



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

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO, CARACTERIZAÇÃO
MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS FUNDIDOS
ASTM A 890 GRAU 1B E 3A

FORTALEZA

2019

HILLANE MIRELLE LOPES FERREIRA DE LIMA

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO, CARACTERIZAÇÃO
MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS FUNDIDOS ASTM A
890/A 890M GRAU 1B E 3A

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutora em engenharia e ciência de materiais. Área de concentração: Processos de transformação e degradação dos materiais.

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

FORTALEZA

2019

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)

L698a Lima, Hillane Mirelle Lopes Ferreira de.
Avaliação do comportamento eletroquímico, caracterização microestrutural e mecânica dos aços inoxidáveis fundidos ASTM A 890/A 890M grau 1B e 3A / Hillane Mirelle Lopes Ferreira de Lima. – 2019.
161 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

1. Aços inoxidáveis fundidos. 2. Tratamento térmico. 3. Cobre. 4. Corrosão. I. Título.

CDD 620.11

HILLANE MIRELLE LOPES FERREIRA DE LIMA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutora em engenharia e ciência de materiais. Área de concentração: Processos de transformação e degradação dos materiais.

Aprovada em: 15/04/2019.

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares
Universidade Federal Fluminense (UFF)

Prof. Dr. Elton Patrick Barbano
Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA)

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

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me amar, abençoar e capacitar, sempre me surpreendendo e realizando em mim muito mais do que sonhei e pedi.

Ao meu esposo, amigo e companheiro Ismael, por todo amor, incentivo e compreensão ao longo dessa jornada, com certeza seu apoio foi imprescindível para a realização deste trabalho.

À minha mãe e amiga, Silvania, por todo seu amor, cuidado, compreensão e apoio 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, atenção e preocupação nos meus estudos ao longo desses anos.

À minha querida avó Elizabeth (in memoriam) pelo amor, pelas orações e o orgulho que sempre sentiu de mim. Estará sempre em meu coração.

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

Ao professor Dr. Walney por todo seu apoio, ajuda, orientação e confiança no meu trabalho desde a época de iniciação científica.

Ao professor Dr. Sérgio S M Tavares pelas contribuições das análises de dureza e por intermediar as análises de microscopia eletrônica de transmissão do trabalho, além de seu grande apoio e ajuda em vários momentos deste doutorado, que me deram ânimo muitas vezes.

Ao professor Dr. Ivan N. Bastos pela disponibilidade e atenção em corrigir e dar sugestões nos resultados de Mott Schottky.

À todos os professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais por terem contribuído com minha formação acadêmica ao longo desses anos de graduação, mestrado e doutorado.

Aos queridos amigos do LPC, Roberta, Úrsula, Vinícius, Otílio, Arquimedes, Uilson, Daniel, Milena, Rafaella, Valéria, pelos bons momentos, as confraternizações, as brincadeiras na copa e por compartilharmos também dos maus momentos nos ajudando mutuamente, além do auxílio sempre que necessário. Com certeza sentirei saudades.

Ao meu bolsista Matheus que acompanhou meu ritmo acelerado e estava sempre disposto a fazer mais e melhor pelo trabalho.

Ao querido amigo pós doutorando Othon por ter sido sempre tão solícito em tirar minhas dúvidas das terríveis medidas de impedância eletroquímica.

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

Ao Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem pelo suporte no desenvolvimento do trabalho. Especialmente, ao professor Dr. Cleiton C Silva e ao doutorando Emerson Miná pelo auxílio nas análises de MEV sempre que solicitado.

À Universidade Livre de Bruxelas, departamento *Materials Engineering, Characterization, Processing and Recycling*, pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

A empresa *Sulzer* pelo fornecimento dos materiais utilizados.

À Petrobrás pelo apoio financeiro e pelo investimento em pesquisas.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Porque dEle e por Ele, e para Ele, são todas as coisas; glória, pois, a Ele eternamente. Amém.”

Bíblia Sagrada, Romanos Cap. 11 v. 36

RESUMO

Neste trabalho, dois aços inoxidáveis duplex fundidos ASTM A890 grau 1B e 3A foram investigados. Diferentes níveis de dureza foram produzidos por tratamento térmico de solubilização seguido de envelhecimento isotérmico a 450, 500, 550 e 600°C por períodos de tempo de até 1 hora. O interesse nos estágios iniciais de envelhecimento é a possibilidade de realizar tratamentos térmicos capazes de endurecer o material, com efeitos prejudiciais mínimos na resistência à corrosão. O grau 1B contém 3,01%p Cu, enquanto o grau 3A não possui cobre em sua composição. Embora já se saiba muito sobre o efeito do cobre nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis, existem muitas controvérsias na literatura referentes ao seu efeito no desempenho contra a corrosão localizada de ligas fundidas em meios contendo cloreto. Além disso, há informações limitadas disponíveis a respeito da resistência à corrosão dessas ligas em ambientes com alta concentração de cloreto, íons sulfeto (HS^- , S^-) e gases como H_2S , CO_2 e O_2 . Uma maior investigação sobre os limites para utilização desses aços em condições críticas é muito importante, visto que a indústria do petróleo encontra-se em pleno crescimento no Brasil e com ela cresce também a demanda por materiais cada vez mais resistentes a ambientes agressivos e condições severas. O desempenho contra a corrosão das ligas foi avaliado por meio de técnicas eletroquímicas em diferentes meios e condições agressivas. O trabalho foi dividido em quatro seções, de acordo com o meio ou condição de teste: a primeira seção corresponde ao estudo dos meios (i) 0,6 mol/L NaCl; (ii) 0,3 mol/L H_2SO_4 ; e (iii) 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H_2SO_4 ; a segunda corresponde aos meios (iv) 0,6 mol/L NaCl + tiosulfato de sódio (10^{-3} mol/L); (v) 0,6 mol/L NaCl + CO_2 (sat.); e (vi) 0,6 mol/L NaCl + CO_2 (sat.) + tiosulfato de sódio (10^{-3} mol/L); a seção três aborda os estudos de Temperatura Crítica de Pite, e por fim, a seção quatro aborda as análises em condições dinâmicas com a utilização do eletrodo de disco rotatório. A caracterização microestrutural foi feita por meio de microscopia ótica, eletrônica de varredura e de transmissão. O estudo das propriedades mecânicas foi realizado por medidas de dureza. Os resultados mostraram que o efeito resultante do cobre na liga depende do pH do meio, potencial aplicado, presença de cloreto e temperatura.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis fundidos, tratamento térmico, cobre, corrosão.

