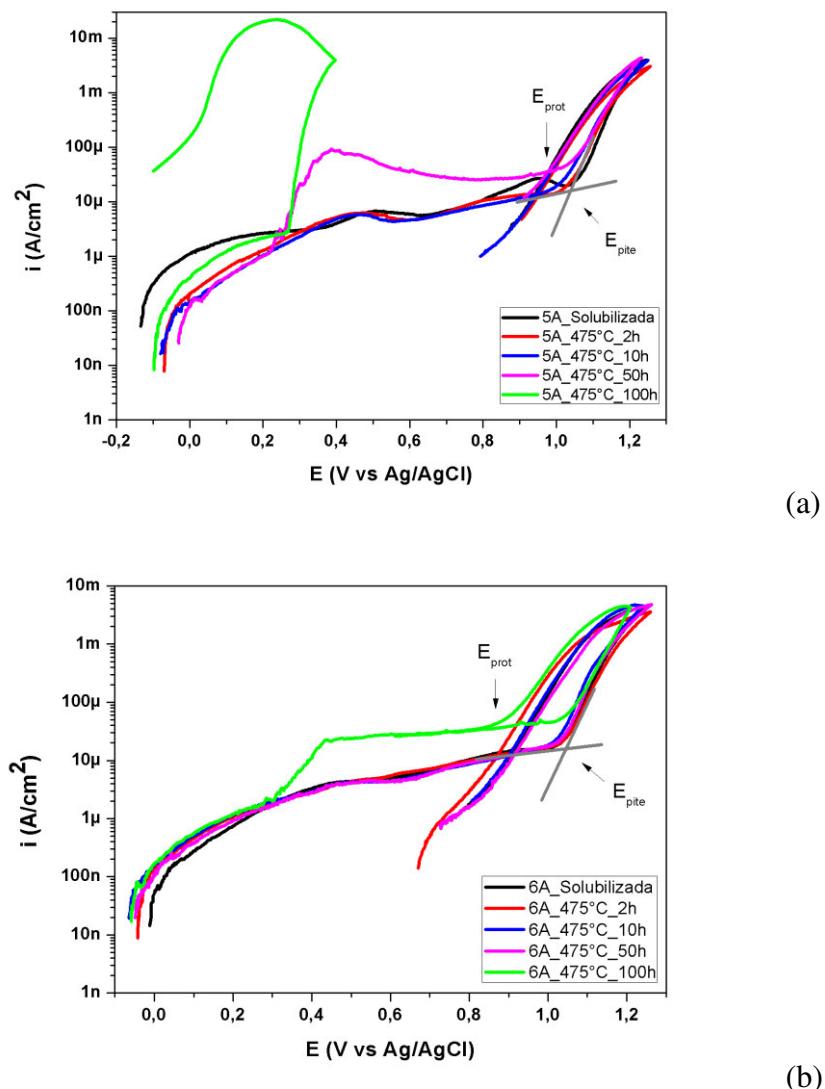


Fonte: elaborado pela autora, 2017.

## 5.4 Curvas de Polarização Cíclica

A fim de estudar a suscetibilidade à corrosão por pites dos aços inoxidáveis superduplex estudados, foram realizadas medidas de polarização cíclica em meio contendo 60.000 ppm de NaCl. A Figura 16 mostra o comportamento desses materiais nas diferentes condições de tratamento térmico. A determinação dos potenciais de pite e de proteção foi marcada na figura. Para cada condição foram realizadas pelo menos três medidas e os resultados mais representativos são apresentados.

Figura 16 - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para o aço (a) 5A e (b) 6A nas diferentes condições de tratamento térmico em meio contendo 60.000 ppm de NaCl



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

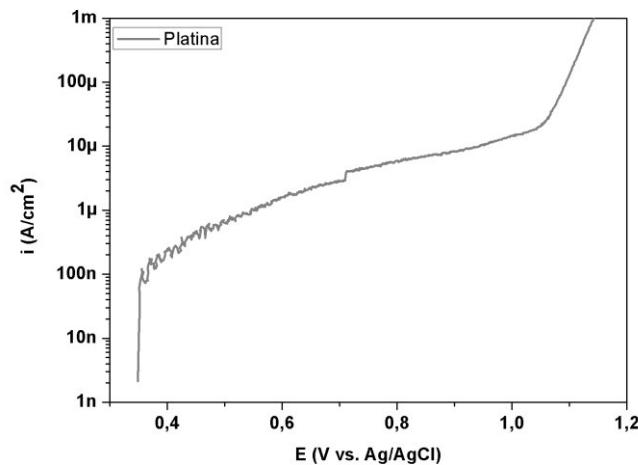
Nas curvas de polarização cíclicas em meio contendo 60.000 ppm de NaCl apresentadas, a varredura de potencial iniciou-se no potencial de corrosão, elevando-se o potencial até que a densidade de corrente alcançou o valor de 1 mA, a partir desse ponto a varredura do potencial foi realizada no sentido inverso.

Como marcado na Figura 16, o potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) foi obtido no ponto da curva onde a corrente começa a aumentar abruptamente, mostrando que o filme passivo sofreu quebras localizadas, aumentando a concentração dos íons metálicos em solução e consequentemente a densidade de corrente. Para o potencial de proteção ( $E_{\text{prot}}$ ) foi tomado o ponto onde a parte posterior do 'laço' (ou histerese) da curva intercepta a região de potenciais de passivação, mostrando que os pites se tornaram repassivados (SEDRIKS, 1996).

Com exceção da amostra 5A tratada a 475 °C por 100 horas, todas as demais condições de tratamento térmico apresentaram o laço da curva pequeno e  $E_{\text{pite}}$  elevados. Em potenciais elevados,  $E_{\text{pite}}$  pode ser influenciado por correntes anódicas referentes à evolução de oxigênio na superfície do material. Isto levaria a um aumento da densidade de corrente medida e geraria bolhas de oxigênio facilitando a quebra da camada passiva e a consequente nucleação de pites na interface metal/gás/solução (MAGNABOSCO, 2005). Sriram e col. (1989) observaram isso inicialmente. Wolynec et al. (1999) observaram o mesmo fenômeno em seu estudo do aço SAF 2205 (22,2 % Cr - 5,7 % Ni - 2,98 % Mn) na condição solubilizada em solução de 3,5 % de NaCl. Para este material o  $E_{\text{pite}}$  encontrado foi em torno de 1,0 e 1,2 V vs. ECS, estes valores, porém, foram influenciados pela reação de evolução de oxigênio para soluções ácidas e neutras. A corrente registrada no  $E_{\text{pite}}$  seria a corrente causada pela formação do pite somada à corrente da reação de evolução de oxigênio.

A Figura 17 mostra a densidade de corrente de evolução de oxigênio para a solução de trabalho com referência ao eletrodo de platina, mostrando que os  $E_{\text{pite}}$  registrados para esses aços foram influenciados pela reação de evolução de oxigênio. Em seguida, os parâmetros obtidos a partir das curvas de polarização cíclica são apresentados nas Tabelas 6 e 7 para uma melhor comparação dos resultados.

Figura 17 - Potencial de evolução de oxigênio na solução de trabalho



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Tabela 6 - Parâmetros eletroquímicos calculados a partir das curvas de polarização cíclica para o aço 5A

Tempo de envelhecimento a 475 °C	$E_{corr}$ (V)	$E_{prot}$ (V)	$I_{prot}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$E_{pite}$ (V)	$I_{pite}$ ( $\mu A/cm^2$ )
<b>Solubilizada</b>	-0,1271	0,9566	30,4	1,03	32,0
<b>2 h</b>	-0,0678	0,9466	14,4	1,00	17,4
<b>10 h</b>	-0,0522	0,95	18,9	1,01	31,6
<b>50 h</b>	-0,0853	0,9766	121	1,04	143
<b>100 h</b>	-0,0693	-	-	-	-

Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos calculados a partir das curvas de polarização cíclica para o aço 6A

Tempo de envelhecimento a 475 °C	$E_{corr}$ (V)	$E_{prot}$ (V)	$I_{prot}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$E_{pite}$ (V)	$I_{pite}$ ( $\mu A/cm^2$ )
<b>Solubilizada</b>	-0,0906	0,9083	39,3	1,01	51,8
<b>2 h</b>	-0,0516	0,9006	13,1	1,01	18,6
<b>10 h</b>	-0,0861	0,9223	61,3	1,01	82,1
<b>50 h</b>	-0,0735	0,9390	68,4	1,04	83,5
<b>100 h</b>	-0,1641	0,8981	246	1,05	288

Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

É possível notar pouca diferença nos valores de potenciais encontrados para ambos os aços, com exceção da amostra 5A tratada a 475 °C por 100 horas. No caso dessa amostra a reversibilidade do processo ocorreu no potencial de cerca de 300 mV vs. Ag/AgCl

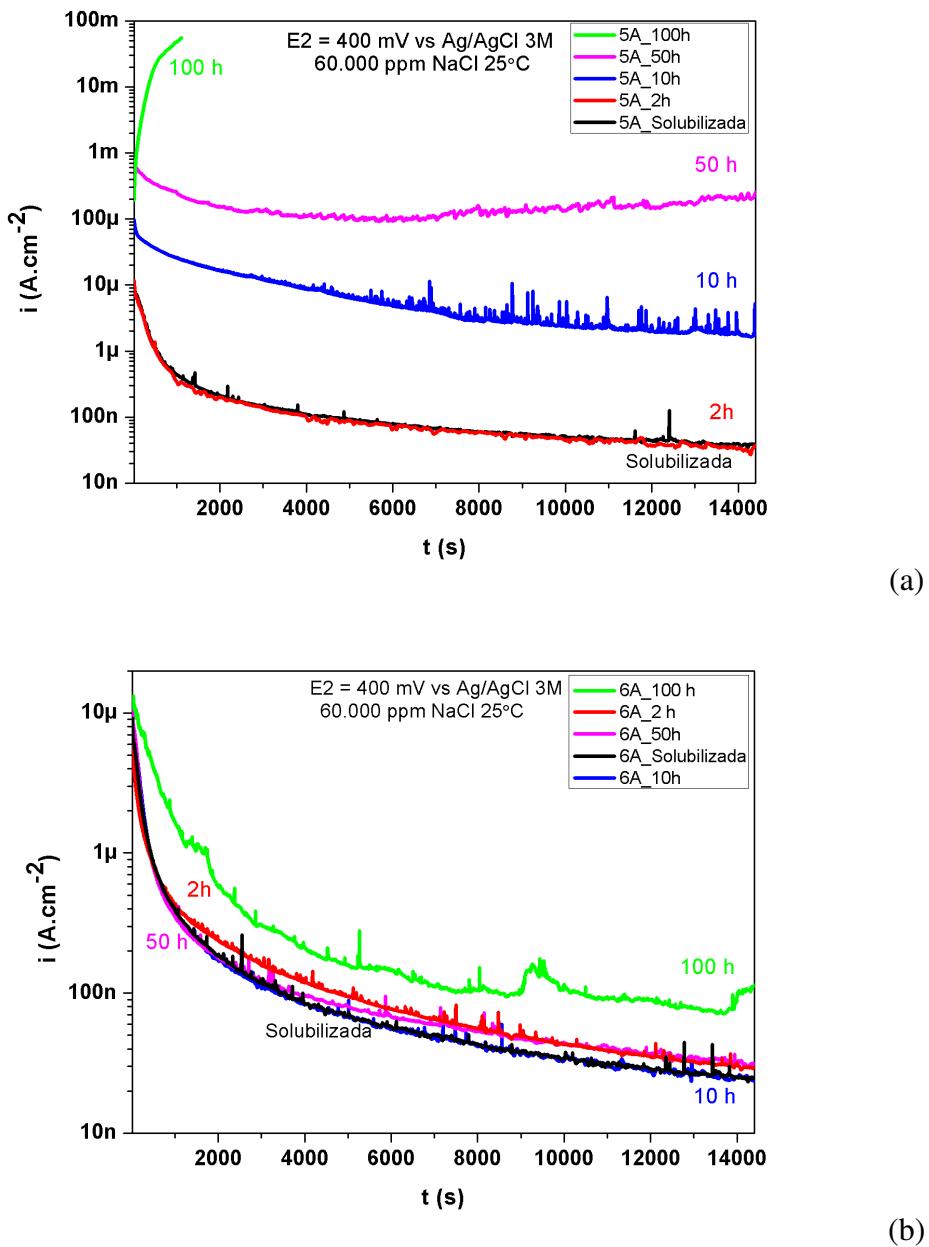
(sat. KCl), indicando uma tendência à dissolução crescente em torno desse potencial. Este comportamento pode ter ocorrido devido ao empobrecimento em cromo de algumas regiões devido a formação da fase alfa linha que como já foi mencionado, alcançou sua máxima formação nessa condição de envelhecimento.

### 5.5 Ensaios de Cronoamperometria

Na Figura 18 são apresentados os resultados da evolução da corrente no potencial onde observou-se o pico de corrente anódica nas curvas de polarização ( $E_2 = 400$  mV x Ag/AgCl, sat. KCl) para as amostras 5A e 6A. A característica comum para ambos os aços é a observação de uma densidade de corrente inicialmente alta, devido a uma combinação do carregamento da dupla camada, seguida por uma queda nos valores da densidade de corrente, até valores estáveis com o crescimento do filme passivo. Esse comportamento, porém, não foi observado para a amostra de aço 5A envelhecida a 475 °C por 100 horas. Nesse caso, verifica-se um aumento de corrente durante todo o ensaio, sendo necessário parar a medida pois a densidade de corrente se eleva rapidamente atingindo cerca de 0,1 A. Até este valor de corrente não se nota tendência à estabilização da corrente, ocorrendo uma dissolução cada vez mais intensa. Para as demais amostras, a corrente se estabiliza a cerca de 10 ks. Além dessa estabilização, nota-se ainda a existência de oscilações de curta duração especialmente para as amostras 5A envelhecida por 10 horas e 6A envelhecida por 100 horas. Essas flutuações de corrente são caracterizadas por serem pequenas e de curta duração e estão relacionadas a quebra do filme e processos de repassivação associados a pites metaestáveis.

Para o aço 5A, o tratamento abaixo de 10 horas parece ser uma condição em que tempos inferiores de tratamento se comportam como a amostra na condição solubilizada e tempos mais elevados tende a sofrer uma dissolução crescente com o tempo de exposição no meio contendo 60.000 ppm de NaCl. No caso do aço 6A, todas as condições apresentaram comportamento semelhante, no entanto, oscilações mais intensas foram observadas na amostra envelhecida por 100 horas. Estes resultados indicam que o aço 6A mesmo exposto por 100 h ao tratamento térmico apresenta maior resistência à corrosão que o 5A com o mesmo tratamento. Os picos exibidos nas medidas de polarização revelam, portanto, uma tendência à dissolução, favorecida pelo aumento do tempo do envelhecimento.

Figura 18 - Medidas de cronoamperometria para os aços (a) 5A e (b) 6A nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV em meio contendo 60.000 ppm de NaCl

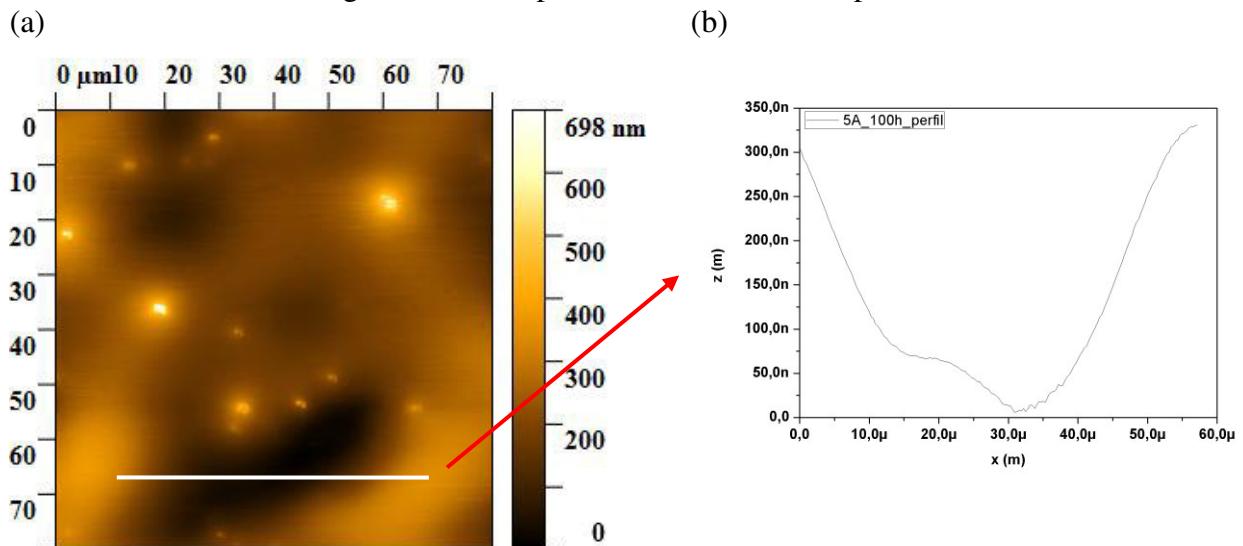


Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Uma análise topográfica da superfície das amostras envelhecidas por 100 h dos aços 5A e 6A foi feita por meio de microscopia de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*). As Figuras 19 e 20 mostram a área de varredura do AFM em modo contato após as medidas de cronoamperometria para os aços 5A e 6A, respectivamente. As imagens revelam uma topografia bastante irregular em ambos os aços. Para o aço 5A, como mencionado, as medidas de cronoamperometria no potencial 0,4 V vs. Ag/AgCl (sat. KCl) tiveram uma duração aproximada de 2 min, pois a corrente alcançou elevados valores e

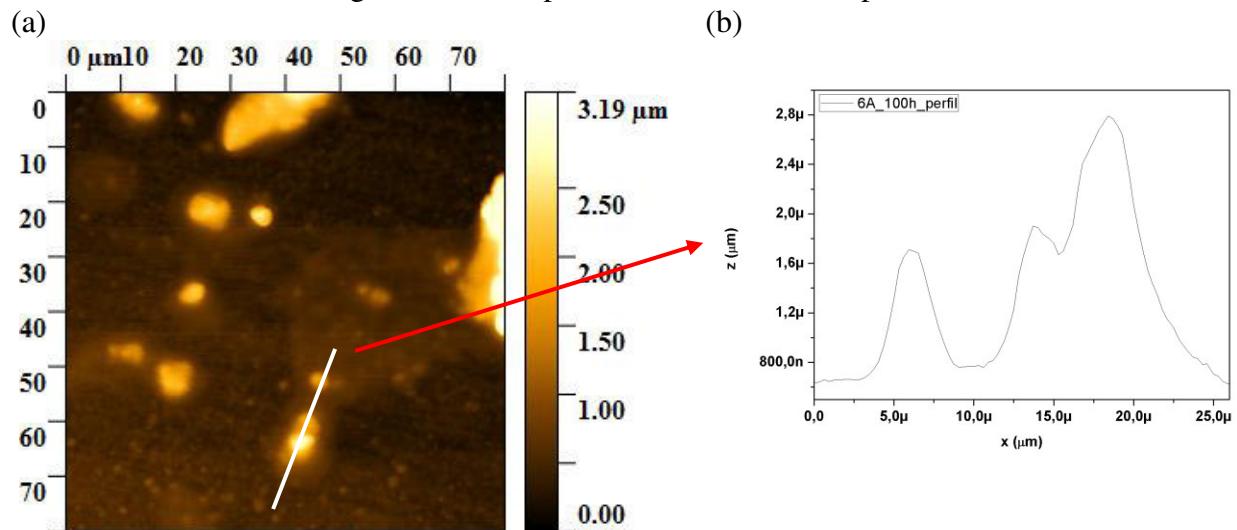
nenhuma tendência à estabilização foi verificada, portanto, se fez necessário interromper o ensaio. Após essa medida, observa-se regiões mais escuras, que são mais baixas, e correspondem a pites, além de alguns pontos mais brilhantes que correspondem a regiões mais altas. O perfil lateral mostra que a profundidade dos pites atingiu pelo menos 300 nm. Para o aço 6A, observou-se a presença mais intensa de regiões mais altas, que são as mais brilhantes na imagem, um perfil dessas regiões mostrou um relevo de cerca de 3  $\mu\text{m}$ . Para uma melhor comparação, o gráfico tridimensional de ambos os aços foi traçado e são apresentados na Figura 21. A partir do gráfico tridimensional observa-se que as regiões mais altas no aço 6A são diferentes das que foram observadas no aço 5A, para o aço 5A são mais pontuais e espalhadas enquanto que para o 6A são contínuas, sugerindo a formação de um produto de corrosão na superfície do aço 6A

Figura 19 - (a) Imagens AFM em modo contato da superfície da amostra de aço 5A envelhecida por 100 h (80  $\mu\text{m}$  x 80  $\mu\text{m}$ ), (b) perfil realizado na região marcada após medidas de cronoamperometria



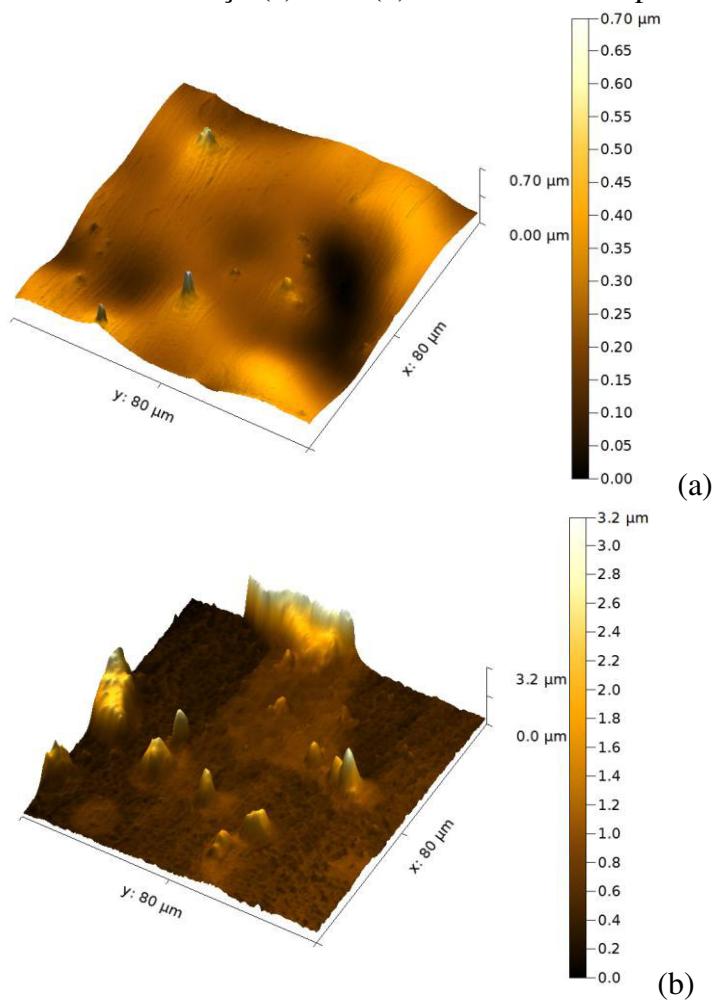
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 20 - (a) Imagens AFM em modo contato da superfície da amostra de aço 6A envelhecida por 100 h (80  $\mu\text{m}$  x 80  $\mu\text{m}$ ), (b) perfil realizado na região marcada após medidas de cronoamperometria



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

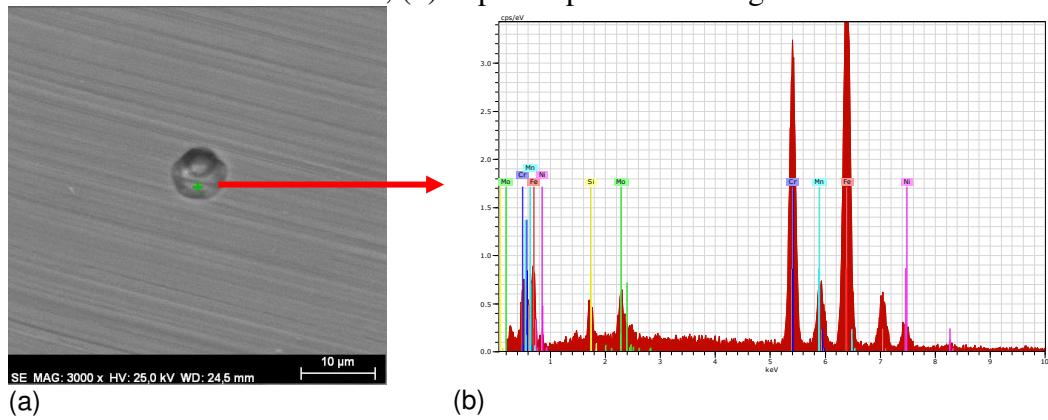
Figura 21 - (a) Imagens AFM tridimensional em modo contato da superfície da amostra de aço (a) 5A e (b) 6A envelhecidas por 100 h



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

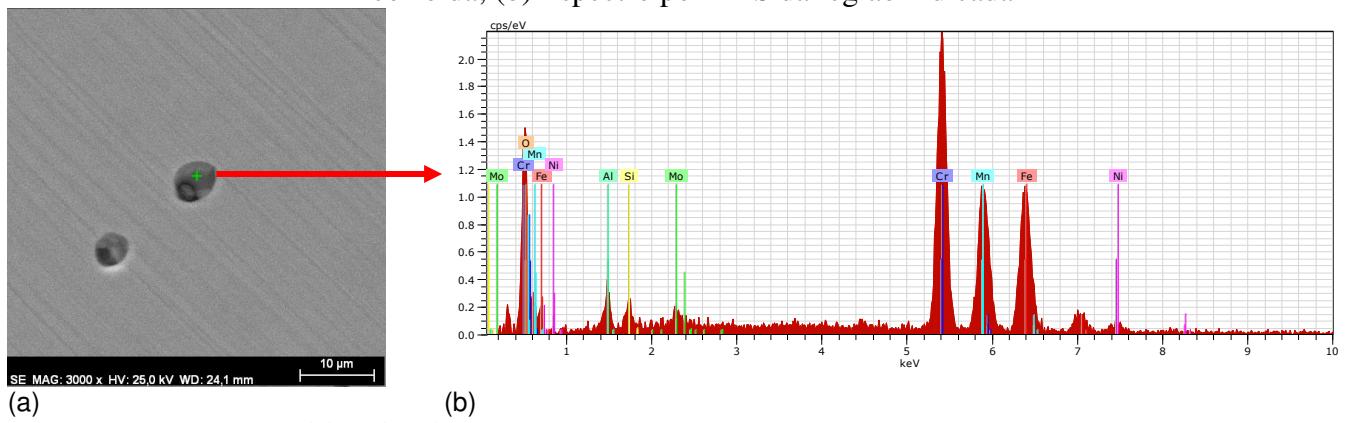
A morfologia da superfície das amostras após os ensaios de cronoamperometria foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura. A presença de pites foi observada nas superfícies de todas as amostras. Para o aço 5A a frequência e o tamanho dos pites aumentaram em função do tempo de envelhecimento. Dessa forma, o aumento significativo de corrente observado nas curvas de polarização anódica está associado à quebra do filme passivo com formação de pites. A quebra do filme passivo pode ocorrer, dentre outros fatores, em zonas empobrecidas de cromo, fases precipitadas e nas suas interfaces. Cada amostra foi avaliada pela técnica de EDS para determinar a composição química na região corroída. O local escolhido para a realização dessa análise é apresentado juntamente com os espectros de EDS e são mostrados nas Figuras 22 a 26 para o aço 5A e nas Figuras 28 a 32 para o aço 6A.

Figura 22 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 5A na condição solubilizada (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada



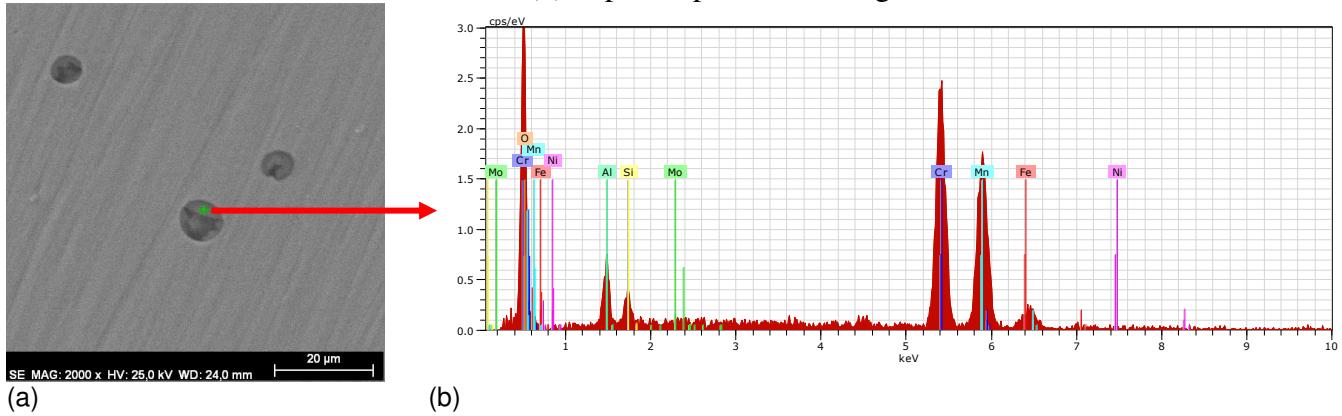
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 23 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 5A envelhecido por 2 h (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada



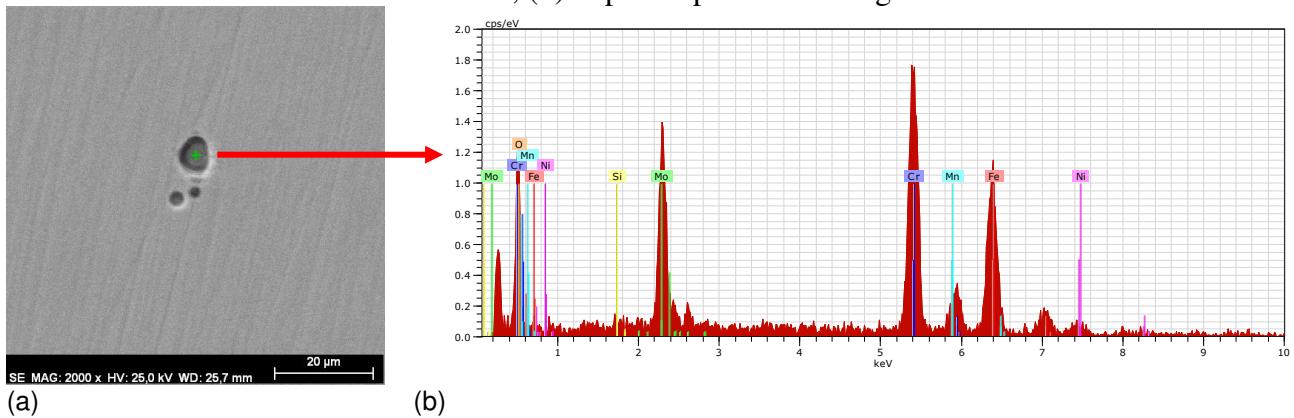
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 24 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 5A envelhecido por 10 h (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada



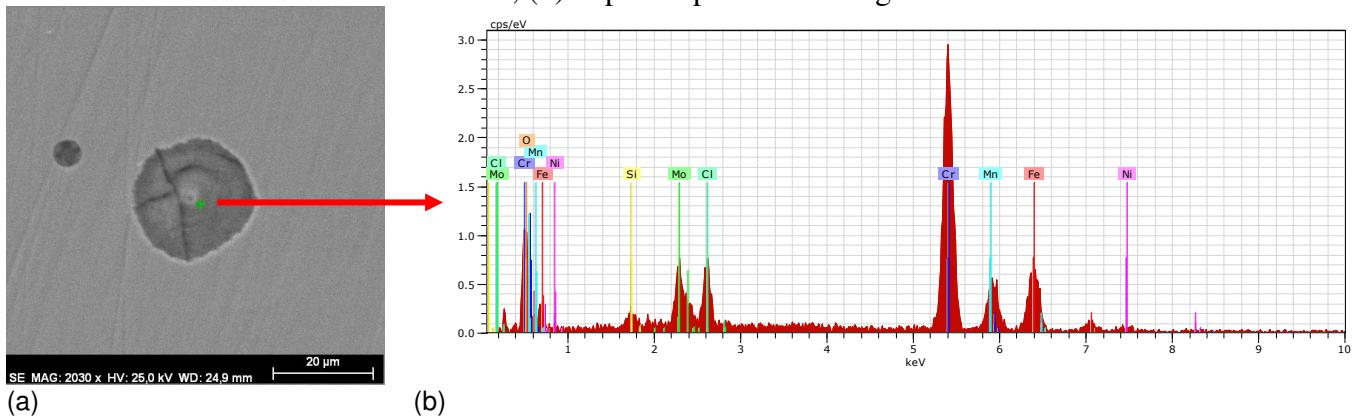
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 25 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 5A envelhecido por 50 h (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 26 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 5A envelhecido por 100 h (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

A Tabela 8 apresenta a composição química encontrada a partir das análises de EDS para o aço 5A nas diferentes condições de tratamento térmico (%p.).

Tabela 8 - Composição química obtida a partir das análises de EDS na região corroída para o aço **5A** após as medidas de cronoamperometria em meio contendo 60.000 ppm de NaCl (%p.).

Tempo de envelhecimento a 475 °C	Cr	Ni	Mn	Mo
<b>Solubilizada</b>	25,39	5,82	4,49	5,92
<b>2 h</b>	33,24	3,35	7,64	2,38
<b>10 h</b>	36,47	1,36	6,90	1,47
<b>50 h</b>	31,98	4,13	2,84	1,08
<b>100 h</b>	46,48	2,43	5,10	1,72

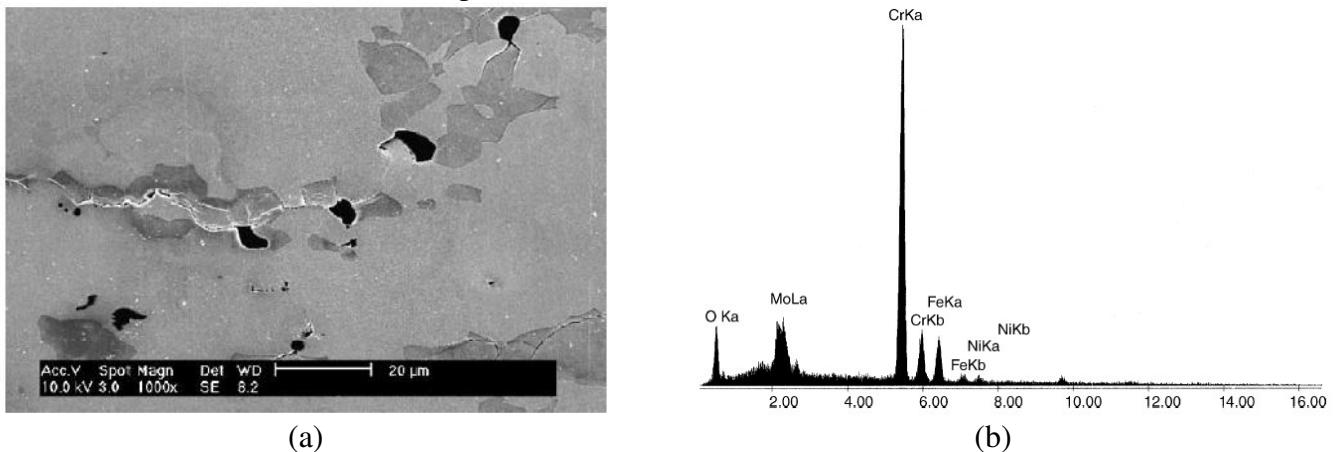
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Os resultados da análise por EDS para o aço 5A mostram um teor de Cr elevado nas regiões corroídas para as amostras envelhecidas. Esse aumento no teor de Cr observado sugere a formação da fase alfa linha que é uma fase rica nesse elemento, deixando as regiões da vizinhança empobrecidas desse elemento e dessa forma, sujeitas a uma dissolução preferencial. O maior valor encontrado foi para a amostra envelhecida por 100 horas, correspondendo a quase o dobro do teor de Cr nominal da liga. O que confirma um aumento da cinética de precipitação da fase  $\alpha'$  com o aumento do tempo do envelhecimento. A amostra solubilizada apresentou teor de Cr próxima à composição química nominal da liga.

Esses resultados sugerem a formação de numerosas células micro-galvânicas em escala nanométrica entre os precipitados de  $\alpha'$  e a fase vizinha rica em Fe (empobrecidas de Cr) na matriz ferrítica da liga envelhecida. Estes pares galvânicos distribuídos por toda a matriz ferrítica parecem levar a uma dissolução da fase ferrita por corrosão galvânica.

Park e Kwon (2005) observaram o mesmo ao estudaram a morfologia da superfície de um aço inoxidável duplex Fe-25Cr-7Ni-3Mo-0,25N envelhecido a 475 °C por 300 h após medidas de ruído eletroquímico em 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 60 °C. A análise de EDS das regiões corroídas mostraram um alto teor de Cr como pode ser observado na Figura 27. A análise de EDS ao redor da região corroída indicou que essa área era parte da fase ferrita. Nesse trabalho, os autores consideraram que a degradação do filme passivo observada foi devido à formação de regiões empobrecidas de Cr em torno dos precipitados de  $\alpha'$  (enriquecidos em Cr) que aumentaram com o tempo de envelhecimento.

Figura 27 – (a) Morfologia da superfície da liga envelhecida por 300 h a 475 °C, após medidas de ruído eletroquímico em solução de 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 60 °C (b) Espectro por EDS mostrando a composição da superfície da área dissolvida indicada

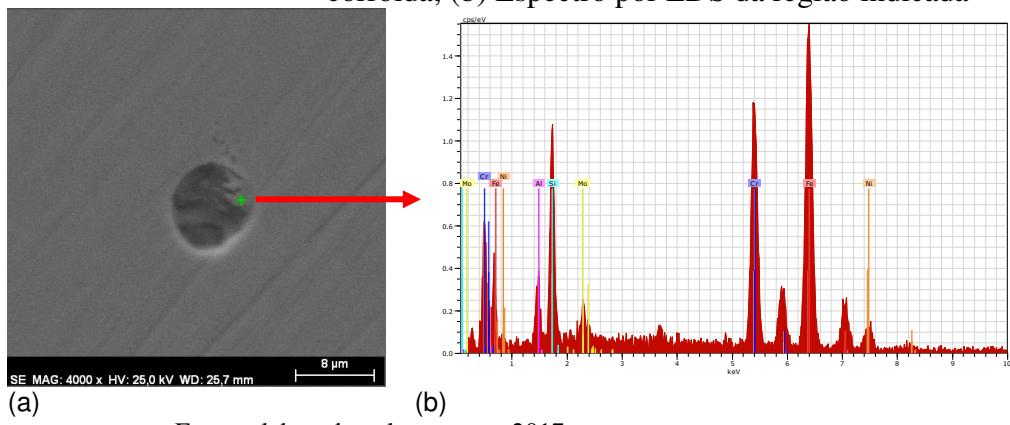


Fonte: PARK e KWON, 2005.

Portanto, o pico de corrente anódico observado nas curvas de polarização anódica, parece estar associado com a formação de zonas empobrecidas de Cr em torno dos precipitados de  $\alpha'$  (ricos em Cr). Na faixa de potencial em que aparece o pico (em torno de 400 mV vs Ag/AgCl, sat. KCl), elementos ativos como Fe e Cr podem ser dissolvidos preferencialmente nas regiões empobrecidas de Cr, o elemento de liga nobre Ni vai sendo enriquecido na superfície da liga, provocando a repassivação da liga com o aumento do potencial aplicado, formando, dessa forma, o pico de corrente anódico observado.

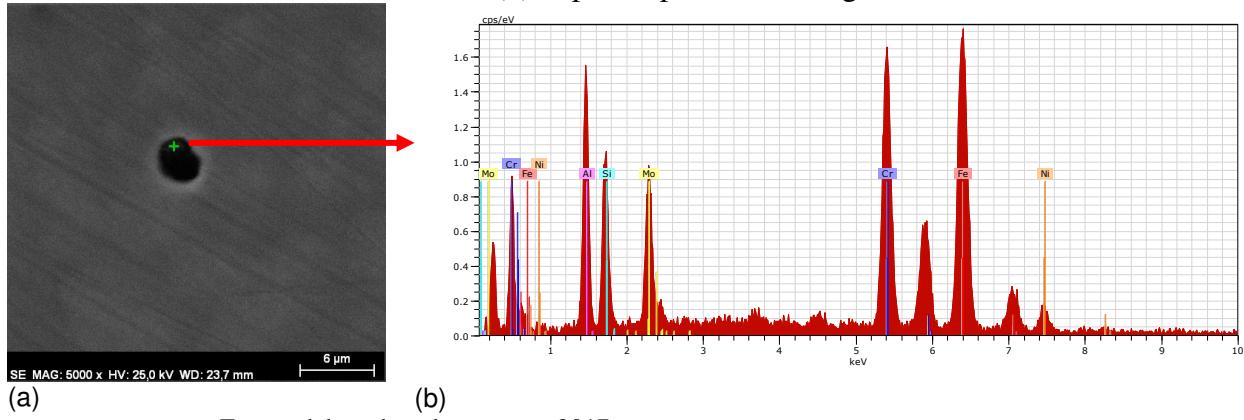
As Figuras 28 a 32 apresentam os resultados da análise por EDS das amostras de aço 6A após as medidas de cronoamperometria.