ABSTRACT

In this work two duplex stainless steels ASTM A890 grade 1B and 3A were investigated. Different hardness levels were produced by solution annealing heat treatment followed by isothermal aging at 450, 500, 550 and 600° C for 1 hour. The interest in the early stages of aging is the possibility of performing heat treatments capable of hardening the material, with minimal detrimental effects on corrosion resistance. Grade 1B steel contains 3.01 wt.% Cu and grade 3A steel is Cu free. Although the effect of copper on the mechanical properties of stainless steels is known, there are many controversies in the literature concerning its performance against localized corrosion of cast alloys in chloride-containing media. In addition, there is limited information available on the corrosion resistance of these alloys in environments with a high concentration of chloride, sulphide (HS⁻, S⁻) and gases such as H₂S, CO₂ and O₂. The research on the limits of the use of these steels under critical conditions can be very important, as the oil industry is in full growth in Brazil and with it also grows the demand for materials increasingly resistant to harsh environments and conditions severe. The performance against the corrosion of the alloys was evaluated by means of electrochemical techniques in different media and aggressive conditions. The work has four sections according to the test medium or condition: the first section corresponds to the study of the media (i) 0.6 mol/L NaCl; (ii) 0.3 mol/L H₂SO₄; and (iii) 0.6 mol/L NaCl + 0.3 mol/L H₂SO₄; the second corresponds to the media (iv) 0.6 mol/L NaCl + sodium thiosulphate (10⁻³ mol /L); (v) 0.6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.); and (vi) 0.6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) + sodium thiosulfate (10⁻³ mol / L); section three addresses the Critical pitting temperature studies, and finally, section four addresses the analyzes under dynamic conditions with the use of the rotating disk electrode. The microstructural characterization was done by optical microscopy, scanning electron and transmission. The study of the mechanical properties was performed by hardness measurements. The results showed that the effect of copper on the alloy depends on the pH of the medium, applied potential, presence of chloride and temperature.

Keywords: Cast duplex stainless steel, Heat treatment, Copper, Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Diagrama TTT esquemático mostrando as possíveis precipitações que podem ocorrer nos AID.....	28
Figura 2	– Microscopia eletrônica de transmissão do aço inoxidável ferrítico (a) características de contorno de grão de aço F1 0%pCu, (b) características de contorno de grão de aço F2 0,5%pCu solubilizado, (c) características de contorno de grão de aço F2 envelhecido a 600 °C por 6h, (d) micrografia dos precipitado da fase ϵ no aço F2-1 e o padrão de difração de elétrons correspondente (eixo da zona [111] ϵ -Cu), (e) EDS correspondente dos precipitados de ϵ -Cu.Ciclo da informação.....	35
Figura 3	– Semicondutores do tipo <i>n</i> e <i>p</i> na interface eletrodo/eletrólito.....	42
Figura 4	– Gráfico esquemático da resposta da capacitância de um óxido duplex em função do potencial, obtidos pelo método de Mott-Schottky.....	44
Figura 5	– Fluxograma do método experimental.....	48
Figura 6	– Quantificação de fases utilizando o aplicativo ImageJ.....	54
Figura 7	– Micrografias das amostras de aço 1B na condição (a) solubilizada e envelhecidas por 1 h a (b) 450 °C, (c) 500 °C, (d) 550 °C, e (e) 600 °C.....	55
Figura 8	– Micrografias das amostras de aço 3A na condição (a) solubilizada e envelhecidas por 1 h a (b) 450 °C, (c) 500 °C, (d) 550 °C, e (e) 600 °C.....	56
Figura 9	– Imagens BSE mostrando inclusões nas amostras solubilizadas dos AID A) 1B e B) 3A.....	58
Figura 10	– Análise MEV/EDS de inclusões presentes na amostra de aço 1B na condição solubilizada.....	59
Figura 11	– Imagem de campo claro por MET da ferrita com precipitados ricos em Cu (b) imagem de campo claro da austenita mostrando discordâncias e falhas de empilhamento; (c) padrão de difração de elétrons da região correspondendo a figura 13-a.....	62
Figura 12	– Relação entre microdureza e tratamento térmico para o aço (a) 1B e (b) 3A.....	66