Figura 28 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 6A na condição solubilizada h (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada



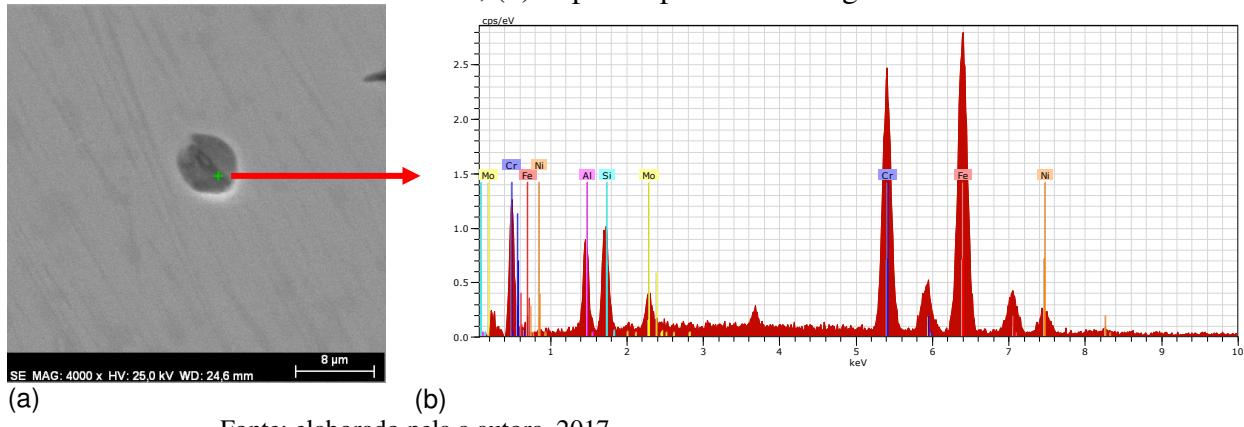
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 29 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 6A envelhecido por 2 h (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada



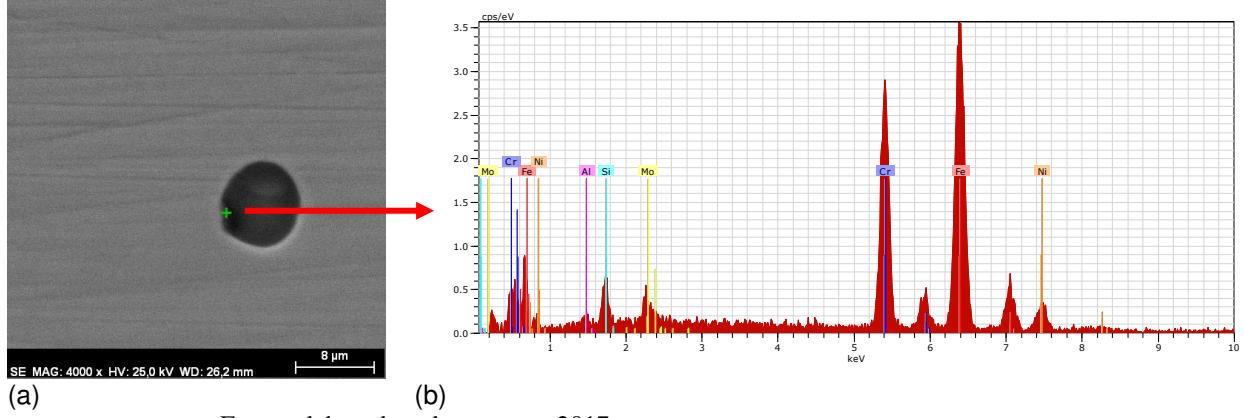
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 30 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 6A envelhecido por 10 h (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada



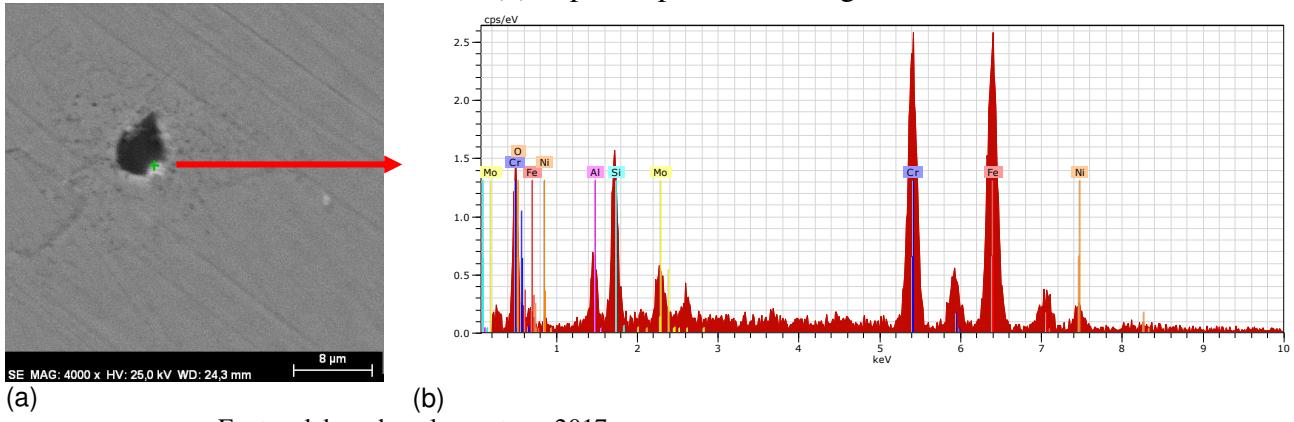
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 31 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 6A envelhecido por 50 h (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 32 – Micrografia por MEV após as medidas de cronoamperometria para o aço 6A envelhecido por 100 h (a) região corroída; (b) Espectro por EDS da região indicada



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

A Tabela 9 apresenta a composição química encontrada a partir das análises de EDS para o aço 6A nas diferentes condições de tratamento térmico (%p.).

Tabela 9 - Composição química obtida a partir das análises de EDS na região corroída para o aço 6A após as medidas de cronoamperometria em meio contendo 60.000 ppm de NaCl (%p.)

Tempo de envelhecimento a 475 °C	Cr	Ni	Mo
<b>Solubilizada</b>	25,79	5,82	4,94
<b>2 h</b>	27,36	3,81	2,38
<b>10 h</b>	25,28	6,21	3,07
<b>50 h</b>	25,87	7,37	4,90
<b>100 h</b>	27,27	5,77	7,59

Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Os resultados para a amostra de aço 6A mostram teores de Cr próximos à composição nominal da liga. De fato, a evolução da corrente ao longo do tempo no potencial de 400 mV vs. Ag/AgCl (sat. KCl) para todas as amostras de aço 6A mostrou um comportamento semelhante. Todas as amostras apresentaram valores de densidade de corrente próximos e a tendência de estabilização da corrente com cerca de 10 ks de medida, além disso, foram observadas pequenas flutuações de curta duração nos sinais de corrente relacionadas a quebra do filme e processos de repassivação associados a pites metaestáveis.

## 5.6 Comparação dos resultados de polarização anódica e cronoamperometria para os aços em estudo e influência do teor de Cu e W

Uma comparação dos resultados de cronoamperometria e polarização anódica mostrou que o aço 6A apresentou um filme passivo mais estável, e como consequência melhor resistência à corrosão do que o aço 5A. A principal diferença entre os aços estudados é o maior teor de Cu (0,99 %p.) e a presença de W (0,70 %p.) no aço 6A, enquanto que para o aço 5A o teor de Cu é menor (0,30 %p.) e não foi detectada a presença de W.

O pico anódico nas curvas de polarização foi observado apenas para as amostras de aço 6A envelhecidas por 50 e 100 horas e com uma redução significativa no valor da densidade de corrente associada ao pico. O maior valor encontrado (para a amostra 6A tratada por 100 h) correspondeu a cerca de 2% do valor encontrado para a amostra de aço 5A na mesma condição de tratamento. Esses resultados sugerem que a presença do Cu e W retardou o aparecimento do pico anódico nas curvas de polarização anódica para o aço 6A.

Os resultados das medidas de cronoamperometria mostraram que o aço 6A não apresentou diferenças significativas nos valores de densidade de corrente entre as amostras com diferentes tempos de envelhecimento e todas as amostras apresentaram tendência à estabilização da corrente com 10 ks de medida. Enquanto que esses mesmos resultados para o aço 5A mostraram uma tendência à dissolução crescente da amostra envelhecida por 100 h. A partir desses resultados, podemos concluir também que a estabilidade do filme passivo a 400 mV vs. Ag/AgCl (sat. KCl) foi favorecida pela presença desses elementos no aço 6A.

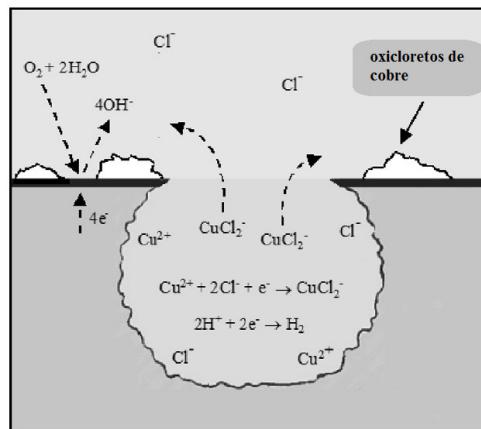
O Cu é um elemento de liga conhecido por aumentar a resistência à corrosão de aços inoxidáveis (SEO *et al.*, 1986; JIANGNAN, 1992). No entanto, o efeito do cobre na resistência à corrosão localizada de aços inoxidáveis em meio contendo cloreto não é clara o suficiente.

Ujiro *et al.* (2001) estudaram o efeito do Cu na resistência à corrosão localizada de aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos em meios contendo cloreto. Para isso, foram usadas amostras com e sem adição de Cu. O teor de cobre nos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos estudados foi de 0,55 e 0,51 %p, respectivamente. Em solução de 1,2 M NaCl + 0,3 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a taxa de corrosão diminuiu com a adição de Cu para os dois aços. Do ponto de vista das reações anódicas, o mecanismo de aumento da resistência à corrosão pela adição de Cu considerado é que o Cu dissolvido forma um depósito metálico na região corroída e o Cu depositado passa a suprimir a dissolução anódica (SEO e col., 1986; YAMAMOTO e col., 1986; GUO e col., 1986) em meio ácido contendo cloreto. O comportamento de deposição e

dissolução do Cu em solução de ácido sulfúrico contendo 0,5 M de NaCl (0,2 M  $H_2SO_4$  + 0,5M NaCl) foi investigado por meio de polarização anódica. Para ambos os aços o pico na densidade de corrente correspondente a transição ativo-passivo foi suprimido pela adição de Cu. Um segundo pico menor foi detectado a 0,2 V para o aço inoxidável ferrítico. Esse pequeno pico corresponde à dissolução do Cu que é redepositado em outros lugares da superfície da amostra durante dissolução ativa, como reportado por Guo e col. (1986).

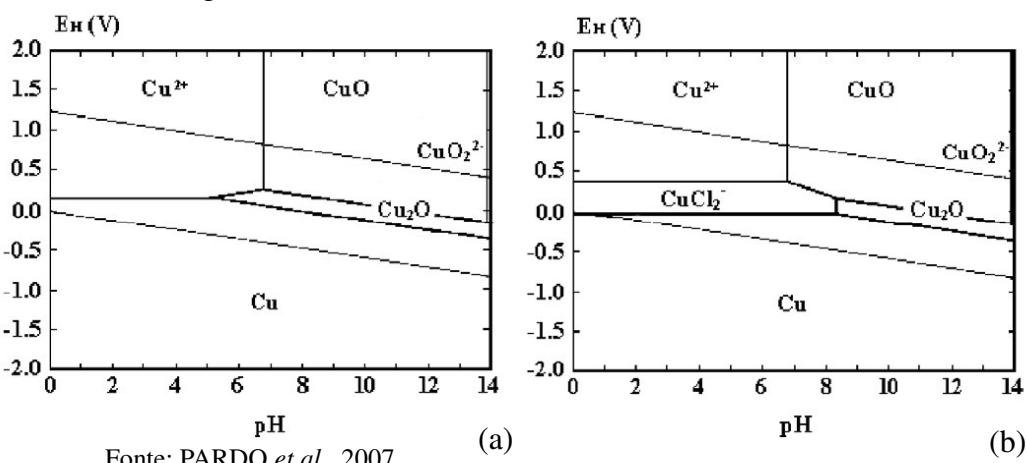
Pardo et al. (2007) estudaram a influência do Cu e Sn na resistência à corrosão por pites do inoxidável 304 e 316 em 3,5% de NaCl, por meio das técnicas de polarização cíclica, medidas de temperatura crítica de pite (CPT) e impedância eletroquímica (EIS). As medidas de polarização cíclica mostraram que a adição de Cu reduziu o potencial de pite para ambos os aços. No entanto, o potencial de corrosão e de repassivação não mostrou variações significantivas com a concentração de Cu. A presença do cobre favoreceu a nucleação de pite, mas inibiu seu crescimento. Os testes de imersão que seguiram a norma ASTM G-48 mostraram que a taxa de corrosão tinha a tendência de ser reduzida pela adição de Cu em ambos aços. Os materiais com a maior concentração de Cu apresentaram a maior resistência à corrosão. A Figura 33 apresenta o mecanismo pelo qual, segundo os autores, o cobre aumentou a resistência à corrosão dos aços em meio contendo cloreto. Primeiramente, uma vez que a camada passiva foi atacada localmente por íons  $Cl^-$ , os elementos da matriz são incorporados na solução na forma de cátions, tais como  $Cu^{2+}$ . Depois, de acordo com o diagrama de Pourbaix do sistema Cu-Cl-H<sub>2</sub>O a 25 °C, mostrado na Figura 34, o  $Cu^{2+}$  pode ser estabilizado como Cu metálico em meio ácido sem cloreto. No entanto, o Cu metálico não seria estável na solução ácida contendo cloreto (condições eletrolíticas dentro do pite), enquanto que o cobre dissolvido estabiliza como  $CuCl_2^-$  nessas condições experimentais de pH e potencial. Depois disso, os 'oxicloreto's de cobre precipitam na região exterior dos pites quando ânions  $CuCl_2^-$  reagem com o OH<sup>-</sup> (da redução do oxigênio), dificultando a reação catódica e assim retardando o processo de corrosão do material. Dessa forma, os autores explicaram que embora o potencial de pite tenha sido reduzido com a adição de cobre, a propagação dos pites foi retardada.

Figura 33 - Mecanismo do efeito do cobre na corrosão por pites do aço inoxidável austenítico em meio cloreto



Fonte: PARDO *et al.*, 2007.

Figura 34 - (a) Diagrama de Pourbaix do sistema Cu-H<sub>2</sub>O a 25 °C; (b) Diagrama de Pourbaix do sistema Cu - Cl<sup>-</sup> - H<sub>2</sub>O a 25 °C



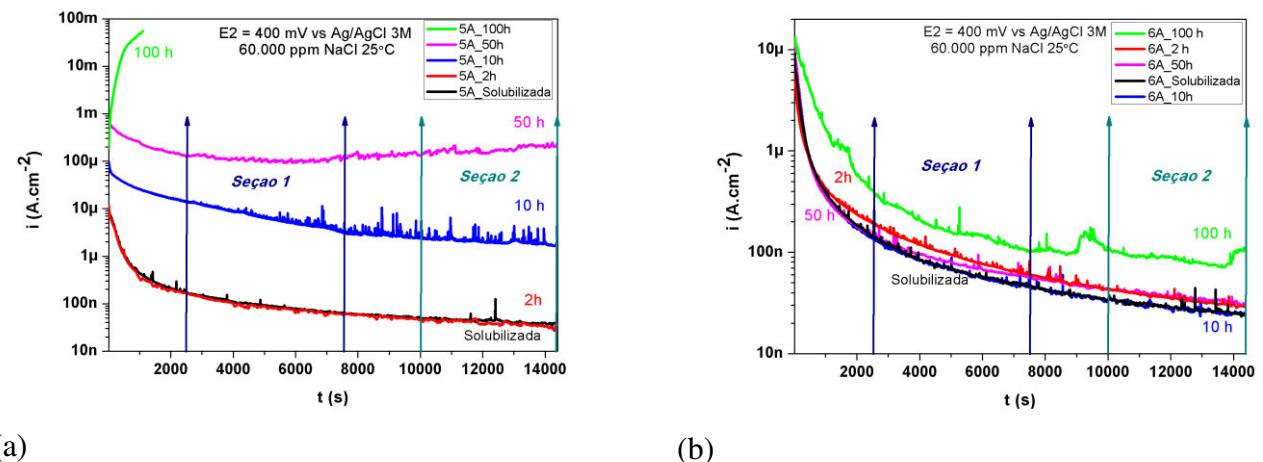
Fonte: PARDO *et al.*, 2007.

## 5.7 Análise tempo-frequência com tamanho de janela variável (VSTFT)

A observação de picos e vales nos sinais de corrente é um indicativo da atividade eletroquímica na superfície. De fato, pode-se observar na Figura 35 a existência de muitos transientes de curta duração. A fim de identificar o regime de oscilações dos transientes observados, foi realizada a análise tempo-frequência com tamanho de janela variável (*Variable Short-Time Fourier Transform* - VSTFT) (DIAS, 2014, SÁ, 2016, LEE, 2013). Essa abordagem permite que os componentes do sinal que ocorrem em tempos distintos da janela de observação do sinal sejam caracterizados. Assim, é possível otimizar a resolução em tempo ou em frequência dependendo do próprio sinal de corrente. Em Sá e col. (SÁ, 2016) os métodos usados nessa análise são apresentados. Por limitação computacional, dividiu-se o trecho observado em segmentos de cerca de 5 ks.

Duas seções com tempo de até 5 ks foram escolhidas para estudar esses transientes, como mostra a figura 35. Com exceção da amostra 5A envelhecida por 100 horas, onde foi escolhida apenas uma seção de 400 s. Para as demais condições a seção 1 corresponde ao tempo de 2,5 a 7,5 ks.

Figura 35 - Medidas de cronoamperometria para os aços (a) 5A e (b) 6A nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV em meio contendo 60.000 ppm de NaCl mostrando as seções de análise VSTFT



Fonte: elaborado pela autora, 2017.

Nas figuras seguintes são apresentados o tamanho da janela, que foi ajustado automaticamente de acordo com a curtose do sinal (distribuição dos dados) (De CARLO, 1997), e os espectrogramas para os dois aços nas diferentes seções de análise. Em todos os casos, a janela máxima foi de 2049 pontos. Os sinais de corrente foram processados com a retirada da componente de baixa frequência (*drift*) com uso de polinômio do quinto grau, conforme usado por (BERTOCCI *et al.*, 2002) e retirada do *drift*. Após a retirada do *drift* foi realizada a análise tempo-frequência do potencial empregando a curtose em frequência como o critério de dimensionamento do tamanho da janela.

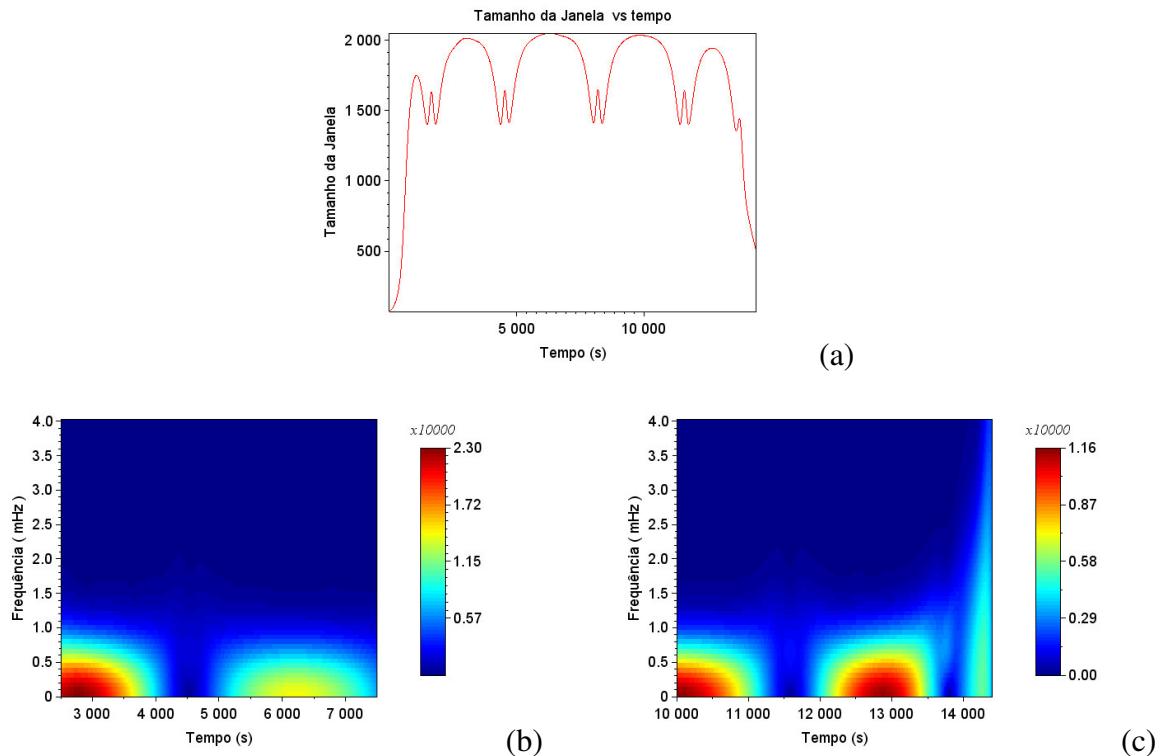
De acordo com o princípio da incerteza ou princípio de Heisenberg, há um compromisso entre as resoluções temporais e espectrais de transformadas calculadas com diferentes valores de janela: quanto menor a janela, maior a resolução temporal e menor a resolução espectral, e vice-versa. Assim, não é possível ter resolução ótima nos dois domínios, pois o produto das duas medidas de resolução possui um limite inferior. Isto implica que quanto mais se ganha em um domínio, mais se perde no outro (JÚNIOR, 1997). Porém, diferentemente da tradicional transformada de Fourier que não tem resolução no

tempo, com a VSTFT pode-se identificar o instante em que aquele componente do sinal ocorreu.

As indicações x100000, x10000, x1000 e x100 foram colocadas na barra de cores dos espectrogramas devido ao fato dos valores serem muito pequenos ou próximos, o que provocava a repetição de zeros ou de valores idênticos pois o programa expressa apenas duas casas decimais.

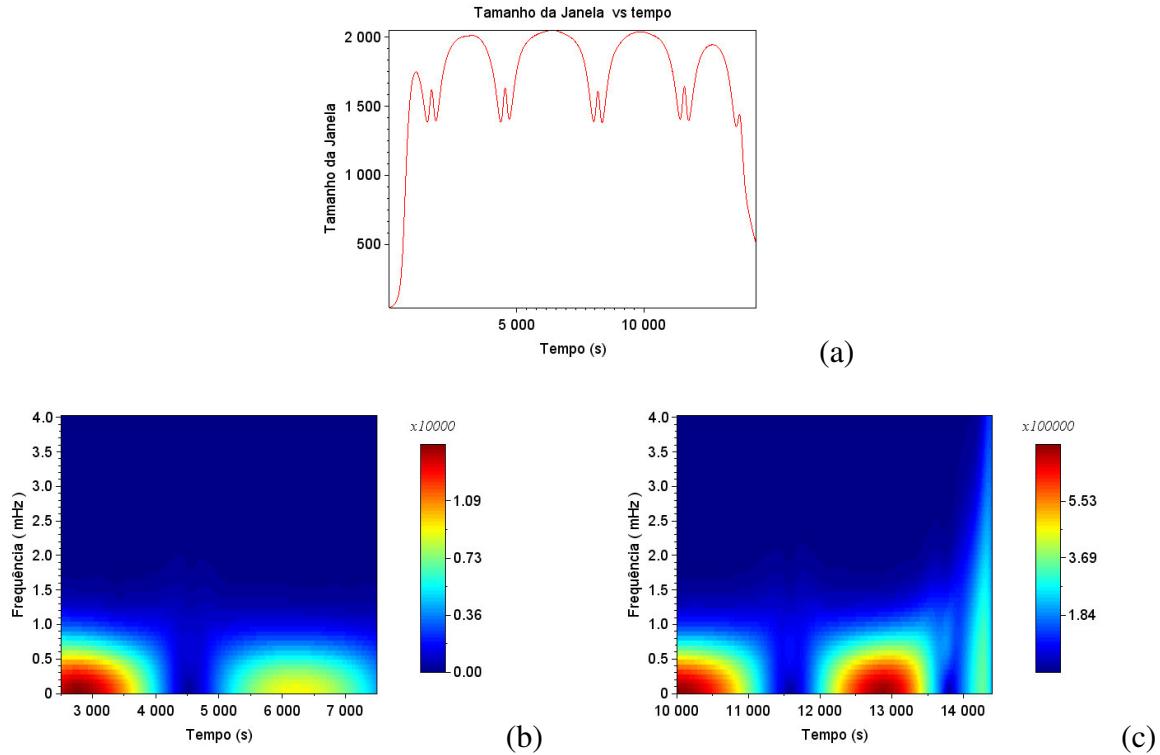
As Figuras 36 a 40 mostram o tamanho da janela e os espectrogramas do aço 6A. Os resultados mostram um comportamento semelhante entre as amostras. É notada a existência de duas flutuações na seção 1 (após cerca de 40 minutos de exposição), sendo a primeira mais intensa e com duração aproximada de 18 minutos. Na seção 2, três flutuações são observadas com intervalos entre si de aproximadamente 800 e 500 s, no entanto, como pode ser observado na barra de cores, a magnitude desse sinal é cerca de metade da intensidade da seção 1. Essa tendência é observada em todas as amostras nas diferentes condições de tratamento térmico. Os maiores valores encontrados foram para a amostra tratada a 475 °C por 100 horas. A Tabela 10 apresenta os valores das intensidades de sinal observados na barra de cores, com o objetivo de melhorar a comparação entre as amostras.

Figura 36 - Aplicação da VSTFT à amostra de aço 6A solubilizada (como recebida): (a) tamanho da janela, (b) seção 1, (c) seção 2



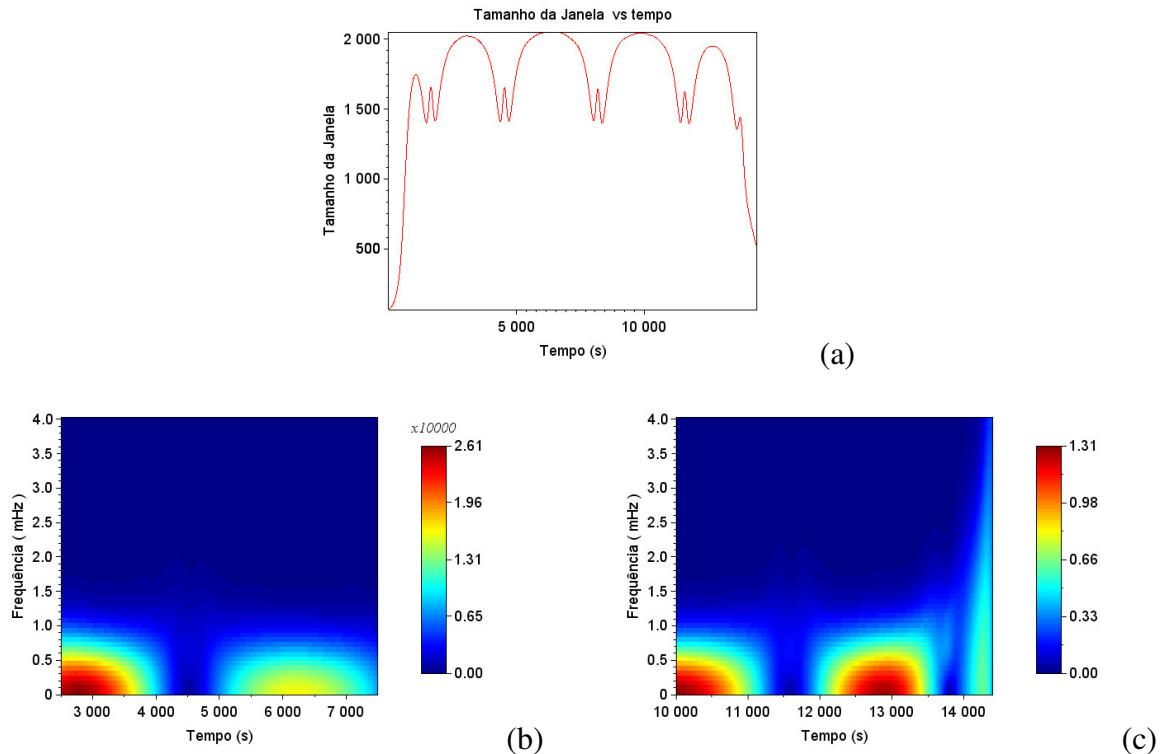
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 37 - Aplicação da VSTFT à amostra de aço 6A tratada a 475 °C por 2 h: (a) tamanho da janela, (b) seção 1, (c) seção 2



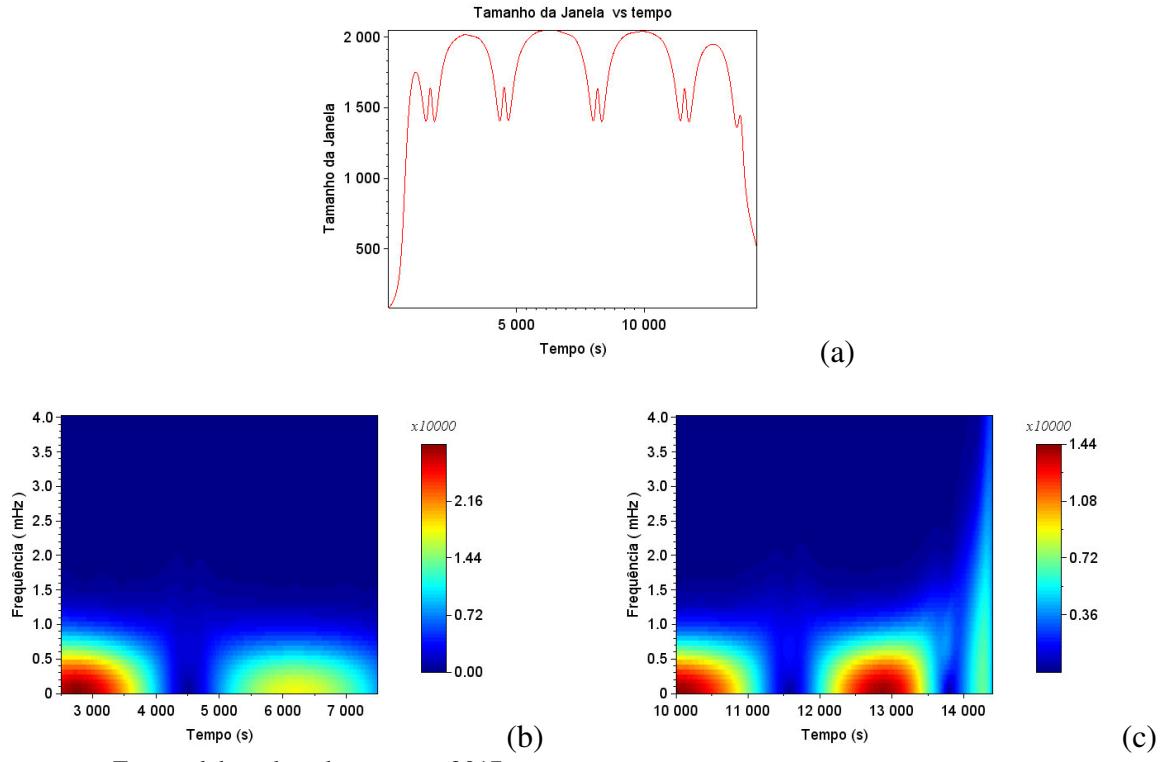
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 38 - Aplicação da VSTFT à amostra de aço 6A tratada a 475 °C por 10 h: (a) tamanho da janela, (b) seção 1, (c) seção 2



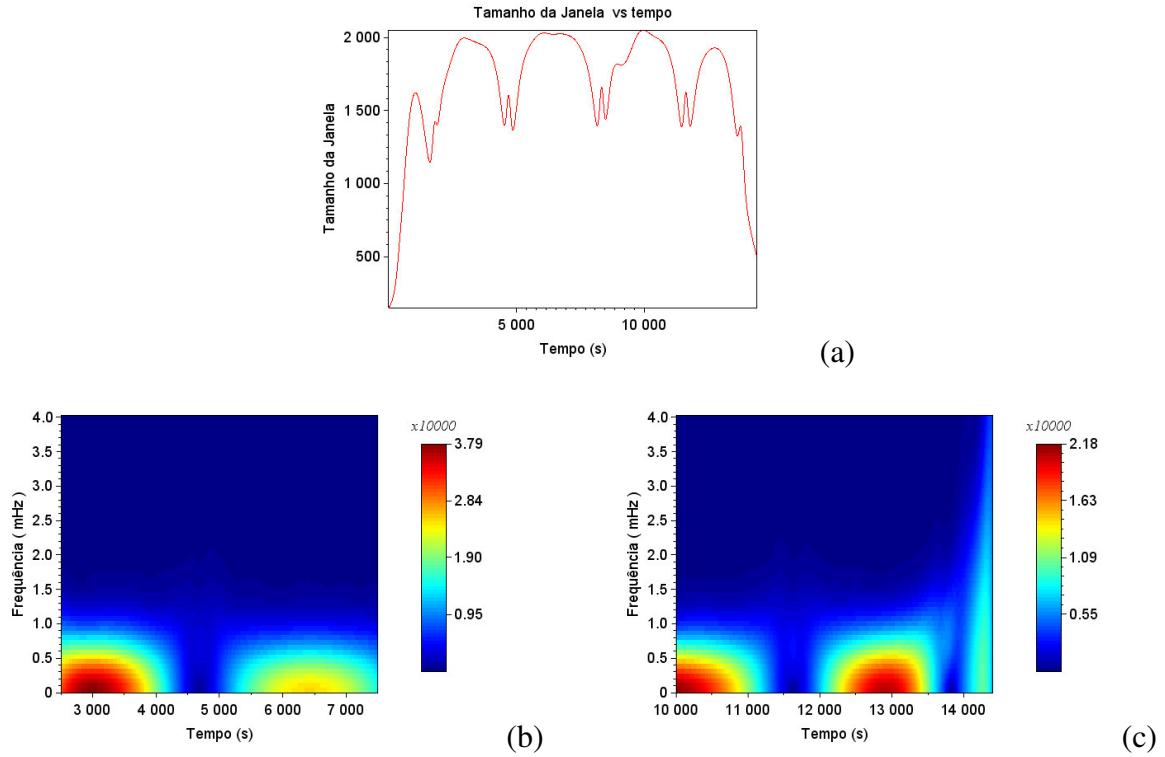
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 39 - Aplicação da VSTFT à amostra de aço 6A tratada a 475 °C por 50 h: (a) tamanho da janela, (b) seção 1, (c) seção 2



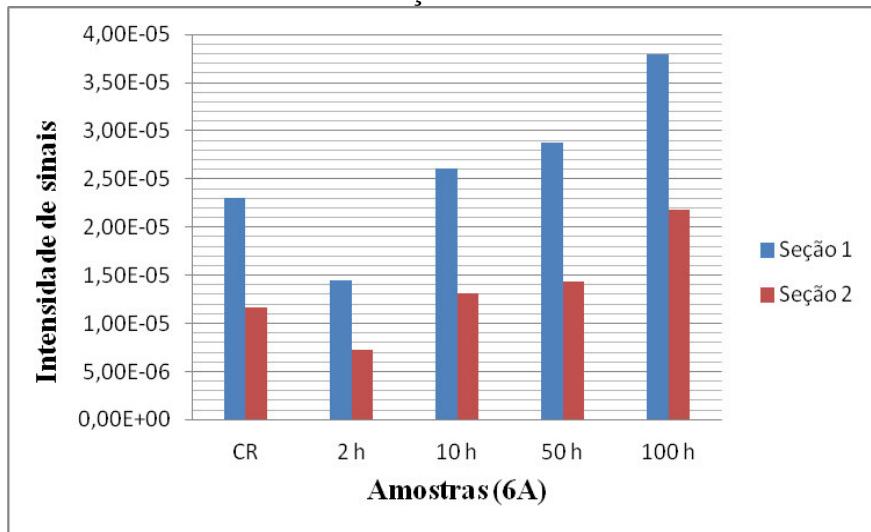
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 40 - Aplicação da VSTFT à amostra de aço 6A tratada a 475 °C por 100 h: (a) tamanho da janela, (b) seção 1, (c) seção 2



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Tabela 10 - Intensidade dos sinais observados nos espectrogramas para o aço 6A



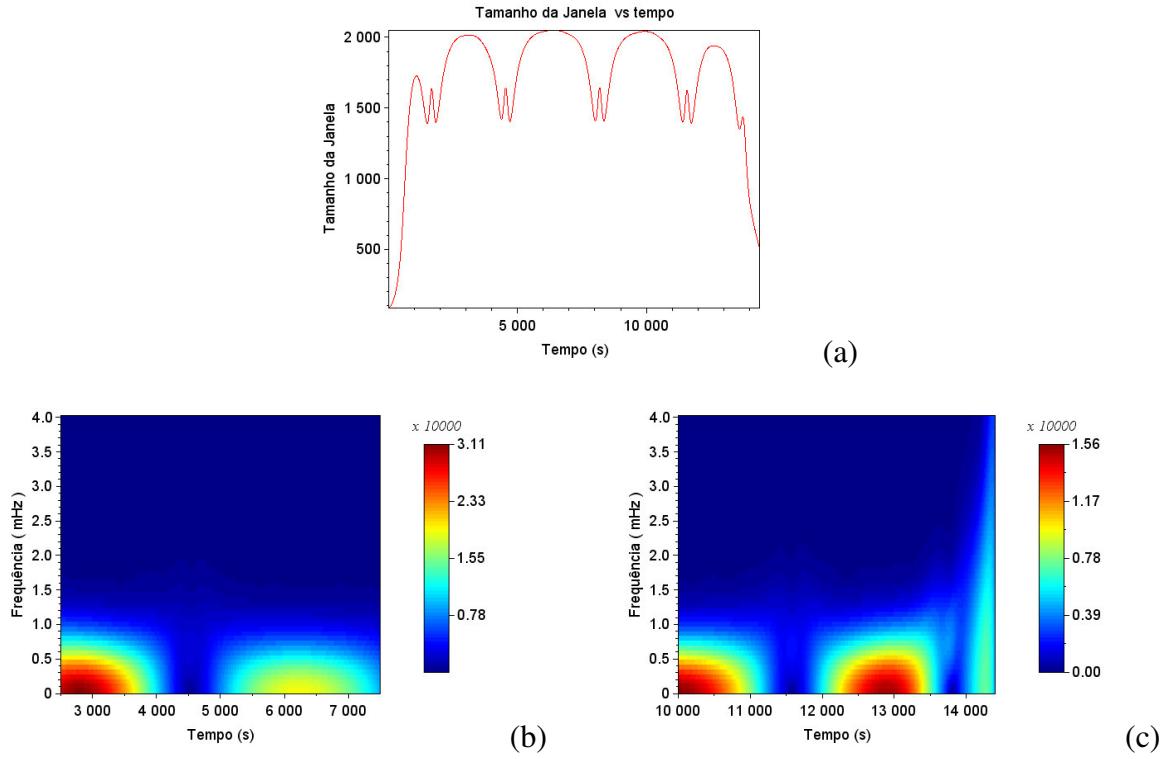
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

As Figuras 41 a 45 a seguir, apresentam esses resultados para o aço 5A. Os resultados das amostras como recebida e tratada por 2 horas são semelhantes e seguem a mesma tendência do aço 6A, com a presença de duas flutuações na seção 1 (após cerca de 40 minutos de exposição), sendo a primeira mais intensa e com duração aproximada de 18 min. Na seção 2, três flutuações são observadas com intervalos entre si de aproximadamente 800 e 500 s, sendo a terceira de sinal precário, no entanto, como pode ser observado na barra de cores, a magnitude dos sinais nesta seção, é cerca de metade da intensidade da seção 1.

Um comportamento distinto é visto nas amostras envelhecidas por mais tempo. Para as amostras envelhecidas por 10 e 50 horas, os tamanhos das janelas são maiores do que os que foram observados para o aço 6A e para o 5A nas condições como recebida e tratada por duas horas. Esse aumento no tamanho da janela indica que a resolução da frequência foi favorecida. Já para a amostra envelhecida por 100 horas, observa-se um tamanho de janela bastante reduzido, o que explica a dificuldade de resolução dos espectrogramas em frequência. As intensidades dos sinais nessas condições revelam uma tendência de maiores valores com o aumento do tempo de envelhecimento, o que pode ser concluído com mais clareza na Tabela 11.