Figura 13 – Comparativo das curvas de envelhecimento a 450, 500, 550 e 600 °C de AID 1B.....	67
Figura 14 – Curvas de envelhecimento para o aço 1B envelhecido a (a) 450°C e (b) 500°C.....	69
Figura 15 – Gráfico $\ln(t)$ versus $1/T$ para determinação da energia de ativação para precipitação de partículas ricas em cobre.....	69
Figura 16 – Evolução do potencial de circuito aberto das amostra de AID 1B e 3A em (a) 0,6 mol/L NaCl, (b) 0,3 mol/L H ₂ SO ₄ e (c) 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H ₂ SO ₄	71
Figura 17 – Curvas de polarização cíclica das amostras 1B e 3A em (a) 0,6 mol/L NaCl, (b) 0,3 mol/L H ₂ SO ₄ e (c) 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H ₂ SO ₄	74
Figura 18 – Imagem de elétrons secundários para uma amostra de aço 1B envelhecida a 450 °C após a polarização em 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H ₂ SO ₄	75
Figura 19 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Cu-Cl ⁻ -H ₂ O a 25°C considerando uma concentração de cloreto de 0,1 mol/kg.....	76
Figura 20 – Cronoamperometria para o aço 1B nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s) AgCl(s) Cl ⁻ (KCl sat. em 0,6 mol/L NaCl.....	78
Figura 21 – Cronoamperometria para o aço 3A nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s) AgCl(s) Cl ⁻ (KCl sat. em 0,6 mol/L NaCl.....	78
Figura 22 – Cronoamperometria para o aço 1B nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s) AgCl(s) Cl ⁻ (KCl sat. em 0,3 mol/L H ₂ SO ₄	79
Figura 23 – Cronoamperometria para o aço 3A nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s) AgCl(s) Cl ⁻ (KCl sat. em 0,3 mol/L H ₂ SO ₄	79
Figura 24 – Cronoamperometria para o aço 1B nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s) AgCl(s) Cl ⁻ (KCl sat. em 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L.....	80

Figura 25 – Cronoamperometria para o aço 3A nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s) AgCl(s) Cl ⁻ (KCl sat. em 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L.....	80
Figura 26 – Log <i>i</i> versus log <i>t</i> mostrando o ajuste para o cálculo do parâmetro <i>k</i>	81
Figura 27 – Diagramas de Nyquist em 0,6 mol/L NaCl para o AID (a) 1B e (b) 3A nas diferentes condições de tratamento térmico.....	85
Figura 28 – Diagramas de Nyquist em 0,3 mol/L H ₂ SO ₄ para o AID (a) 1B e (b) 3A nas diferentes condições de tratamento térmico.....	86
Figura 29 – Diagramas de Nyquist em 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H ₂ SO ₄ para o AID (a) 1B e (b) 3A nas diferentes condições de tratamento térmico.....	87
Figura 30 – Diagramas de Bode em 0,6 mol/L NaCl para o AID (a) 1B e (b) 3A nas diferentes condições de tratamento térmico.....	88
Figura 31 – Diagramas de Bode em 0,3 mol/L H ₂ SO ₄ para o AID (a) 1B e (b) 3A nas diferentes condições de tratamento térmico.....	90
Figura 32 – Diagramas de Bode em 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H ₂ SO ₄ para o AID (a) 1B e (b) 3A nas diferentes condições de tratamento térmico.....	92
Figura 33 – Circuito elétrico equivalente proposto para os AID em 0,6 mol/L NaCl.....	93
Figura 34 – Circuito elétrico equivalente proposto para os AID imersos em 0,3 mol/L H ₂ SO ₄ e 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H ₂ SO ₄	93
Figura 35 – Exemplo de ajustes obtidos a partir dos dados experimentais de impedância para o AID 1B envelhecido a 600 °C em 0,6 mol/L NaCl e envelhecido a 450°C em 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H ₂ SO ₄	93
Figura 36 – Valores de <i>R_p</i> obtidos a partir dos valores médios <i>R₁</i> e <i>R₂</i> ajustados para os meios a) 0,6 mol/L NaCl, b) 0,3 mol/L H ₂ SO ₄ e c) 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H ₂ SO ₄	97
Figura 37 – Diagramas de Pourbaix para o sistema Cu-Cl-H ₂ O a 25°C para várias concentrações de cloreto a) 10 ⁻³ mol/kg, b) 0,01 mol/kg e c) 0,1 mol/kg.....	99
Figura 38 – <i>C</i> ⁻² em função do potencial aplicado nas diferentes condições de tratamento térmico em meio 0,6 mol/L NaCl para o AID (a) 1B e (b) 3A.....	102

Figura 39 – C^{-2} em função do potencial aplicado nas diferentes condições de tratamento térmico em meio 0,3 mol/L NaCl para o AID (a) 1B e (b) 3A.....	103
Figura 40 – C^{-2} em função do potencial aplicado nas diferentes condições de tratamento térmico em meio 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L NaCl para o AID (a) 1B e (b) 3A.....	104
Figura 41 – Evolução do potencial de circuito aberto das amostra de AID 1B e 3A em (a) 0,6 mol/L NaCl + 10^{-3} mol/L Na ₂ S ₂ O ₃ , (b) 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.) e (c) 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.) + 10^{-3} mol/L Na ₂ S ₂ O ₃	109
Figura 42 – Curvas de polarização cíclica das amostras 1B e 3A em (a) 0,6 mol/L NaCl + 10^{-3} mol/L Na ₂ S ₂ O ₃ , (b) 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.) e (c) 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.) + 10^{-3} mol/L Na ₂ S ₂ O ₃	112
Figura 43 – Amostra de aço 1B na condição solubilizada após a polarização linear em 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.). Aumento de corrente: até 6 mA cm ⁻²	113
Figura 44 – Regiões de dissolução para amostras do aço 1B após a polarização linear em 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.) a) na condição solubilizada e b) envelhecida a 550 °C c) mapeamento de EDS da região observada em a) Aumento de corrente: até 13 mA cm ⁻²	113
Figura 45 – a), b), c) Amostra de aço 1B na condição envelhecida a 550°C após a polarização linear em 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.) destacando as regiões de dissolução; d) imagem de elétrons retroespalhados mostrando o ataque preferencial da fase ferrita. Aumento de corrente: até 23 mA cm ⁻²	114
Figura 46 – Cronoamperometria para o aço 1B nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s) AgCl(s) Cl ⁻ (KCl sat.) em 0,6 mol/L NaCl + 10^{-3} mol/L Na ₂ S ₂ O ₃	116
Figura 47 – Cronoamperometria para o aço 3A nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s) AgCl(s) Cl ⁻ (KCl sat.) em 0,6 mol/L NaCl + 10^{-3} mol/L Na ₂ S ₂ O ₃	117
Figura 48 – Cronoamperometria para o aço 1B nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s) AgCl(s) Cl ⁻ (KCl sat.) em 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.).....	117

Figura 49 – Cronoamperometria para o aço 3A nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s) AgCl(s) Cl ⁻ (KCl sat. em 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.)).....	118
Figura 50 – Cronoamperometria para o aço 1B nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s) AgCl(s) Cl ⁻ (KCl sat. em 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.) + 10 ⁻³ mol/L Na ₂ S ₂ O ₃).....	118
Figura 51 – Cronoamperometria para o aço 3A nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s) AgCl(s) Cl ⁻ (KCl sat. em 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.) + 10 ⁻³ mol/L Na ₂ S ₂ O ₃).....	119
Figura 52 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode em 0,6 mol/L NaCl + 10 ⁻³ mol/L Na ₂ S ₂ O ₃ para o AID 1B nas diferentes condições de tratamento térmico.....	122
Figura 53 – Diagramas de Nyquist e Bode em 0,6 mol/L NaCl + 10 ⁻³ mol/L Na ₂ S ₂ O ₃ para o AID 3A nas diferentes condições de tratamento térmico.....	123
Figura 54 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode em 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.) para o AID 1B nas diferentes condições de tratamento térmico.....	124
Figura 55 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode em 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.) para o AID 3A nas diferentes condições de tratamento térmico.....	125
Figura 56 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode em 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.) + 10 ⁻³ mol/L Na ₂ S ₂ O ₃ para o AID 1B nas diferentes condições de tratamento térmico.....	126
Figura 57 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode em 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.) + 10 ⁻³ mol/L Na ₂ S ₂ O ₃ para o AID 1B nas diferentes condições de tratamento térmico.....	127
Figura 58 – Valores de R_p obtidos a partir dos valores médios R_1 e R_2 ajustados para os materiais (a) 1B e (b) 3A nos meios contendo NaCl e NaCl + Na ₂ S ₂ O ₃	131
Figura 59 – Ilustração da estrutura de Lewis para o tiosulfato.....	134
Figura 60 – C^{-2} em função do potencial aplicado nas diferentes condições de tratamento térmico em meio 0,6 mol/L NaCl + 10 ⁻³ mol/L Na ₂ S ₂ O ₃ para o AID (a) 1B e (b) 3A.....	136

Figura 61 – C^{-2} em função do potencial aplicado nas diferentes condições de tratamento térmico em meio 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.) para o AID (a) 1B e (b) 3A..	137
Figura 62 – C^{-2} em função do potencial aplicado nas diferentes condições de tratamento térmico em meio 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.) + 10 ⁻³ mol/L Na ₂ S ₂ O ₃ para o AID (a) 1B e (b) 3A.....	138
Figura 63 – Curvas de densidade de corrente versus Temperatura obtidas nos testes de CPT para os AID (a) 1B e (b) 3A.....	142
Figura 64 – Análise superficial por MO após o ensaio de CPT das amostras de aço 1E na condição (a) solubilizada e envelhecidas por 1 h a (b) 450 °C, (c) 500 °C, and (d) 550 °C (e) 600 °C.....	144
Figura 65 – Análise superficial por MO após o ensaio de CPT das amostras de aço 3A na condição (a) solubilizada e envelhecidas por 1 h a (b) 450 °C, (c) 500 °C, and (d) 550 °C (e) 600 °C.....	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais características cristalográficas dos principais tipos de precipitados em AID.....	29
Tabela 2 – Composição química dos AID 1B e 3A estudados (%p)	47
Tabela 3 – Porcentagem média de ferrita e austenita para o aço 1B.....	57
Tabela 4 – Porcentagem média de ferrita e austenita para o aço 3A.....	57
Tabela 5 – Composição química medida por EDS nas fases ferrita e austenita.....	60
Tabela 6 – Aumento de dureza com o envelhecimento nas temperatura de 450, 500, 550 e 600°C das ligas estudadas.....	63
Tabela 7 – Microdurezas das fases ferrita (α) e austenita (γ) para as amostras de aço 1B nas diferentes condições de tratamento térmico.....	64
Tabela 8 – Microdurezas das fases ferrita (α) e austenita (γ) para as amostras de aço 3A nas diferentes condições de tratamento térmico.....	65
Tabela 9 – Parâmetros n e k obtidos nas temperatura 450 e 500°C.....	68
Tabela 10 – Valores do parâmetro k obtidos a partir do gráfico ($\log i \times \log t$) das amostras de AID 1B nas soluções de teste.....	82
Tabela 11 – Valores do parâmetro k obtidos a partir do gráfico ($\log i \times \log t$) das amostras de AID 3A nas soluções de teste.....	82
Tabela 12 – CEE utilizados para o ajuste dos dados de EIS nos meios (i) 0,6 mol/L NaCl; (ii) 0,3 mol/L H ₂ SO ₄ e (iii) 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H ₂ SO ₄ para os AID 1B e 3A.....	91
Tabela 13 – Valores dos parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 33 para o aço 1B em solução de 0,6 mol/L NaCl.....	94
Tabela 14 – Valores dos parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 33 para o aço 3A em solução de 0,6 mol/L NaCl.....	94
Tabela 15 – Valores dos parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 1B em solução de 0,3 mol/L H ₂ SO ₄	95
Tabela 16 – Valores dos parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura	95