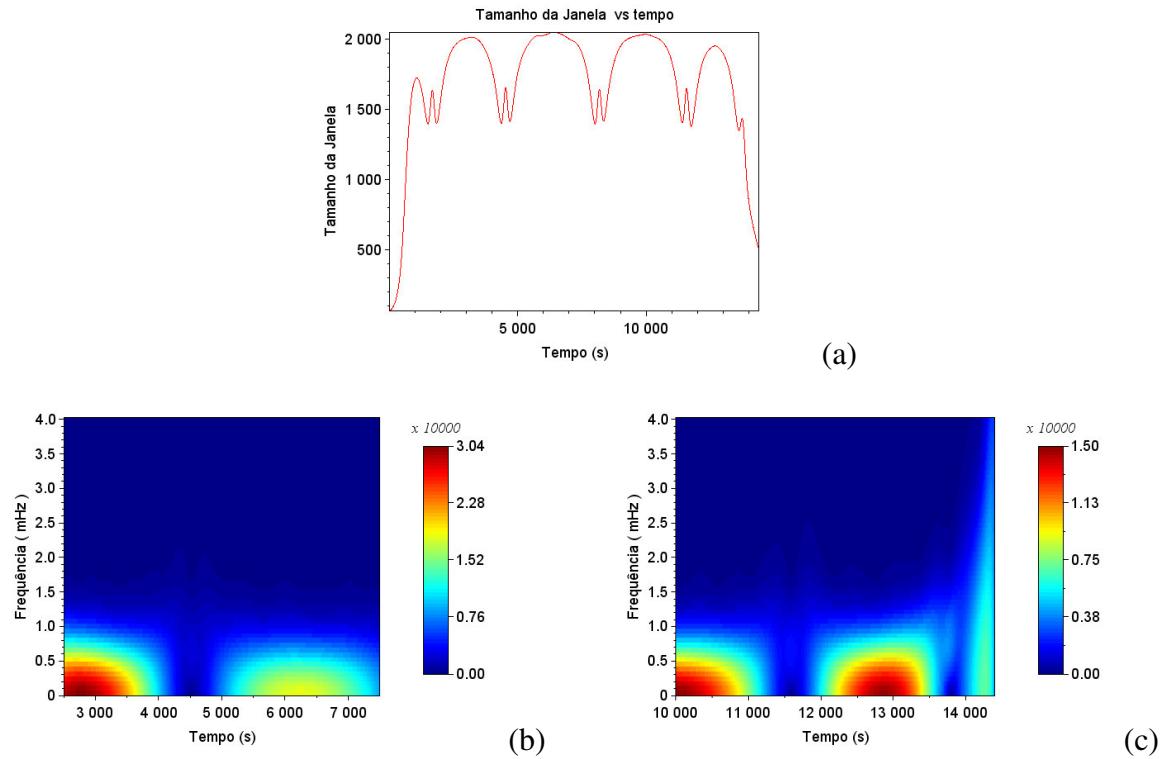
Como foi mencionado anteriormente, a seção do espectrograma da amostra 5A envelhecida por 100 horas corresponde à 400 s. Esta seção, apresenta 5 componentes do sinal espaçadas de 30 segundos, com os maiores valores de intensidade e com frequências de até 10 mHz.

Figura 41 - Aplicação da VSTFT à amostra de aço 5A solubilizada (como recebida): (a) tamanho da janela, (b) seção 1, (c) seção 2



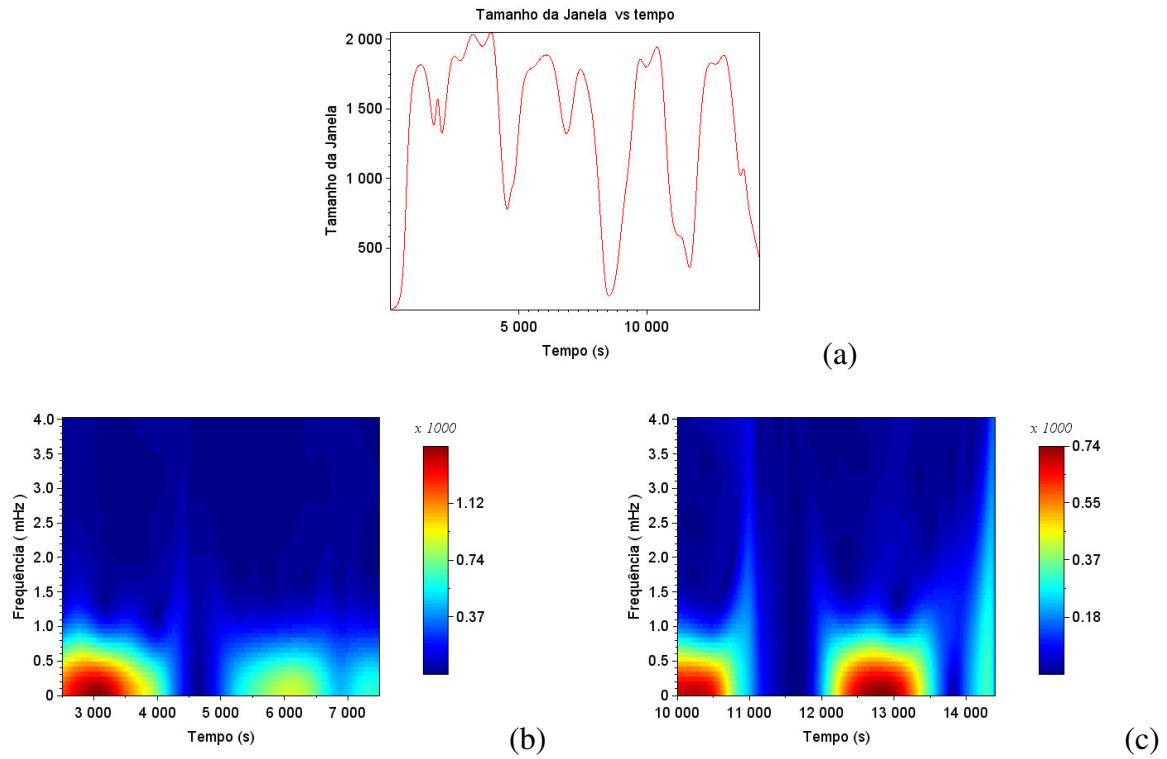
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 42 - Aplicação da VSTFT à amostra de aço 5A tratada a 475 °C por 2 h: (a) tamanho da janela, (b) seção 1, (c) seção 2



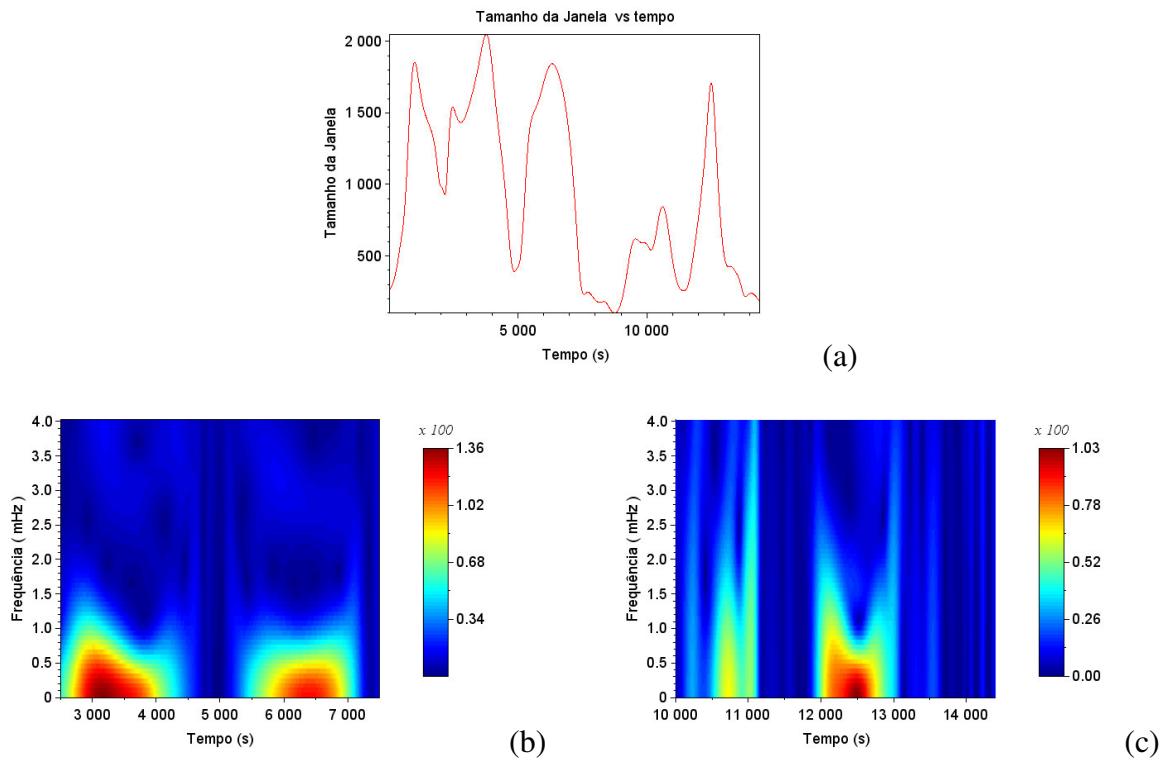
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 43 - Aplicação da VSTFT à amostra de aço 5A tratada a 475 °C por 10 h: (a) tamanho da janela, (b) seção 1, (c) seção 2



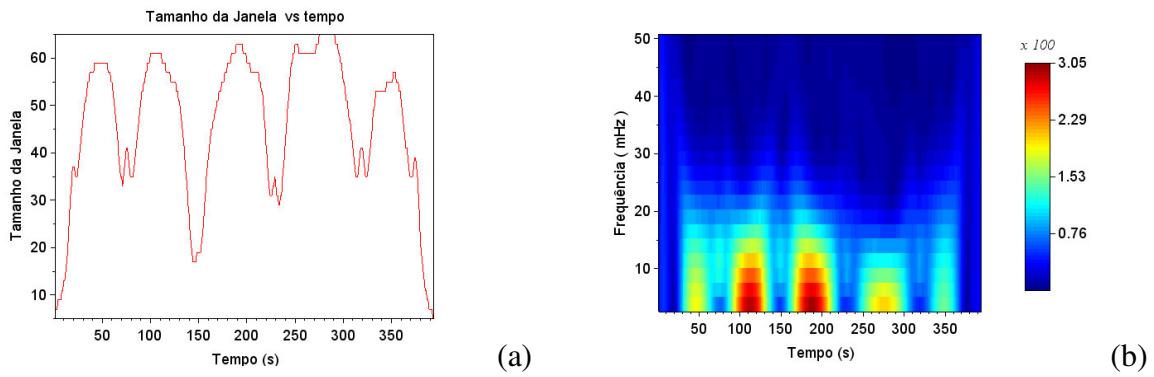
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 44 - Aplicação da VSTFT à amostra de aço 5A tratada a 475 °C por 50 h: (a) tamanho da janela, (b) seção 1, (c) seção 2



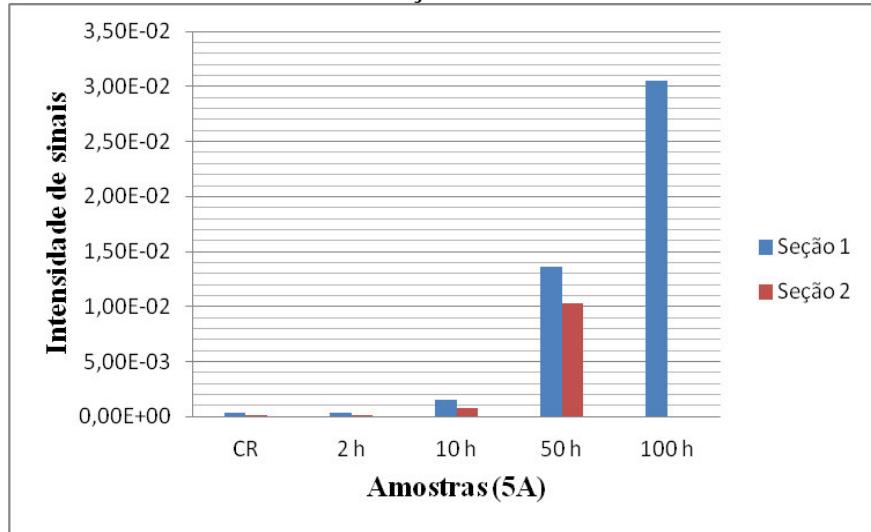
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 45 - Aplicação da VSTFT à amostra de aço 5A tratada a 475 °C por 100 h: (a) tamanho da janela, (b) seção de análise



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Tabela 11 - Intensidade dos sinais observados nos espectrogramas para o aço 5A

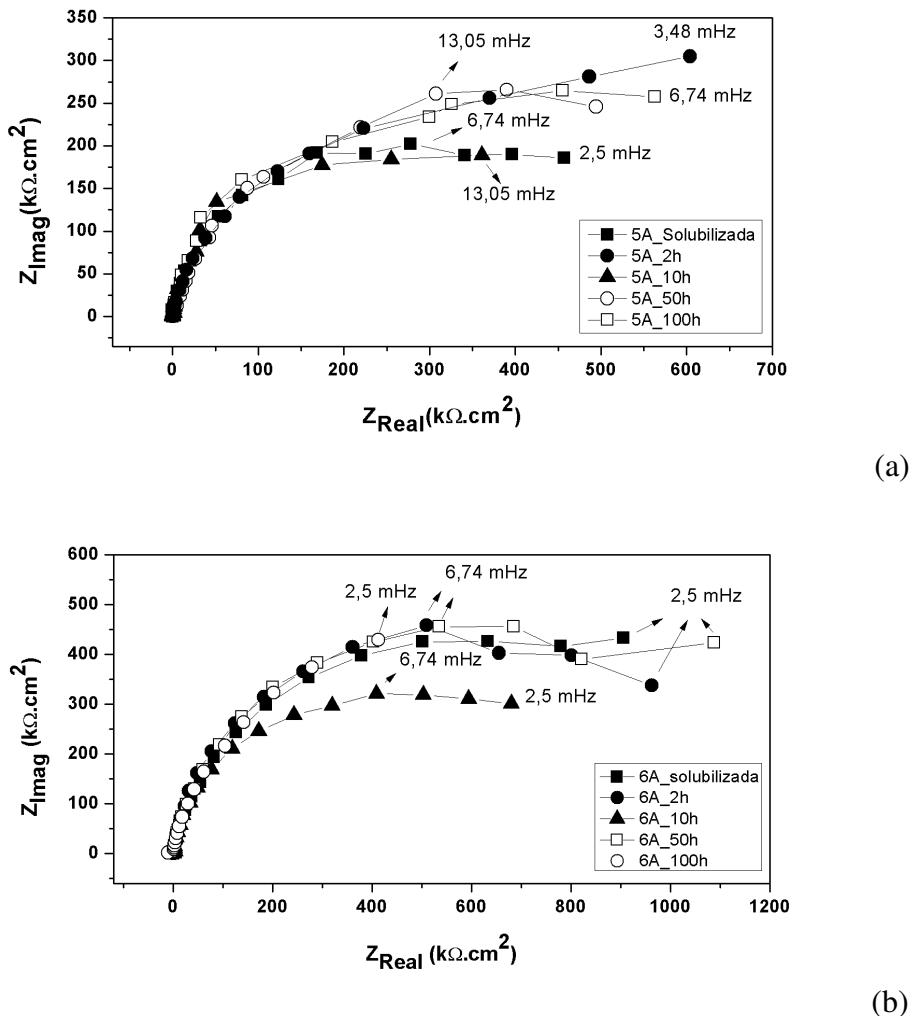


Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

## 5.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Nesta seção são apresentados o comportamento do sistema amostra/filme/solução e as transformações ao longo de uma faixa de potencial que se inicia no potencial de corrosão até potenciais que correspondem à região de passivação. Inicialmente na Figura 46 são apresentados os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras de aço 5A e 6A em meio contendo 60.000 ppm de NaCl no potencial de corrosão.

Figura 46 - Diagramas de Nyquist das amostras de aço (a) 5A e (b) 6A no potencial de corrosão em meio contendo 60.000 ppm de NaCl



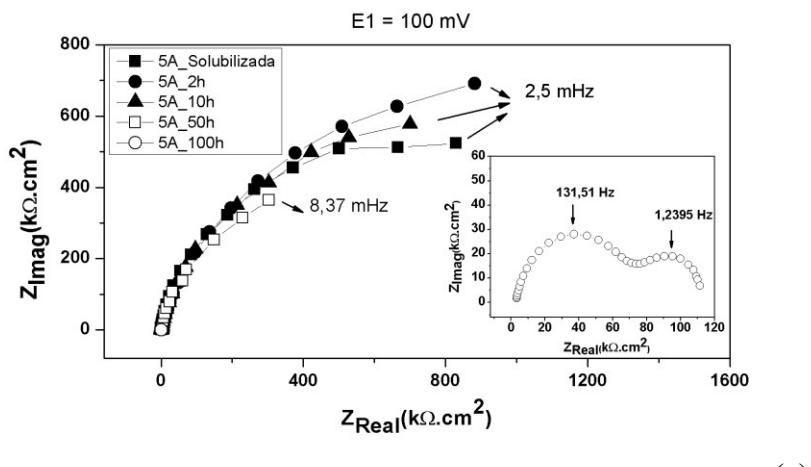
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Inicialmente, no potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), observa-se que todos os diagramas apresentaram variação mínima em função do tempo de envelhecimento e com relação à amostra solubilizada, além disso, são correspondentes a um sistema passivo, mostrando a estabilidade da camada passiva nessa condição. Os diagramas de Nyquist foram caracterizados por um arco capacitivo distorcido (achatado) que não se completa na região de baixas frequências. Além disso, ambos os aços apresentaram elevados valores de impedância, sendo esses valores maiores para o aço 6A.

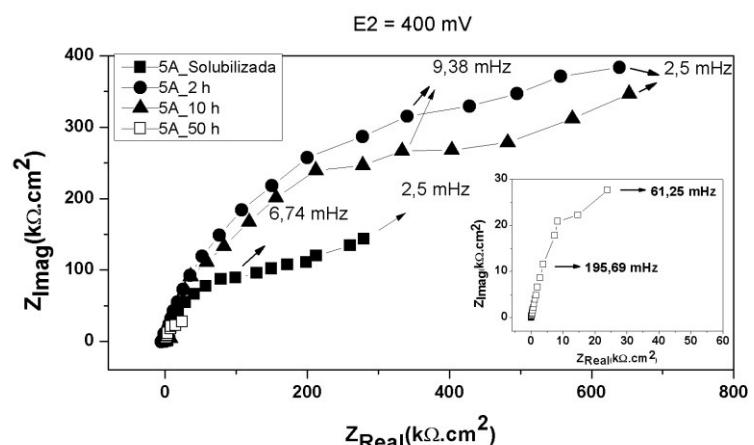
A seguir são apresentados os diagramas de Nyquist obtidos ao longo da faixa de potenciais que correspondem à região de passivação dos aços estudados em meio contendo 60.000 ppm de NaCl. As condições de polarização de cada medida são nomeadas de acordo

com os potenciais marcados nas curvas de polarização anódica em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl (sat. KCl), como segue: E1 (100 mV), E2 (400 mV) e E3 (850 mV).

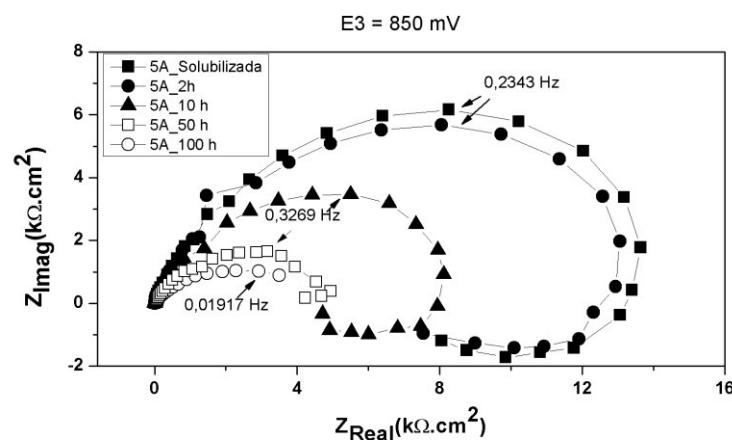
Figura 47 - Diagramas de Nyquist para o aço 5A, em meio contendo 60.000 ppm de NaCl, nos potenciais (a) 100 mV, (b) 400 mV, (c) 850 mV



(a)



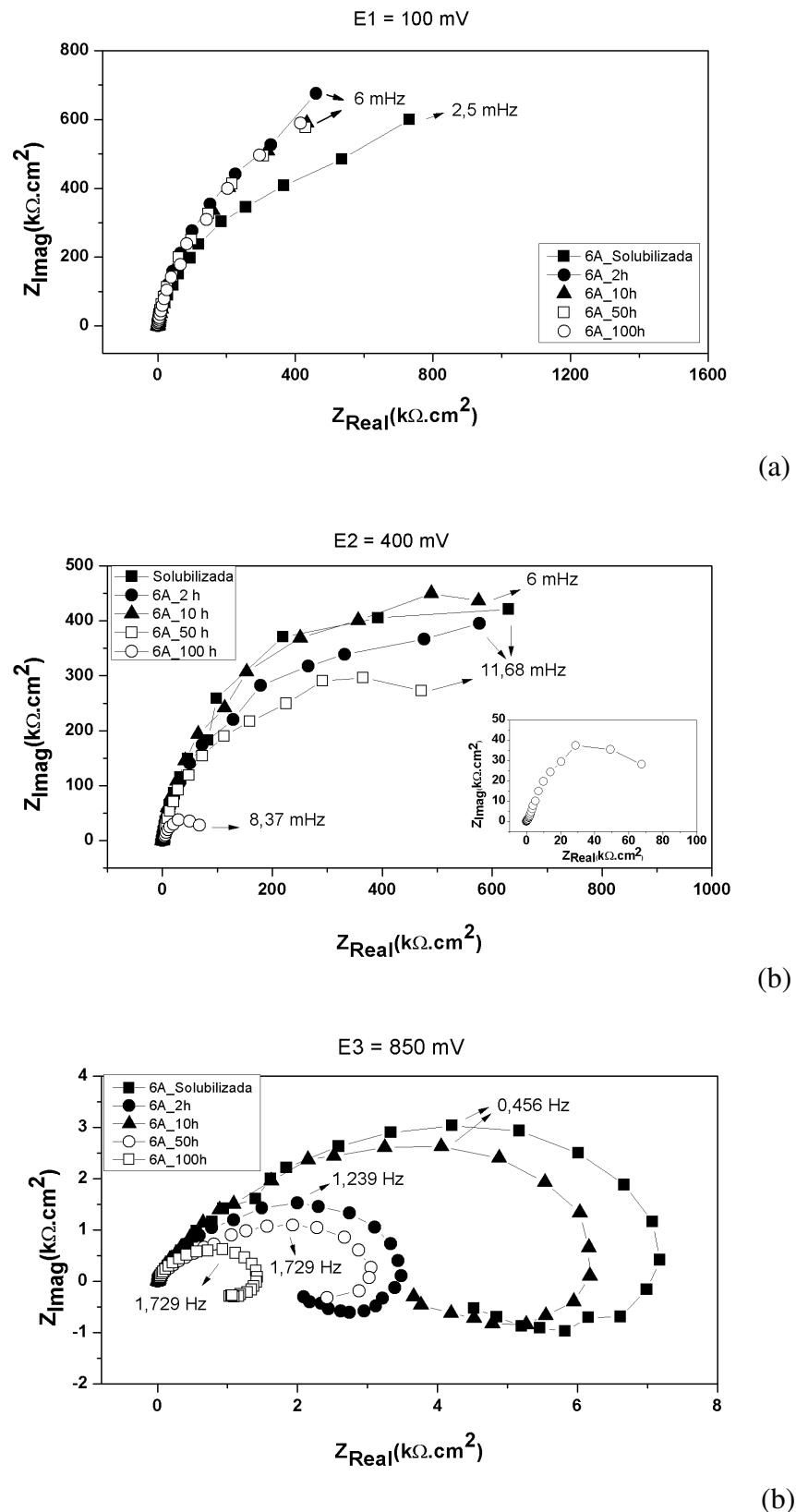
(b)



(c)

Fonte: elaborado pela autora, 2017.