34 para o aço 3A em solução de 0,3 mol/L H ₂ SO ₄	
Tabela 17 – Valores dos parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 1B em solução de 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H ₂ SO ₄	96
Tabela 18 – Valores dos parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 3A em solução de 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H ₂ SO ₄	96
Tabela 19 – Densidade de aceptores (N _A) e doadores (N _D) para os AIDs estudados em 0,6 mol/L NaCl.....	107
Tabela 20 – Densidade de aceptores (N _A) e doadores (N _D) para os AIDs estudados em 0,3 mol/L H ₂ SO ₄	107
Tabela 21 – Densidade de aceptores (N _A) e doadores (N _D) para os AIDs estudados em 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H ₂ SO ₄	107
Tabela 22 – Valores do parâmetro <i>k</i> obtidos a partir do gráfico (log <i>i</i> x log <i>t</i>) das amostras de AID 1B nas soluções de teste.....	119
Tabela 23 – Valores do parâmetro <i>k</i> obtidos a partir do gráfico (log <i>i</i> x log <i>t</i>) das amostras de AID 3A nas soluções de teste.....	120
Tabela 24 – Parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 1B em 0,6 mol/L NaCl + 10 ⁻³ mol/L Na ₂ S ₂ O ₃	128
Tabela 25 – Parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 3A em 0,6 mol/L NaCl + 10 ⁻³ mol/L Na ₂ S ₂ O ₃	128
Tabela 26 – Parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 1B em 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat).....	129
Tabela 27 – Parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 3A em 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat).....	129
Tabela 28 – Parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 1B em 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat) + 10 ⁻³ mol/L Na ₂ S ₂ O ₃	130
Tabela 29 – Parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 3A em 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat) + 10 ⁻³ mol/L Na ₂ S ₂ O ₃	130
Tabela 30 – Densidade de aceptores (N _A) e doadores (N _D) para os AIDs estudados em 0,6 mol/L NaCl + 10 ⁻³ mol/L Na ₂ S ₂ O ₃	139

Tabela 31 – Densidade de aceptores (N_A) e doadores (N_D) para os AIDs estudados em 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.).....	139
Tabela 32 – Densidade de aceptores (N_A) e doadores (N_D) para os AIDs estudados em 0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.) + 10 ⁻³ mol/L Na ₂ S ₂ O ₃	139
Tabela 33 – Valores de CPT das amostras envelhecidas por 1 hora dos AID 1B e 3A obtidos pelo método potencioestático em 1,0 mol/L NaCl.....	143

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AID	Aços inoxidáveis duplex
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</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
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDX	<i>Energy dispersive x-ray</i>
MO	Microscopia ótica
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
CPT	<i>Critical pitting temperature</i>
E_{bp}	Potencial de Banda Plana
C_{ce}	Capacitância da região de carga espacial
C_{DCE}	Capacitância da dupla camada elétrica
N_D	Densidade de doadores de carga
N_A	Densidade de aceptores de carga
HV	Dureza Vickers
R_p	Resistência à polarização

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Fase ferrita
γ	Fase austenita
ϵ_r	Constante dielétrica
ϵ_0	Permissividade do vácuo
e	Carga do elétron
T	Temperatura absoluta
k	Constante de Boltzmann
%p	Porcentagem em peso
ϵ	Fase épsilon
α'	Fase alfa linha
σ	Fase sigma
χ	Fase chi
π	Fase pi
γ_2	Austenita secundária
Q	Energia de ativação
R	Constante universal dos gases

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	REVISÃO DE LITERATURA	27
2.1	Características e Aplicações dos aços inoxidáveis duplex (AID)	27
2.2	Metalurgia dos AID	28
2.3	Efeito do Cobre nos AID	33
2.4	Corrosão em condições críticas	37
2.4.1	<i>Influência do gás carbônico CO₂</i>	37
2.4.2	<i>Influência do sulfeto de hidrogênio H₂S</i>	39
2.5	Propriedades semicondutoras dos filmes passivos e relação Mott Schottky	41
3	OBJETIVOS	47
3.1	Objetivos gerais	47
3.2	Objetivos específicos	47
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	48
4.1	Materiais	48
4.2	Metodologia	48
4.3	Tratamentos térmicos	49
4.4	Caracterização Microestrutural	50
4.5	Caracterização Mecânica	50
4.6	Eletrólitos	51
4.7	Ensaio Eletroquímico	52
4.7.1	<i>Polarização potenciodinâmica cíclica</i>	52
4.7.2	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</i>	52
4.7.3	<i>Ensaio de cronoamperometria</i>	53
4.7.4	<i>Temperatura Crítica de Pite</i>	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	Caracterização Microestrutural	56
5.1.1	<i>Microscopia ótica (MO)</i>	56
5.1.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	60
5.1.3	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	62
5.2	Análises de Dureza	65
5.2.1	<i>Microdureza Vickers</i>	65

5.2.2	<i>Microdureza das fases</i>	66
5.2.3	<i>Endurecimento por precipitação e modelagem</i>	68
5.2.4	<i>Energia de ativação</i>	71
5.3	Ensaio eletroquímico	72
5.3.1	Parte I – Estudos nos meios: (i) 0,6 mol/L NaCl; (ii) 0,3 mol/L H₂SO₄; e (iii) 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄	72
5.3.1.1	<i>Potencial de circuito aberto</i>	72
5.3.1.2	<i>Polarização potenciodinâmica cíclica</i>	74
5.3.1.3	<i>Cronoamperometria</i>	77
5.3.1.4	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)</i>	85
5.3.1.5	<i>Ajuste dos dados de EIE através de circuitos elétricos equivalentes (CEE)</i>	92
5.3.1.6	<i>Medidas de Capacitância: Análise Mott-Shottky</i>	101
5.3.2	Parte II – Estudos nos meios: (iv) 0,6 mol/L NaCl + tiosulfato de sódio (10⁻³ mol/L); (v) 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.); e (vi) 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) + tiosulfato de sódio (10⁻³ mol/L	110
5.3.2.1	<i>Potencial de Circuito Aberto</i>	110
5.3.2.2	<i>Polarização potenciodinâmica cíclica</i>	112
5.3.2.3	<i>Cronoamperometria</i>	116
5.3.2.4	<i>Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIE)</i>	122
5.3.2.5	<i>Ajuste dos dados de EIE através de circuitos elétricos equivalentes</i>	129
5.3.2.6	<i>Medidas de Capacitância: Análise Mott-Shottky</i>	138
5.3.3	Parte III – Determinação da Temperatura Crítica de Pite	145
4	CONCLUSÃO	165
	REFERÊNCIAS	169

1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis duplex (AID) são caracterizados por uma microestrutura bifásica com fração volumétrica aproximadamente igual (cerca de 50%p) de ferrita (α) e austenita (γ), e uma grande quantidade de elementos de liga (Cr, Ni e Mo, por exemplo) (LUO *et al.*, 2011; EBRAHIMI; MOAYED; DAVOODI, 2011; YAOA; WEIA; WANGB, 2012). Suas propriedades, portanto, combinam alta resistência mecânica e boa soldabilidade dos aços inoxidáveis austeníticos com excelente resistência à corrosão localizada e sob tensão dos aços inoxidáveis ferríticos (PARK; KNOW, 2002; 2005). Justifica-se, sua crescente utilização em aplicações nas quais elevada resistência mecânica e resistência à corrosão são necessárias.

Os AID fundidos são usados na parte estrutural de plataformas *offshore* e constituem componentes fundidos em tubulações de água de resfriamento, corpo de válvulas reguladoras de fluxo, carcaças de bombas e cotovelos de reatores nucleares (LEE *et al.*, 1997; MARTINS, 2006; YAOA; WEIA; WANGB, 2012; MBURUA *et al.*, 2017). Muitos desses componentes são aplicados em situações críticas como: elevadas pressões, altas rotações, altas temperaturas, altas concentrações de íons cloreto (Cl^-), íons sulfeto (HS^- , S^{2-}), além de gases tais como H_2S , CO_2 e O_2 . 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 AID são passíveis de mudanças microestruturais quando submetidos à altas temperaturas. 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 podem promover o endurecimento e/ou a fragilização do material (OLSSON, 2007; DENG *et al.*, 2009; CRISTINI *et al.*, 2010; CHANDRA *et al.*, 2010; . ROVERE *et al.*, 2013; ZANOTO *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2015).

A faixa de temperatura entre 300 e 600°C é caracterizada pela decomposição espinodal da fase ferrita em uma fase rica em cromo (alfa linha - α') e uma fase rica em ferro (α) (CORTIE; POLLAK, 1995; SILVA *et al.*, 2001; PARK; KNOW, 2005). Além da decomposição espinodal, outros processos de precipitação podem ocorrer dependendo da

composição química do aço, sendo os principais a precipitação de fases ricas em Cu (fase ϵ) Ni, Si, Mo e fase G (DANOIX; AUGER, 2000; PARK; KNOW, 2002; IACOVIELLO; CASARI; GIANELLA, 2005).

Alguns AID comerciais contêm de 0,5 a 1,0 %p de adição de cobre para reduzir a taxa de corrosão em ambientes não oxidantes, especialmente ácido sulfúrico (HULTQUIST *et al.*, 1987; GUNN, 2003; JEON *et al.*, 2015; SEO *et al.*, 2015;). Por exemplo, em algumas ligas duplex 25%p Cr, é adicionado 1,5%p Cu para obter a resistência à corrosão ideal em 70% H₂SO₄ a 60 °C. A solubilidade do cobre na austenita é relativamente alta (cerca de 4%) e na ferrita é baixa (cerca de 0,2%) (LEMAY; SCHETKY, 1982; BANAS; MAZURKIEWICZ, 2000). De forma que, a adição de cobre acima de 2%p pode causar um significativo endurecimento da liga após o tratamento térmico de envelhecimento devido à precipitação de finos precipitados ricos em Cu (cerca de 96%p), também conhecidos por fase ϵ (BANAS; MAZURKIEWICZ, 2000). Esse mecanismo é especialmente útil para componentes fundidos que não podem ser tratados termomecanicamente para melhorar sua resistência mecânica. No entanto, embora já se saiba muito sobre o efeito do cobre nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis, pouco se sabe sobre o seu efeito no desempenho contra a corrosão localizada de ligas fundidas em meios contendo cloreto. Além disso, existem muitas controvérsias na literatura referentes à composição química do aço e condições experimentais (tais como pH, temperatura e concentração de cloreto).