Figura 48 - Diagramas de Nyquist para o aço 6A, em meio contendo 60.000 ppm de NaCl, nos potenciais (a) 100 mV, (b) 400 mV, (c) 850 mV



Fonte: elaborado pela autora, 2017.

No potencial E1, os diagramas de Nyquist indicam comportamentos similares para as amostras nas diferentes condições, exibindo comportamento tipicamente capacitivo ao longo de praticamente toda a faixa de frequências. Os sistemas são caracterizados sempre por um arco capacitivo incompleto com elevados valores de impedância. Não se observara grandes variações em função do tempo de envelhecimento, indicando que mesmo na condição envelhecida e fragilizada pela precipitação da fase alfa linha, ambos os aços ainda apresentam elevada resistência à corrosão nesse potencial. Esse comportamento, porém, não é observado para a amostra 5A tratada por 100 horas. Para essa amostra, no potencial E1 correspondente ao início da passivação, dois arcos capacitivos são bem definidos e é observado o valor de impedância extremamente baixo, evidenciando uma maior dificuldade de proteção da camada passiva já no início da passivação.

A 400 mV vs. Ag/AgCl, sat. KCl (E2) para as amostras de aço 6A solubilizada e envelhecidas até 50 horas observa-se uma diminuição nos valores de impedância, porém pouca variação no diagrama, que continua caracterizado por um arco capacitivo que não se completou dentro da faixa de frequência estudada. A queda acentuada do valor de impedância para a amostra 6A envelhecida por 100 horas evidencia uma maior deterioração da capacidade protetora da camada passiva nesse potencial. Para as amostras do aço 5A polarizadas a 400 mV x Ag/AgCl (sat. KCl), é possível notar um arco capacitivo em altas frequências seguido por um discreto comportamento linear na faixa de baixa frequência. Devido à dificuldade em se obter um sistema com as condições estacionárias e lineares requisitadas para medições de impedância, não foi possível obter as características da amostra 5A tratada por 100 horas nesse potencial (E2). Essa dificuldade pode ser comprovada nas medições de cronoamperometria (Figura 18 – Seção 5.5), as quais mostraram um aumento de densidade de corrente crescente para essa amostra nesse potencial.

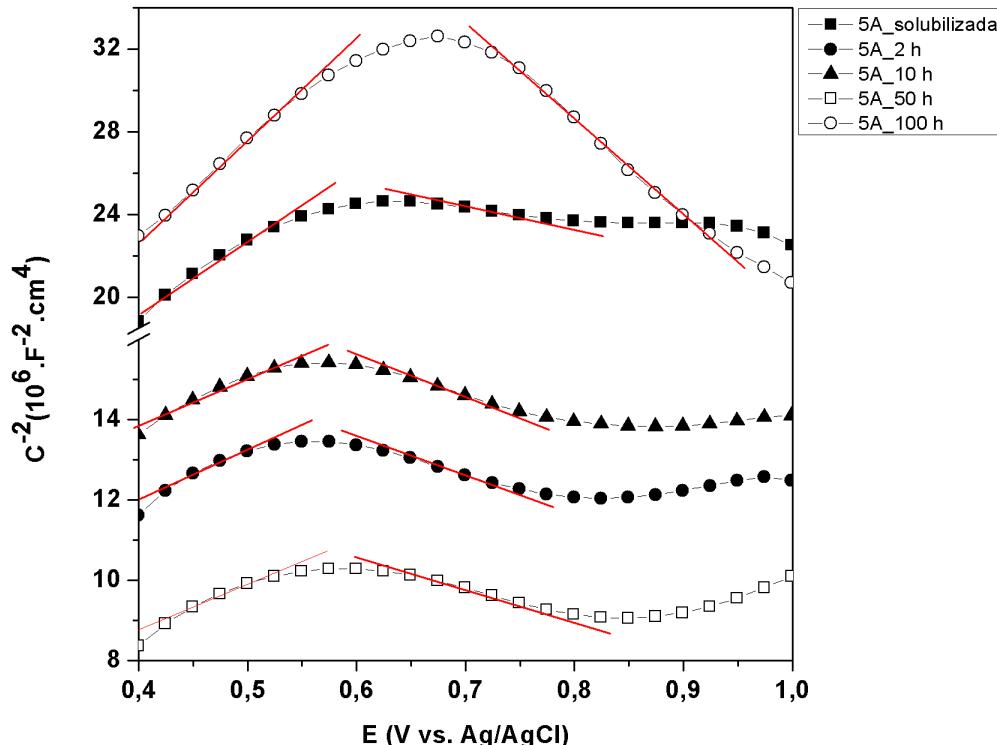
À medida que o potencial se torna mais positivo, a 850 mV um comportamento similar é observado em ambos os materiais. As características apresentadas pelos diagramas sofrem uma significativa alteração. O arco capacitivo obtido, relacionado ao processo que leva à passivação torna-se completo, com os valores das impedâncias tornando-se consideravelmente pequenos. Além disso, um "loop" indutivo pode ser observado para a região de frequências mais baixas, sugerindo adsorção de oxigênio ou um processo adicional de dissolução para esse potencial, o qual pode estar relacionado à quebra do filme passivo. As amostras 5A envelhecidas por 50 e 100 h apresentaram um arco capacitivo na faixa de alta frequência seguido por um segundo processo que não foi bem definido devido à uma acentuada dispersão na faixa de baixas frequências, dificultando a interpretação dos mesmos.

## 5.9 Medidas de Capacitância (Mott-Schottky)

As características do filme passivo formado na superfície dos materiais estudados foram investigadas por análise de Mott-Schottky. As Figuras 49 e 50 apresentam os resultados obtidos nas diferentes condições do tratamento térmico, realizados em meio contendo 60.000 ppm de NaCl a 25 °C, com frequência de 1,0 kHz, na faixa de potencial de 0,4 a 1,0 V x Ag/AgCl (sat. KCl) e com perturbação de 10 mV. O valor inicial foi escolhido a partir da polarização potenciodinâmica anódica, que mostrou uma instabilidade na passividade dessas ligas a partir de 400 mV.

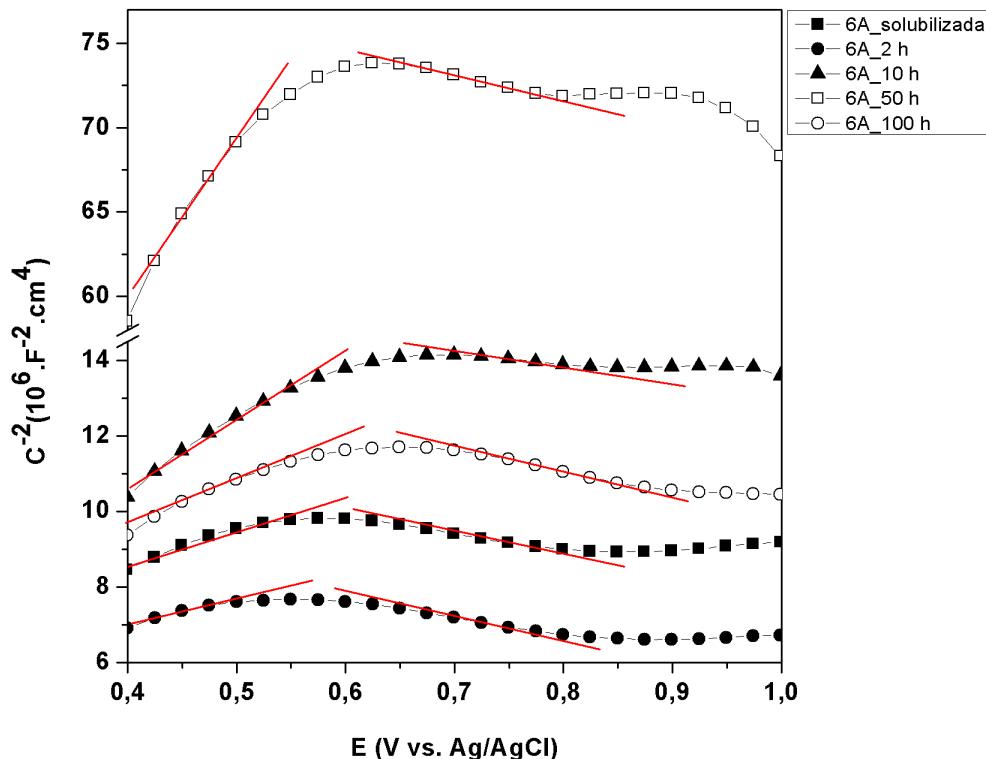
As retas em destaque grafadas sobre as curvas Mott-Shottky mostram a faixa de potenciais utilizadas para o cálculo da densidade de portadores de carga.

Figura 49 -  $C^{-2}$  em função do potencial aplicado para o aço 5A nas diferentes condições de tratamento térmico em meio contendo 60.000 ppm de NaCl



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Figura 50 -  $C^{-2}$  em função do potencial aplicado para o aço 6A nas diferentes condições de tratamento térmico em meio contendo 60.000 ppm de NaCl



Fonte: elaborado pela autora, 2017.

Os gráficos  $C^{-2}$  vs. E para os dois materiais são semelhantes, ambos mostram duas regiões distintas em todas as diferentes condições do tratamento térmico. Na faixa de potencial entre 400 mV e em torno de 600 mV x Ag/AgCl (sat. KCl) observa-se a existência de linhas retas com inclinações positivas e na faixa de potencial em torno de 600 e 900 mV x Ag/AgCl (sat. KCl), observa-se linhas retas com inclinações negativas. Essas inclinações positivas e negativas observadas são devido à variação da largura do espaço de carga do filme passivo sobre a amostra com o potencial aplicado (FENG *et al.*, 2010) e são próprias do caráter semicondutor do tipo *n* e *p*, respectivamente. Esse fenômeno pode ser atribuído à composição e estrutura do filme passivo. Assim, uma inclinação linear positiva indica uma região com portadores de carga do tipo *n*. De modo análogo, a inclinação negativa refere-se à condutividade do tipo *p*.

A região em que ocorre a inversão das propriedades semicondutoras é conhecida como condição de banda plana, e pode ser explicada admitindo-se que a resposta da

capacitância é controlada pela existência de dois níveis de energia para o elétron: um aceptor e outro doador.

Pesquisas (SUGIMOTO *et al.*, 1993; SCHMUKI *et al.*, 1998) em filmes passivos artificiais tentou correlacionar as propriedades semicondutoras com a composição dos filmes de óxidos mistos  $Fe_2O_3$  -  $Cr_2O_3$  -  $NiO$  e  $(Fe, Cr)_2O_3$ . É sugerido que as diferentes camadas de óxidos formadas em aços inoxidáveis exibem propriedades semicondutoras dependendo do defeito predominante no filme passivo (NINGSHEN *et al.*, 2007; HAKIKI *et al.*, 2000; SIMÕES *et al.*, 1990; SUNSERI *et al.*, 1990). Óxidos metálicos podem apresentar um déficit de oxigênio ou de metal em relação à composição estequiométrica, ou podem conter um excesso de oxigênio ou de metal. Cada um destes tipos de não estequiometria corresponde a um tipo específico de defeito estrutural. Se um óxido não estequiométrico possui deficiência de oxigênio ou/e excesso de metal, verifica-se vacâncias de oxigênio e átomo metálicos intersticiais ou em posições de rede. Caso esses defeitos sejam eletricamente carregados, conferem carga efetiva positiva ao óxido que é compensada pela formação de uma concentração equivalente de defeitos negativos (elétrons). Tais defeitos conferem aos filmes de óxidos características semicondutoras do tipo n. Por outro lado, óxidos não estequiométricos com deficiência de metal e excesso de oxigênio apresentam como defeitos vacâncias de metais e oxigênio intersticial. Se carregados, esses defeitos conferem carga negativa, a qual é compensada pela formação de defeitos eletrônicos positivos (vacâncias). Filmes passivos de óxidos não estequiométricos, com tais defeitos, tornam-se semicondutores do tipo p (SUNSERI *et al.*, 1990). Estes comportamentos, são influenciados pelo potencial aplicado, como se nota nas Figuras 49 e 50.

Hakiki *et al.* (1995) estudaram a estrutura eletrônica de filmes passivos formados em aços inoxidáveis 304 e ligas Fe-Cr ( $0 \leq Cr \leq 30\%$ ) em solução tampão de borato usando a abordagem Mott-Shottky. Os resultados obtidos mostraram que os filmes se comportam como semicondutores dos tipos n e p na faixa de potencial acima e abaixo do potencial de banda plana, respectivamente. Esse comportamento foi considerado uma consequência das propriedades semicondutoras das regiões do óxido de ferro e de cromo. Essa interpretação foi confirmada pela análise por Espectroscopia de Elétrons Auger (AES). Nesse mesmo trabalho, o estudo de aços inoxidáveis de elevada pureza Fe-Cr ajudou a estabelecer a influência do cromo sobre o comportamento capacitivo do aço 304. Para esses materiais, as curvas de Mott-Shottky também mostraram duas regiões importantes. Segundo os autores, com o aumento da concentração de cromo houve um aumento no declive das linhas retas que representam a resposta da capacitância de um semicondutor do tipo p. Por outro lado, a resposta do

semicondutor do tipo n foi praticamente independente da concentração de cromo. Esses estudos indicam que a região do tipo p observada é bastante relacionada com o óxido de cromo que de acordo com vários dados publicados comporta-se como um semicondutor do tipo p (SUNSERI *et al.*, 1990; YOUNG, 1987; LILLERUD, 1980).

Um outro estudo feito por meio de medidas de capacidade e análise Mott-Shottky do filme passivo formado sobre o cromo na faixa de potencial passivo em 0,5 M  $H_2SO_4$  e soluções de sulfato e borato em diferentes pH, mostrou um comportamento semicondutor do tipo p na maioria dos casos. Características do tipo p resultam de vacâncias como os defeitos pontuais predominantes nos filmes (SUN, 2009; 2005), o tipo - n só foi observado em casos de defeitos estequiométricos. Nesse estudo, o efeito do potencial de formação do filme, tempo de passivação e composição do eletrólito foram parâmetros discutidos.

As partes externas do filme passivo ( $Fe_2O_3$ ) formado em aço inoxidável e no ferro são muito semelhantes. Esta é a razão pela qual os resultados apresentados por vários autores mostrarem que os filmes passivos formados em ambos os materiais se comportam como semicondutores do tipo n (HAKIKI *et al.*, 1995; Di PAOLA *et al.*, 1991). No caso do ferro passivo, as propriedades semicondutoras do tipo - n são associadas com a parte externa de  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  do filme. A região interna de  $Fe_3O_4$  próxima ao substrato de ferro se presume ser um condutor quase metálico (HAKIKI *et al.*, 1995).

Dessa forma, com base em trabalhos anteriores e na análise das curvas Mott-Shottky para os aços superduplex 5A e 6A, pode-se assumir que o caráter semicondutor dos tipos *p* e *n* observados está diretamente relacionado com as propriedades semicondutoras exibidas pela região interna do filme passivo rica em óxido cromo ( $Cr_2O_3$ ) e externa rica em óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ). A estrutura eletrônica dos filmes passivos pode então, ser comparada com uma heterojunção, em que as regiões de carga espacial estão localizadas nas interfaces metal/filme e filme/eletrolito. Esta é a consequência de processos de migração que ocorrem durante o crescimento do filme. A presença de um excesso de vacâncias é de se esperar na região de carga espacial desenvolvida na interface metal/ $Cr_2O_3$  do tipo *p*. Da mesma forma, uma depleção de elétrons na região de carga espacial pode ser formada na interface  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ /eletrolito do tipo *n*. Geralmente, a heterojunção é formada entre um semicondutor de gap estreito do tipo *n* e um semicondutor de gap largo do tipo *p* (HAKIKI *et al.*, 1995).

As regiões de carga espacial desenvolvidas são do tipo depleção e acumulação, como pode ser observado pela presença de inclinações positivas e negativas na curvas  $C^{-2}$  vs.  $E$ . Sob aplicação de potencial, elas podem ser descritas pela relação Mott-Shottky (Equações

7 e 8 do tópico 3.4), onde as inclinações positivas estão relacionadas com a densidade de espécies doadoras ( $N_D$ ) e as inclinações negativas com a densidade de espécies aceitoras ( $N_A$ ) e com a constante dielétrica do óxido.

As Tabelas 12 e 13 apresentam os valores para as densidades de aceptores e doadores e os potenciais de banda plana ( $E_{bp}$ ) para o filme passivo dos aços superduplex 5A e 6A em solução contendo 60.000 ppm de NaCl a 25 °C. De acordo com a relação de Mott-Shottky, os valores de  $N_A$  e  $N_D$  foram calculados a partir das inclinações das curvas  $C^{-2}$  vs.  $E$  e o  $E_{bp}$  a partir da extrapolação da porção linear para  $C^{-2} = 0$ .

Tabela 12 - Densidade de aceptores ( $N_A$ ) e doadores ( $N_D$ ) e potenciais de banda plana para o aço 5A em meio contendo 60.000 ppm de NaCl

Tempo de envelhecimento a 475 °C	$N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	$E_{bp}N_A$ vs. Ag/AgCl (V)	$N_D$ (cm <sup>-3</sup> )	$E_{bp}N_D$ vs. Ag/AgCl (V)
<b>Solubilizada</b>	$0,26 \times 10^{21}$	1,950	$1,75 \times 10^{20}$	0,355
<b>2 h</b>	$1,10 \times 10^{21}$	2,222	$5,00 \times 10^{20}$	0,247
<b>10 h</b>	$2,10 \times 10^{21}$	3,842	$5,16 \times 10^{20}$	0,230
<b>50 h</b>	$1,80 \times 10^{21}$	2,652	$8,84 \times 10^{20}$	0,511
<b>100 h</b>	$0,53 \times 10^{21}$	1,565	$6,48 \times 10^{20}$	0,588

Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Tabela 13 - Densidade de aceptores ( $N_A$ ) e doadores ( $N_D$ ) e potenciais de banda plana para o aço 6A em meio contendo 60.000 ppm de NaCl

Tempo de envelhecimento a 475 °C	$N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	$E_{bp}N_A$ vs. Ag/AgCl (V)	$N_D$ (cm <sup>-3</sup> )	$E_{bp}N_D$ vs. Ag/AgCl (V)
<b>Solubilizada</b>	$2,18 \times 10^{21}$	2,859	$9,26 \times 10^{20}$	0,446
<b>2 h</b>	$4,00 \times 10^{21}$	4,284	$8,36 \times 10^{20}$	0,237
<b>10 h</b>	$3,50 \times 10^{21}$	6,130	$4,76 \times 10^{20}$	0,156
<b>50 h</b>	$0,620 \times 10^{21}$	5,741	$0,937 \times 10^{20}$	0,215
<b>100 h</b>	$1,47 \times 10^{21}$	2,593	$7,06 \times 10^{20}$	0,344

Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Ambos os aços apresentaram a quantidade de aceptores maior que a quantidade de doadores. As concentrações de dopantes foram da ordem de  $10^{20}$  e  $10^{21}$  dopantes x cm<sup>-3</sup> e estão de acordo com os valores obtidos por MARQUES em 2014, MONTEMOR et al. em 2000; HAKIKI et al. em 1995.

Como já foi mencionado, os doadores ou aceptores nas camadas passivas semicondutoras são defeitos, incluindo vacâncias de cátions, ânions e cátions intersticiais. Altos valores de  $N_A$  e  $N_D$  são fortes indicações de uma não estequiometria ou alta desordem no filme passivo (NINGSHEN *et al.*, 2007; CARMEZIM *et al.*, 2002). Essas variações nos valores obtidos indicam que ocorrem mudanças no filme passivo com o tratamento térmico, provavelmente relacionadas com a microestrutura e com a redistribuição de elementos entre as fases.

Para o aço 5A verifica-se que os números de doadores de cargas das amostras envelhecidas são maiores que o da amostra solubilizada. Estes resultados sugerem que a camada mais externa do filme passivo formado nas amostras envelhecidas, rica em óxido de ferro, apresentou características mais favoráveis à movimentação de cargas no seu interior. A camada rica em óxido de ferro das amostras envelhecidas, tornou-se, portanto, mais defeituosa, provavelmente devido ao preenchimento das lacunas eletrônicas por reagentes do meio. As concentrações de dopantes foram da ordem de  $10^{20} \times \text{cm}^{-3}$ . No caso do número de aceptores de carga, relacionados à camada mais interna do filme passivo, rica em óxido de cromo, também foi verificado um aumento entre a amostra solubilizada e as amostras envelhecidas, indicando uma elevação dos portadores majoritários de carga, e consequentemente maior condutividade eletrônica. As concentrações de dopantes foram da ordem de  $10^{21} \times \text{cm}^{-3}$ .

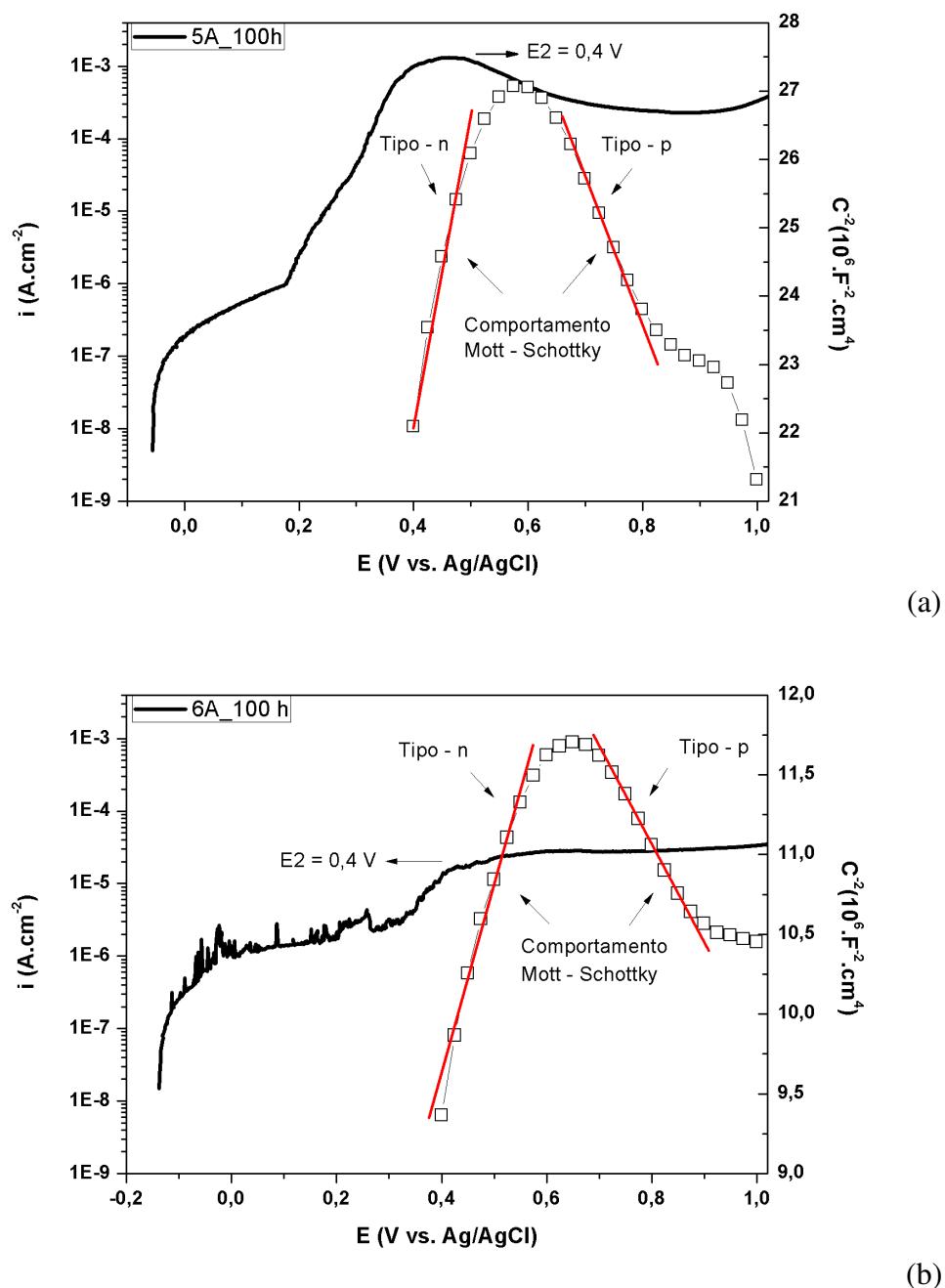
Para as amostras de aço 6A, entre a amostra envelhecida por 2 e 10 horas houve uma variação discreta no número de aceptores, indicando uma camada interna rica em óxido de cromo estável nessas condições. Além disso, houve pouca variação entre os valores de dopantes para a amostra solubilizada e a amostra envelhecida por 100 horas. Os menores valores de dopantes encontrados foram para a amostra envelhecida por 50 horas.

Embora as propriedades de resistência à corrosão de filmes passivos dependa de suas propriedades eletrônicas, entre outros fatores, deve ser salientado que podem haver divergências entre os resultados eletroquímicos e a expectativa com relação à densidade de dopantes no filme óxido. Assim, outros fatores devem ser considerados, por exemplo a presença de precipitados que provocam descontinuidade na camada passiva é um fator de grande importância na resistência do filme à corrosão.

Desde que a faixa de potencial escolhida para a análise de Mott-Shottky corresponde à região de instabilidade observada nas curvas de polarização ( $E_2 = 400 \text{ mV} \times \text{Ag/AgCl}$ ), uma figura apresentando ambas as técnicas foi feita para melhor comparação dos

resultados. A Figura 51 mostra os resultados para os aços 5A e 6A da amostra tratada a 475 °C por 50 horas. Um comportamento semelhante foi observado nas demais condições.

Figura 51 - Curva de polarização anódica e análise de Mott-Shottky para o aço (a) 5A e (b) 6A da amostra tratada a 475°C por 100h



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

A análise dos resultados juntamente com as respectivas curvas de polarização mostra que inicialmente a partir do aumento na densidade de corrente observado, a resposta da capacidade é provavelmente controlada pela camada externa de óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ) tipo -

*n*, após essa instabilidade, a resposta da capacitância reflete as propriedades semicondutoras da camada interna de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) tipo - *p*.

### 5.10 Teste Galvânico

A diferença na composição química entre as fases ferrita e austenita pode afetar fortemente a resistência a corrosão dos AISDs. Foi mostrado que a dissolução seletiva dos respectivos constituintes dessas fases pode ocorrer em vários AISD em diferentes soluções (TSAI, 2007; PARK, 2002; YANG, 2002; FEMENIA *et al.*, 2002; 2001). Em soluções mistas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /  $\text{HCl}$ , foram observados dois picos anódicos na região de transição ativo-passivo das curvas de polarização potenciodinâmica do AID 2205 (TSAI, 2007; LO *et al.*, 2006). No pico anódico mais intenso, observou-se a dissolução seletiva da fase austenita enquanto que para a fase ferrita o pico anódico foi observado no potencial inferior. Tsai e col. (2007) usando a teoria do potential misto e a técnica de deconvolução, demonstraram que as curvas de polarização de AID 2205 em solução mista de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$  pode ser dissociada em duas curvas separadas, uma para a fase austenita e outra para a ferrita. Um estudo *in situ* por microscopia eletrônica de tunelamento juntamente com microscopia óptica *ex situ* para a identificação das fases também demonstrou que ocorreu uma dissolução selectiva em solução agressiva em diferentes potenciais (FEMENIA *et al.*, 2001).

O comportamento eletroquímico específico das fases constituintes do AID 2205 ( $\gamma$  e  $\alpha$ ) foi analisado por meio de um estudo sobre a corrosão galvânica entre essas fases. Os resultados mostraram um comportamento diferente entre as duas fases para cada solução utilizada. Para o par galvânico  $\gamma/\alpha$  os valores de densidade de corrente mostrou que a ferrita foi mais anódica em solução de 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5 M  $\text{HCl}$ , enquanto que em solução de  $\text{HNO}_3$  a corrosão galvânica ocorreu na austenita. Em solução de  $\text{HNO}_3$ , o potencial da austenita foi menor que o da ferrita, o contrário foi observado em 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5 M  $\text{HCl}$ . A diferença de potencial entre as fases observada nas diferentes soluções, mostra que o filme passivo formado em ambas pode ter características diferentes (TSAI *et al.*, 2007). O ácido nítrico tem caráter oxidante, enquanto que o ácido sulfúrico tem caráter redutor e assim a estabilidade relativa das fases pode depender dos potenciais que estes eletrólitos favorecem.

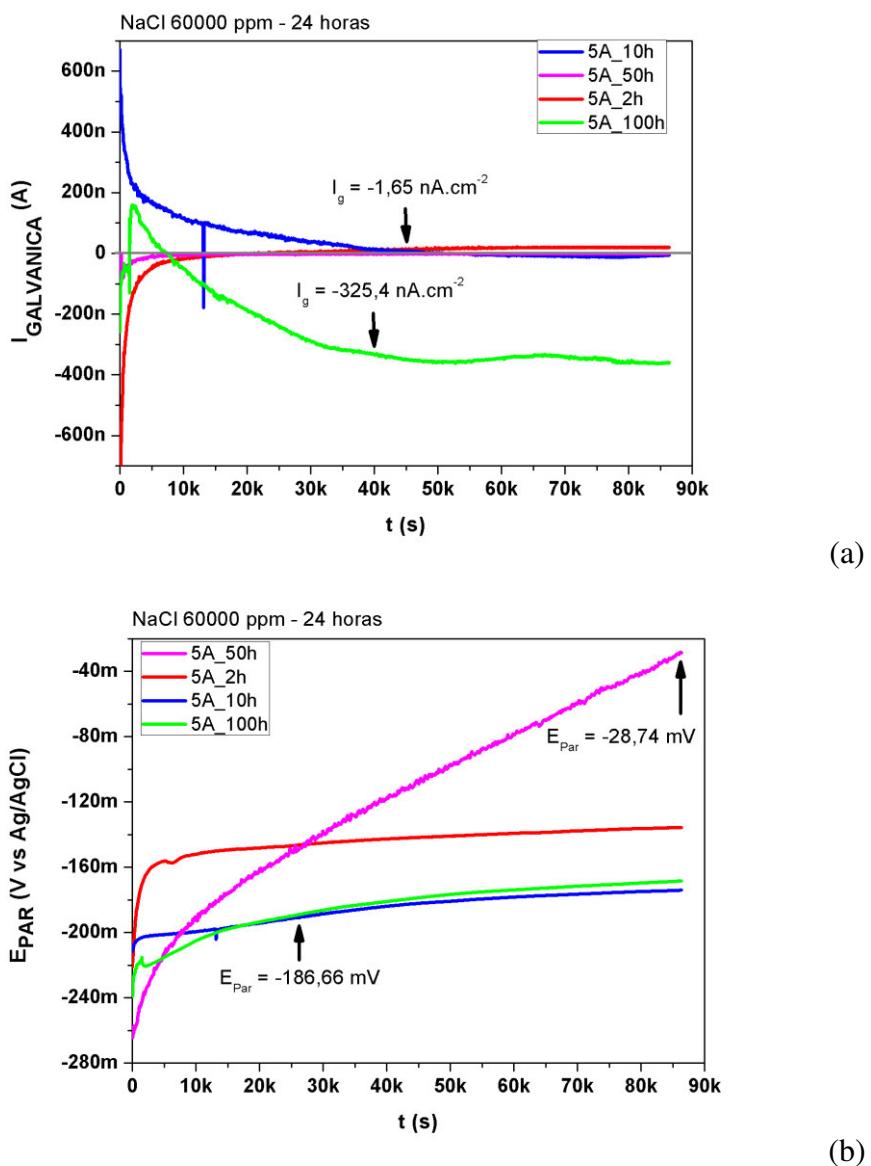
Os tratamentos térmicos dos AISD conduzem a uma série de transformações metalúrgicas que ocorrem na ferrita ou nos seus contornos de grãos, devido às taxas de difusão dos elementos de liga na ferrita serem da ordem de cem vezes mais rápidas que os correspondentes valores na austenita (MARTINS, 2006). A corrosão eletroquímica pode

ocorrer sempre que existir heterogeneidades no sistema metálico/meio corrosivo, pois a diferença de potencial resultante possibilita a formação de áreas anódicas e catódicas. Essa é uma situação que pode ocorrer com um AISD que passou por um tratamento térmico, já que o aquecimento resulta na modificação da composição química das fases presentes, dando condições para criação de uma diferença de potencial entre dois aços com mesma composição química, mas que sofreram diferentes tratamentos térmicos.

A fim de avaliar as diferenças microestruturais que o envelhecimento a 475 °C causa, foi realizado um teste galvânico entre uma amostra na condição solubilizada e as amostras envelhecidas por diferentes tempos. A evolução da densidade de corrente e o potencial do par (Solubilizada / Envelhecidas a 475 °C por 2, 10, 50 e 100 horas) registrados por 24 horas para o aço 5A e 6A são mostradas nas Figuras 52 e 53, respectivamente. Um fator importante em corrosão galvânica é a relação de área entre as amostras. Foi fixada a relação aproximada de 1:1 em todos os casos.

Na configuração usada o eletrodo sensor foi sempre a amostra solubilizada, e isto se manteve em todas as medidas de par galvânico. Com isto, a corrente negativa indica um processo anódico na amostra diferente da liga na condição solubilizada (e por consequência, processo catódico na amostra solubilizada). Além disto, é importante ressaltar que estas medidas ocorrem próximo do potencial de corrosão, e não há polarização. Portanto, as diferenças surgem devido às diferenças no filme formado e por corrosão de fases ou localizadas.

Figura 52 - (a) Densidade de corrente galvânica e (b) potencial do par para o aço 5A



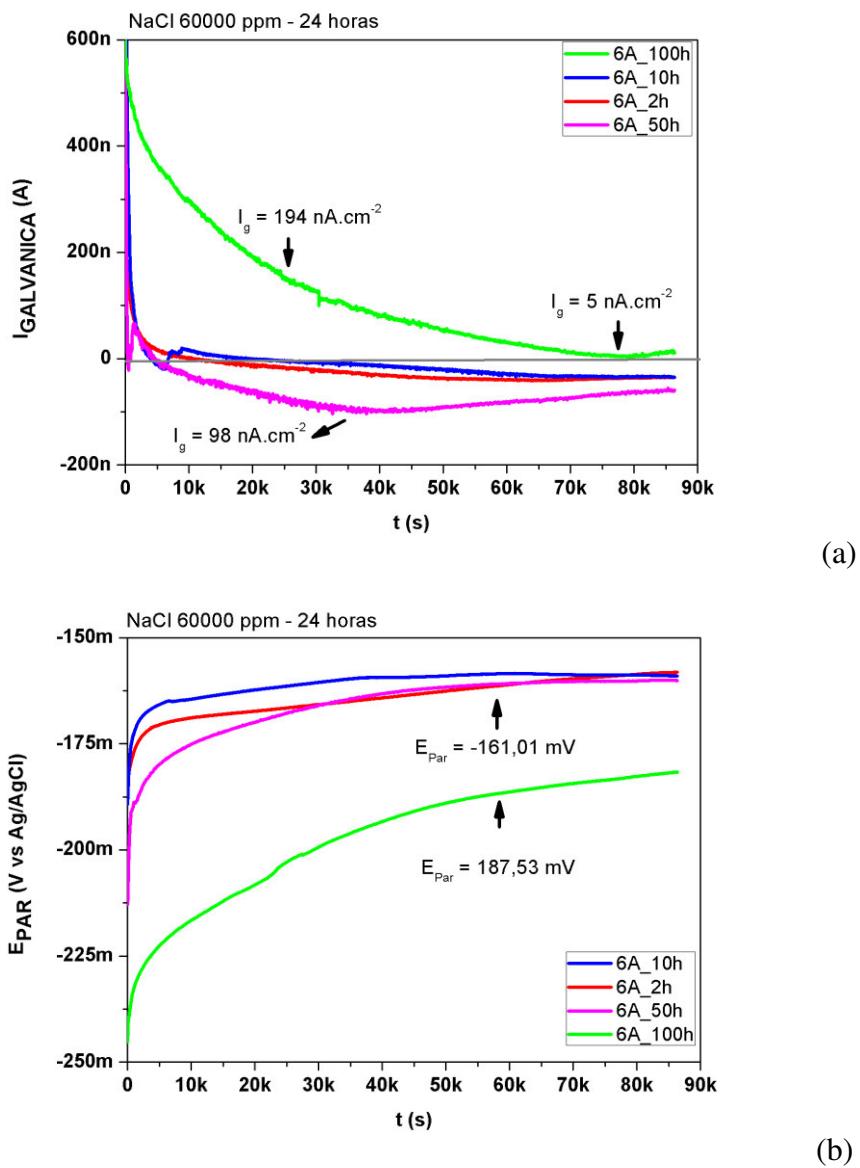
Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Os resultados para o aço 5A mostraram que embora as amostras tenham apresentado densidades de corrente diferentes nos estágios iniciais das medidas, com exceção da amostra tratada por 100 horas a 475 °C, todas as demais chegaram a valores de corrente galvânica próximos de zero em cerca de 35000 s (aproximadamente 10 horas). Ou seja, não exibiram corrosão galvânica. Isso pode ser explicado visto que essas amostras apresentam mesma composição química e microestrutura similares à amostra referência apenas solubilizada, indicando que o envelhecimento até 50 horas não fragilizou a microestrutura dessas amostras. Para o caso da amostra tratada por 100 h, embora inicialmente tenha alcançado valores de corrente galvânica catódica, com valor máximo de  $150 \text{ nA.cm}^{-2}$ , no decorrer do ensaio houve

uma queda até valores em torno de  $-325 \text{ nA.cm}^{-2}$ , mostrando que essa amostra foi anódica em relação à amostra referência solubilizada. O que pode indicar que nessa condição o tratamento térmico causou mudanças na microestrutura dessas amostras. Essas mudanças são atribuídas à precipitação da fase deletéria  $\alpha'$ , que por ser uma fase rica em Cr, modifica a distribuição desse elemento na matriz ferrítica.

Com o aumento do tempo de imersão, pode ser observado um aumento nos valores de todos os potenciais, seguido por uma estabilização devido à formação do filme passivo na superfície dos corpos de prova. Essa tendência, porém, não é observada na amostra envelhecida por 50 horas, a qual apresenta um aumento durante todo o ensaio.

Figura 53 - (a) Densidade de corrente galvânica e (b) potencial do par para o aço 6A



Fonte: elaborado pela a autora, 2017.

Os resultados para o aço 6A mostram valores de densidade de corrente baixos e próximos de zero ( $-12 \text{ nA.cm}^{-2}$ ) para as amostras envelhecidas por 2 e 10 horas, chegando a valores em torno de  $-30 \text{ nA.cm}^{-2}$  ao final das 24 horas, esses valores foram ainda menores para a amostra envelhecida por 50 horas, alcançando valor mínimo em torno de  $-98 \text{ nA.cm}^{-2}$  e chegando a valores próximos de  $-68 \text{ nA.cm}^{-2}$  ao final da medida. Essa amostra se comportou anodicamente em relação à amostra solubilizada. A amostra tratada por 100 horas apresentou valores positivos relativamente altos no inicio da medida, em torno de  $300 \text{ nA.cm}^{-2}$  indicando que inicialmente ela se comportou catodicamente em relação à amostra solubilizada, no decorrer no ensaio, porém, houve uma queda desses valores, chegando a valores baixos bem próximos de zero, cerca de  $5 \text{ nA.cm}^{-2}$ , ao final do ensaio.

Assim como para o aço 5A, observa-se também para o aço 6A um aumento nos valores de todos os potenciais com o aumento do tempo de imersão, seguido por uma estabilização devido à formação do filme passivo na superfície dos corpos de prova.