Neste trabalho, dois AID fundidos segundo a norma ASTM A890 graus 1B e 3A (ASTM, 2000) foram investigados. O grau 1B contém 3,01%p Cu, enquanto o grau 3A não possui cobre em sua composição. Diferentes níveis de dureza foram produzidos por tratamento térmico de solubilização seguido de envelhecimento isotérmico a 450, 500, 550 e 600°C por períodos de tempo até 1 hora. O interesse nos estágios iniciais de envelhecimento é a possibilidade de realizar tratamentos térmicos capazes de endurecer o material, com efeitos prejudiciais mínimos na resistência à corrosão. O comportamento eletroquímico das ligas foi avaliado por meio das técnicas de polarização potenciodinâmica cíclica, temperatura crítica de pite, cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica e eletrodo de disco rotatório em diferentes meios agressivos. O efeito do envelhecimento nas propriedades das ligas investigadas foi analisado utilizando uma amostra na condição solubilizada como referência. A caracterização microestrutural foi realizada por meio de microscopia ótica, eletrônica de varredura e de transmissão. Por fim, o estudo das propriedades mecânicas foi feito por medidas de dureza.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Características e Aplicações dos aços inoxidáveis duplex (AID)

Os AID são caracterizados por uma microestrutura bifásica com fração volumétrica aproximadamente igual de ferrita (α), que possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), e austenita (γ) com estrutura cúbica de face centrada (CFC). É geralmente aceito que a combinação de forma balanceada dessas duas 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; KNOW, 2005). Entretanto, as interações entre os principais elementos de liga, principalmente cromo, molibdênio, níquel e nitrogênio são bastante complexas e a proporção desses elementos de liga também deve ser levada em consideração. Os elementos de liga 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. De forma que as propriedades de resistência à corrosão de ambas as fases (α e γ) são dependentes de sua composição química real.

A utilização desses materiais é crescente e destinada a 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 (KWAGUCHI *et al.*, 1997; BATAHGY; ZAGHLOUL, 2005; MARTINS, 2014). Especificamente, para o caso dos AID fundidos ASTM A 890/A 890M graus 1B e 3A, são usados na parte estrutural de plataformas *offshore* e constituem componentes fundidos em tubulações de água de resfriamento, corpo de válvulas reguladoras de fluxo, carcaças de bombas e cotovelos de reatores nucleares (LEE *et al.*, 1997; MARTINS, 2006; YAOA; WEIA; WANGB, 2012; MBURUA *et al.*, 2017). Muitos desses componentes são aplicados em situações críticas, tais como: elevadas pressões, altas rotações, altas temperaturas, altas concentrações de íons cloreto (Cl^-), íons sulfeto (HS^- , S^-), além de gases tais como H_2S , CO_2 e O_2 . 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.

Um importante parâmetro que caracteriza essa classe de aços é o índice equivalente de resistência ao pite (*PRE - Pitting Corrosion Equivalent*). O PRE dos AID se encontra entre 35 - 40. O cálculo do PRE intrínseco da liga é determinado por uma equação empírica e que pode tomar diversas formas. Porém, a equação abaixo (2.1) é a forma mais empregada.

$$PRE = \%Cr + 3,3 \times (\%Mo + 0,5 \times \%W) + 16 \times (\%N) \quad (2.1)$$

2.2 Metalurgia dos AID

Durante a solidificação, o AID primeiro se solidifica como ferrita e conforme a temperatura diminui, a austenita se desenvolve. Para o duplex fundido, uma estrutura de ilhas de austenita em uma matriz ferrítica pode ser observada. Para ligas forjadas, a microestrutura tem uma morfologia de ripas de austenita numa matriz ferrítica (WEN, 2001). Entretanto, além da austenita e da ferrita uma variedade de fases secundárias pode se formar nessas ligas.

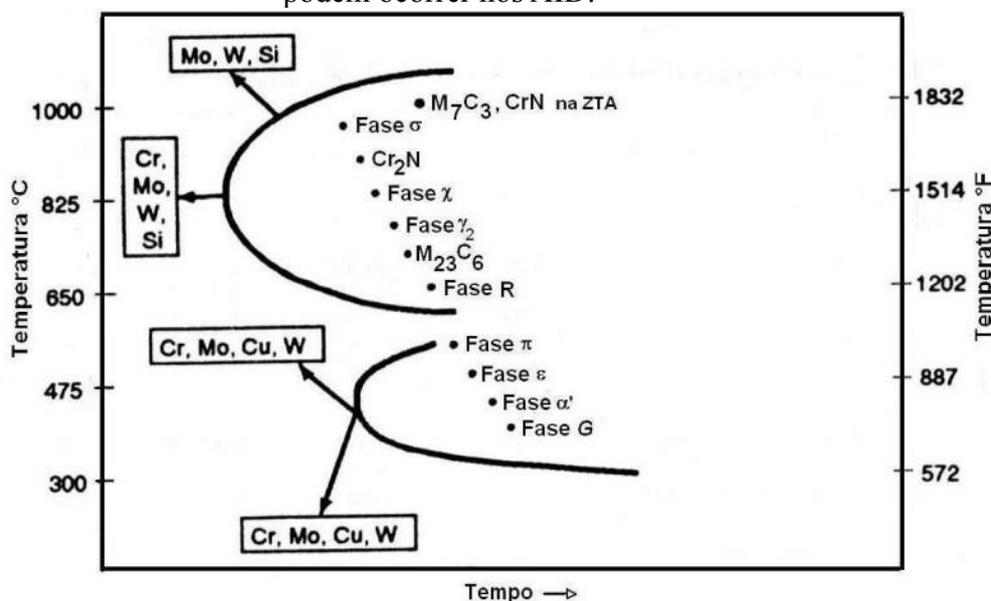
Por constituírem sistemas termodinamicamente metaestáveis no estado solubilizado, os AISD são passíveis de mudanças microestruturais quando submetidos à exposição à alta temperatura. Os tratamentos térmicos nesses aços conduzem a uma série de transformações metalúrgicas que ocorrem na ferrita ou nos 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, o que se deve principalmente ao menor parâmetro de rede da estrutura cristalina CCC.