## 6 CONCLUSÃO

A partir dos dados experimentais obtidos no presente trabalho, é possível extrair as seguintes conclusões:

- Por meio das medidas de microdureza Vickers realizadas em cada fase separadamente foi possível determinar indiretamente a presença da fase  $\alpha'$  e a cinética de precipitação dessa fase. A máxima formação de  $\alpha'$  foi observada para as amostras envelhecidas a 475 °C por 100 h de ambos os aços. Os resultados também sugerem que a fragilização do aço está relacionada ao endurecimento da fase ferrita.
- O pico anódico nas curvas de polarização anódica foi observado em todas as amostras de aço 5A e o valor da densidade de corrente associada a esse pico aumentou com o aumento do tempo do tratamento térmico. Para o aço 6A, esse pico só foi verificado para as amostras envelhecidas por 50 e 100 horas e o maior valor de densidade de corrente associado ao pico correspondeu a cerca de 2% do valor encontrado para a amostra de aço 5A na mesma condição de tratamento. Esse resultado sugere que a presença do Cu e W retardou o aparecimento do pico anódico nas curvas de polarização anódica para o aço 6A.
- Foi verificado por meio de polarização cíclica que, com exceção da amostra 5A tratada a 475 °C por 100 horas, todas as demais condições de tratamento térmico apresentaram a histerese da curva pequena e  $E_{pote}$  elevados, estes valores, porém, foram influenciados pela reação de evolução de oxigênio. Para a amostra 5A envelhecida por 100 h, a reversibilidade do processo ocorreu no potencial de cerca de 300 mV vs. Ag/AgCl, indicando uma tendência à dissolução crescente em torno desse potencial para essa amostra.
- As medidas de cronoamperometria realizadas no potencial onde ocorreu o pico anódico (400 mV vs. Ag/AgCl) mostraram que a estabilidade do filme passivo a 400 mV vs. Ag/AgCl foi favorecida pela presença Cu e W no aço 6A. Para esse aço, não houve diferenças significativas entre as diferentes amostras. Enquanto que as amostras de aço 5A mostraram um aumento nos valores de densidade de corrente com o aumento do tempo de envelhecimento a 475 °C e para a amostra envelhecida por 100 horas verificou-se um aumento de corrente durante todo o ensaio.
- As análises por EDS das regiões corroídas após medidas de cronoamperometria, mostraram um aumento no teor de Cr nas regiões corroídas para o aço 5A. Esses resultados mostram que o pico de corrente anódico observado nas curvas de

polarização anódica, parece estar associado com a formação de zonas empobrecidas de Cr em torno dos precipitados de  $\alpha'$  (ricos em Cr).

- Os resultados de EIE realizados no potencial de corrosão, mostraram que ambos os aços apresentaram valores de resistência à polarização similares entre as amostras solubilizadas e envelhecidas, no entanto, uma comparação entre os dois aços estudados mostra que para a mesma condição de tratamento, o aço 6A apresentou maiores valores de  $R_p$ , o que caracteriza uma menor susceptibilidade à corrosão.

- Os resultados de EIE nos diferentes potenciais E1, E2 e E3, mostraram a presença de um arco capacitivo e uma diminuição nos valores de impedância à medida que o potencial se torna mais anódico. A 850 mV vs. Ag/AgCl observa-se além do arco capacitivo, um arco indutivo sugerindo um processo adicional de dissolução para nesse potencial.

- As análises das curvas Mott-Shottky mostraram que o filme passivo formado possui caráter semicondutor do tipo  $p$  e do tipo  $n$ , os quais estão relacionados com as propriedades semicondutoras exibidas pela região interna do filme passivo rica em óxido cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e externa rica em óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

- Com relação à densidade de transportadores de carga, ambos os aços apresentaram a quantidade de aceptores maior que a quantidade de doadores. As concentrações de dopantes foram da ordem de  $10^{20}$  e  $10^{21}$  dopantes.cm $^{-3}$  e estão de acordo com os valores observados na literatura.

- Uma comparação dos resultados obtidos entre as curvas Mott-Shottky e as curvas de polarização mostra que, a partir de 400 mV vs. Ag/AgCl onde foi verificado o aumento na densidade de corrente, a resposta da capacitância é controlada pela camada externa de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) tipo  $n$  e após essa instabilidade, a resposta da capacitância reflete as propriedades semicondutoras da camada interna de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) tipo  $p$ .

- De acordo com os resultados experimentais do teste galvânico, o acoplamento entre as amostras envelhecidas e a amostra solubilizada, não mostrou a ocorrência de corrosão galvânica para o aço 6A.

- Os resultados do teste galvânico mostraram que a amostra de aço 5A envelhecida por 100 h foi anódica em relação à amostra de referência solubilizada, indicando mudanças microestruturais nessa amostra, as quais podem ser atribuídas à precipitação da fase  $\alpha'$ , pois sendo uma fase rica em Cr, modifica a distribuição desse elemento na matriz ferrítica.

- A melhor resistência à corrosão apresentada pelo aço 6A pode ser atribuída à formação de um depósito metálico de Cu na região corroída onde o Cu depositado passa a suprimir a dissolução anódica.

## REFERÊNCIAS

- AHAMAD, I.; PRASAD, R.; QURAISHI, M. A. Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions. **Corrosion Science**, v. 52, p. 933-942, 2010.
- ALHEGAGI, F. A. 475 °C Embrittlement in Stainless Steels, **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 6, p. 145, 2015.
- AMARAL, S. T.; MARTINI, E. M. A.; MÜLLER, I. L. An attempt of experimental separation of the potentiodynamic anodic peaks of iron in alkaline solutions and application of the ohmic model for passive film growth. **Corrosion Science**, v. 43, p. 853-879, 2001.
- BAGHSHEIKHI, S. **Spinodal decomposition in the binary Fe-Cr system.** 2009. 49f. Master degree project (School of Industrial Engineering and Management Department of Materials Science and Engineering) - Royal Institute of Technology, Stockholm - Sweden, 2009.
- BATAHGY, A. E.; ZAGHLOUL, B. Creep failure of cracking heater at a petrochemical plant. **Materials Characterization**, v. 54, p. 239–245, 2005.
- BERTOCCI, U., *et al.* Drift removal procedures in the analysis of electrochemical noise. **Corrosion Science**, v. 58, n. 4, p. 337-347, 2002.
- BLACKBURN, M. J.; NUTTING, J. Metallography of an iron-21% chromium alloy subject to 475°C embrittlement. **Journal of the Iron and Steel Institute**, v. 202, p. 610-613, 1964.
- BOJINOV, M., *et al.* Coupling between ionic defect structure and electronic conduction in passive films on iron, chromium and iron – chromium alloys. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2029-2048, 2000.
- BOTT, A. W. Electrochemistry of Semiconductors. **Current Separations**, v. 17, p. 87-91, 1998.
- CARMEZIM, M. J., *et al.* Electrochemical behaviour of thermally treated Cr-oxide films deposited on stainless steel, **Corrosion Science**, v. 44, p. 451-465, 2002.
- CHANDRA, K., *et al.* Low temperature embrittlement of duplex stainless steel: correlation between mechanical and electrochemical behavior, **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p. 3904–3912, 2010.
- CHAVES, R. *et al.* Evaluation of selective corrosion in UNS S31803 duplex stainless steel with electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1842-1846, 2006.
- CORTIE, M.B.; POLLAK, A. H. Embrittlement and aging at 475 °C in an experimental ferritic stainless steel containing 38 wt.% chromium. **Materials Science and Engineering**, v. 199, p. 153-163, 1995.
- CRISTINI S. I., *et al.* Detection of sigma phase in 22% Cr duplex stainless steel by

- electrochemical methods, **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 46, p. 1094–1100, 2010.
- DeCARLO, L. T. On the Meaning and Use of Kurtosis. **Psychological Methods**, v. 2, n. 3, p. 292-307, 1997.
- DENG, B., *et al.* Effect of thermal cycles on the corrosion and mechanical properties of UNS S31803 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 1, p. 2969–2975, 2009.
- Di PAOLA, A.; SHUKLA, D.; STIMMING, U. Photoelectrochemical Study of Passive Films on Stainless Steel in Neutral Solutions. **Electrochimica Acta**, v. 36, p. 345-352, 1991.
- DIAS, F. L. **Um esquema de Fourier local para análise tempo-frequência de sinais não estacionários aplicado a ruído eletroquímico**. 2014. 168 f. Tese (Doutorado em Modelagem Computacional) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2014.
- Do NASCIMENTO, A. M., *et al.* Pitting corrosion resistance of cast duplex stainless steels in 3,5 % NaCl solution. **Materials characterization**, v. 59, p. 1796 - 1740, 2008.
- FEMENIA, M.; PAN, J.; LEYGRAF, C. *In Situ* Local Dissolution of Duplex Stainless Steels in 1 M  $H_2SO_4$  + 1 M NaCl by Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, p. B187-B197, 2002.
- FEMENIA, M., *et al.* In situ study of selective dissolution of duplex stainless steel 2205 by electrochemical scanning tunnelling microscopy. **Corrosion Science**, v. 43, p. 1939-1951, 2001.
- FENG, Z., *et al.* Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott-Shottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy, **Corrosion Science** v. 52, p. 3646 - 3653, 2010.
- FERREIRA, M. G. D., *et al.* Semiconducting Properties of Oxide and Passive Films Formed on AISI 304 Stainless Steels and Alloy 600. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 13, p. 443, 2002.
- FERNANDEZ-DOMENE, R. M., *et al.* Passive and transpassive behaviour of Alloy 31 in a heavy brine LiBr solution. **Electrochimica Acta**, v. 95, p. 1–11, 2013.
- FISHER, R.M.; DULLIS, E.J.; CARROL, K.G. Identification of the precipitate accompanying 885 F embrittlement in chromium steels. **Transactions Metallurgical AIME**, v. 197, p. 690–695, 1953.
- GROBNER, P. J. The 885°F (475°C) embrittlement of ferritic stainless steels. **Metallurgical Transactions**, v. 4A, p. 251-260, 1973.
- HAKIKI, N. E., *et al.* Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel. **Corrosion Science**, v. 42, p. 687-702, 2000.
- HAKIKI, N. E. *et al.* Semiconducting Properties of Passive Films formed on Stainless Steels. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, p. 3821, 1998.

- HAKIKI, N. E. *et al.* The electronic structure of passive films formed on stainless steels. **Corrosion Science**, v. 37, n. 11, p. 1809-1822, 1995.
- IACOVIELLO, F.; CASARI, F.; GIALANELLA, S. Effect of "475 °C embrittlement" on duplex stainless steels localized corrosion resistance. **Corrosion Science**, v. 47, p. 909 - 922, 2005.
- JIANGNAN, Y.; LICHANG, W.; WENHAO, S. The effect of copper on the anodic dissolution behavior of austenitic stainless steel in acidic chloride solution. **Corrosion Science**, v. 33, n. 6, p. 851-859, 1992.
- JÚNIOR, R. M. C. **Análise Multi-Escala de Formas Bidimensionais**. 1997. 255 f. Tese (Doutorado em Computação) - Instituto de Física de São Carlos - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.
- KAWAGUCHI, S., *et al.* Microstructural changes and fracture behavior of CF8M duplex stainless steels after long-term aging. **Nuclear Engineering and Design**, v. 174, p. 273–285, 1997.
- KEIR, J. Experiments and observations on the dissolution of metals in acids, and their precipitations; with an account of a new compound acid menstruum, useful in some technical operations of parting metal. **Philosophical Transactions**, v. 80, p. 359-384, 1790.
- LEE, J. Y. Kurtosis based time-frequency analysis scheme for stationary or nonstationary signals with transients. **Information Technology Journal**, v. 12, p. 1394-1399, 2013.
- LILLERUD, K. P. and KOFSTAD, P. On high temperature oxidation of chromium: I. Oxidation of annealed, thermally etched chromium at 800° - 1100°C. **Journal of the electrochemical Society**, v. 127, p. 2397-2410, 1980.
- LO, I-H., *et al.* Effect of electrolyte composition on the active-to-passive transition behavior of 2205 duplex stainless steel in  $H_2SO_4/HCl$  solutions. **Corrosion Science**, v. 48, n. 3, p. 696 - 708, 2006.
- MACDONALD, D. D. The history of the point defect model for the passivate state: A brief review of film growth aspects. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 1761 - 1772, 2011.
- MACDONALD, J. R., ed. **Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems**. New York, Wiley-Interscience, 1987.
- MAGNABOSCO, R.; BRUNO, D. Efeito do envelhecimento a 475°C na microestrutura e corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205). In: CONGRESSO INTERNACIONAL ANUAL DA ABM, 62. 2007, Vitória, **Anais...**
- MAGNABOSCO, R.; FALLEIROS, A.N. Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged Duplex Stainless Steel. **Corrosion**, v. 61, n. 2, p.130-136, 2005.
- MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável SAF 2205**. 2001. 207f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica

de São Paulo, São Paulo, 2001.

MARQUES, R. A. **Estudo da resistência à corrosão do aço inoxidável ferrítico AISI 444 para aplicação como biomaterial.** 2014. 109f. Teste (Doutorado em ciências na área de tecnologia nuclear) - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares IPEN, autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014.

MATOS, I. C. **Avaliação da microestrutura, microdureza e resistência à corrosão de juntas soldadas de uma liga de Ni-Cr obtidas através de diferentes processos de soldagem.** 2013. 199f. Tese (Doutorado em odontologia) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

MARTINS, A. S. **Estudo comparativo da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis super duplex ASTM A890 / A890M grau 5A e 6A.** 2014. 73f. Dissertação (Mestrado em engenharia e ciência de materiais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

MARTINS, M. **Caracterização Microestrutural-mecânica e resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A 890 GRAU 6A.** 2006. 260f. Tese (Doutorado em engenharia de ciência de materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2006.

MARTINS, M. CASTELETTI, L. C. Heat treatment temperature influence on ASTM A890 GR 6A super duplex stainless steel microstructure. **Materials Characterization**, v. 55, p. 225-233, 2005.

NILSSON, J. O. The physical metallurgy of duplex stainless steels. In: DUPLEX STAINLESS STEELS, 5tf, 1997, Sweden, **Anais...** Netherlands: Conference Duplex Stainless Steel, 1997. p. 550

NINGSHEN, S., et al. Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316 LN stainless steels. **Corrosion science**, v. 49, p. 481 - 496, 2007.

NYIKOS, L.; PAJKOSSY, T. Fractal dimension and fractional power frequency-dependent impedance of blocking electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 30, 1533-1540, 1985.

OLEFJORD, I.; WEGRELIUS, L. The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels. **Corrosion Science**, v. 38, p. 1203-1220, 1996.

OLIVEIRA, C. G. **Avaliação da susceptibilidade à corrosão dos aços inoxidáveis superduplex UNS S32750 (SAF 2207) e UNS S32760 (ZERON100) utilizando uma célula de EPR portátil.** 2014. 181f. Tese (Doutorado em engenharia e ciência de materiais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

OLSSON, J.; SNIS, M. Duplex — a new generation of stainless steels for desalination plants. **Desalination**, v. 205, p. 104–113, 2007.

OLSSON, A.-O.A.; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1093 - 1104, 2003.

- PAPOVA, A., *et al.* AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. **Corrosion Science**, v. 45, p. 33-58, 2003.
- PARDAL, J. M. **Aços inoxidáveis super duplex**: efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, magnéticas e resistência à corrosão. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2012.
- PARDO, A., *et al.* Pitting corrosion behavior of austenitic stainless steels with Cu and Sn additions. **Corrosion Science**, v. 49, p. 510 - 525, 2007.
- PARK, C- J.; KNOW, H-S. Electrochemical noise analysis of localized corrosion of duplex stainless steel aged at 475 °C. **Materials Chemistry and Physics**, v. 91, p. 355-360, 2005.
- PARK, C- J.; KNOW, H-S. Effects of aging at 475°C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 44, p. 2817-2830, 2002.
- QIU, J. H. Passivity and its breakdown on stainless steels and alloys. **Surface and interface analysis**, v. 33, p. 830-833, 2002.
- RIES, L. A. S. **Estudo da Passividade da Liga 600 em meio ácido**. 2003. 152f. Dissertação (Mestrado em ciência dos materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- ROVERE, C., *et al.* Influence of long-term low-temperature aging on the microhardness and corrosion properties of duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 68, p. 84–90, 2013.
- SÁ, L.O. KAPPEL, M. A. A. VICTOR, S. M. C. C. BASTOS, I.N. Estudo comparativo da aplicação das transformadas STFT e VSTFT a um sinal não-estacionário sintético, *In: Encontro Nacional de Modelagem Computacional, XIX.*, 2016, João Pessoa, **Anais...**
- SATO, N. An overview on the passivity of metals. **Corrosion Science**, v. 31, p. 1-19, 1990.
- SEDRIKS, A. J., **Corrosion of stainless steels**, 2. ed. New York: Wiley, Interscience Publication, 1996.
- SEO, M., *et al.* The influence of minor alloying elements (Nb, Ti and Cu) on the corrosion resistivity of ferritic stainless steel in sulfuric acid solution. **Corrosion Science**, v. 26, p. 949-955, 1986.
- SHIBATA, T. Stochastic studies of passivity breakdown. **Corrosion Science**, v. 31, p. 413-423, 1990.
- SCHMUKI, P. From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, p. 145-164, 2002.
- SCHMUKI, P., *et al.* Electrochemical behaviour of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> artificial passive films studied by in situ XANES. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, p. 791–801, 1998.
- SCHULTZE, J.W.; LOHRENGEL, M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2499-2513, 2000.

- SIMÕES, A. M. P., *et al.* Study of passive films formed on AISI 304 stainless steel by impedance measurements and photoelectrochemistry. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, 82–87, 1990.
- SILVA, M. R., *et al.* The use of thermomagnetic analysis for detection and quantification of 475°C embrittlement of duplex stainless steels. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 226, p.1103-1105, 2001.
- SRIRAM, R. TROMANS, D. Pitting corrosion of duplex stainless steels. **Corrosion (NACE)**, v. 45, n. 10, p. 804-10, 1989.
- SUGIMOTO, K., *et al.* Corrosion resistance of artificial passivation films of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–NiO formed by metalorganic chemical vapor deposition, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, p. 1586–1592, 1993.
- SUN, Y.; WU, X. Q. Enhancement in corrosion resistance of austenitic stainless steels by surface alloying with nitrogen and carbon. **Materials Letters**, v. 59, p. 3410–3413, 2005.
- SUN, H.; WU, X. Q. Effects of temperature on the oxide film properties of 304 stainless steel in high temperature lithium borate buffer solution, **Corrosion Science**, v. 51, p. 2840–2847, 2009.
- SUNSERI, C.; PIAZZA, S.; Di QUARTO, F. Photocurrent spectroscopic investigation of passive films on Chromium. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, p. 2411, 1990.
- TAVARES, S. S. M., *et al.* Influence of microstructure on the corrosion resistance of hyperduplex stainless steel. **Materials and Corrosion**, v. 61, n. 4, p. 313-317, 2010.
- TAVARES, S.S.M. *et al.* 475 °C Embrittlement in a duplex stainless steel UNS S31803. **Materials Research**, v. 4, n. 4, p. 237-240, 2001.
- TSAI, W. T.; CHEN, J. R. Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 49, p. 3659 - 3668, 2007.
- UJIRO, T., *et al.* Effect of alloying Cu on the corrosion resistance of stainless steels in chloride media. **Corrosion Science**, v. 43, p. 2185-2200, 2001.
- WOLYNEC, S.; ALONSO-FALLEIROS, N.; HAKIM, A. Comparison between potentiodynamic and potentiostatic tests for pitting potential measurement of duplex stainless steels. **Corrosion (NACE)**, v. 55, n. 5, p. 443-448, 1999.
- YANG, X. F.; CASTLE, J. E. Using in situ AFM to investigate corrosion and passivation of duplex stainless steels. **Surface and Interface Analysis**, v. 33, p. 894-899, 2002.
- YI, Y.S. SHOJI, T. J. Detection and evaluation of material degradation of thermally aged duplex stainless steels: electrochemical polarization test and AFM surface analysis. **Journal of Nuclear Materials**, v. 231, p. 20-28, 1996.
- YOUNG, E.W. A.; GERRETSEN, J. H.; WIT, J. H. W. The Oxygen Partial Pressure

Dependence of the Defect Structure of Chromium(III)Oxide. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 134, n. 9, p. 2257-2260, 1987.

ZANOTO, F., *et al.* Effect of brief heat treatments performed between 650 and 850 °C on corrosion behaviour of a lean duplex stainless steel, **Corrosion Science**, v. 94, p. 38–47, 2015.

ZHANG, Z., *et al.* Effect of isothermal aging on the pitting corrosion resistance of UNS S82441 duplex stainless steel based on electrochemical detection. **Corrosion Science**, v. 93, p. 120–125, 2015.

ZHANG, L., *et al.* Effect of aging on the corrosion resistance of 2101 lean duplex stainless steel, **Materials Characterization**, v. 60, p. 1522–1528, 2009.

ZHENG, Z.B., *et al.* Effect of applied potential on passivation and erosion-corrosion of a Fe-based amorphous metallic coating under slurry impingement. **Corrosion Science**, v. 82, p. 115-124, 2014.