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. Conforme a temperatura diminui, a solubilidade destes elementos diminui na ferrita, aumentando a probabilidade de precipitação destes compostos durante o tratamento térmico (GUNN, 2003).

Os diagramas temperatura-tempo-transformação (TTT), produzidos por tratamentos térmicos isotérmicos seguidos de solubilização, são frequentemente empregados para descrever a susceptibilidade dos diferentes graus de fragilização. Em geral, no intervalo de temperaturas entre 600°C e 1050°C a construção destes diagramas é baseada basicamente em observações por microscopia, ao passo que no intervalo entre 300°C e 600°C, a construção das curvas é frequentemente feita por medições de dureza (GUNN, 2003). A figura 1 mostra

as possíveis reações metalúrgicas que podem ocorrer na faixa de temperatura entre 300 e 1000°C. Pode ser observado que elementos como o Cr, Mo, Cu, W e Si tendem a acelerar a formação desses precipitados (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

Figura 1 – Diagrama TTT esquemático mostrando as possíveis precipitações que podem ocorrer nos AID.



Fonte: Adaptado de WEN, 2001.

O efeito dessas precipitações resulta em regiões adjacentes aos precipitados extremamente pobres nos principais elementos de liga, atingindo valores tão baixos que acabam sendo menores que o mínimo para garantir a passivação do material. Regiões com quantidades inferiores desses elementos 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 (OLSSON *et al.*, 2007; DENG *et al.*, 2009; CRISTINI *et al.*, 2010; CHANDRA *et al.*, 2010; ROVERE *et al.*, 2013).

A precipitação dessas fases é usualmente separada em duas regiões de temperatura, uma delas abaixo de 600°C e a outra em temperaturas entre 600 e 1050°C, conforme mostrado na figura 1. A tabela 1 resume as características cristalográficas e composição química dos principais dos tipos de precipitados em AID.

Tabela 1 - Principais características cristalográficas dos principais tipos de precipitados em AID.

Precipitado	Composição Química	Intervalo de formação (°C)	Estrutura	Localização preferencial
Carbonetos de Cromo	M_7C_3	950-1050	CFC	Interface δ/γ
	$M_{23}C_6$	600-950		
Sigma (σ)	Fe-Cr-Mo	600-1000	Tetragonal	Interface δ/γ
Nitreto de Cromo	Cr_2N	700-950	Cúbico	Intergranular na ferrita (δ)
	CrN			
Chi (χ)	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$	700-900	CCC	Interface δ/γ
Austenita secundária (γ_2)	Tipo I	650	CFC	Intergranular na ferrita (δ)
	Tipo II	>650		Interface δ/γ e δ
	Tipo II	700-900		Com σ
R ou Laves	Fe-Cr-Mo	550-650	Romboédrica	Interfaces δ/γ e δ
			Hexagonal	
Pi (π)	$Fe_7Mo_{13}N_4$	550-600	Cúbico	Intergranular na ferrita (δ)
Epsilon (ϵ)	Rica em Cobre	Não definida		Intergranular na ferrita (δ)
Alfa linha (α')	Rica em Cromo	270-550	CCC	Intergranular na ferrita (δ)
Fase G	$\geq 14\%$ Si	300-400		Interfaces α'/α''

Fonte: adaptado de MARTINS, 2006; PARDAL, 2009.

Do ponto de vista termodinâmico, essas fases podem precipitar sob condições específicas, tais como:

a) Carbonetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$: são formados entre 950 e 1050 °C nos contornos de grão δ/γ . No entanto, como sua formação leva 10 minutos, pode ser evitada por técnicas normais de resfriamento. Além disso, como as classes duplex modernas contêm menos que 0,02%p C, os carbonetos de maneira geral não têm um papel tão importante como já tiveram no passado (WEN, 2001; MARTINS, 2006; PARDAL, 2009).

b) Fase sigma (σ): é a fase prejudicial mais comumente formada e observada nos AID. A composição química típica da fase sigma é Fe-30Cr-4Ni e 4-7Mo. Elementos como Cr e Mo aumentam tanto a taxa de precipitação quanto a quantidade de fase sigma na microestrutura. A

fase σ tem efeitos prejudiciais nas propriedades mecânicas, ductilidade e tenacidade, além de ser prejudicial à resistência à corrosão de ligas inoxidáveis devido à sua composição química. Dependendo da composição química do material, a fase sigma pode ser formada numa ampla faixa de temperatura de 600 a 1000 °C (CHARLES, 1991; ADHE *et al.*, 1996).

c) Nitretos de Cromo (Cr_2N): Devido ao aumento do uso do nitrogênio como elemento de liga, a precipitação de nitretos do tipo Cr_2N na faixa de temperatura entre 700 e 900 °C aumenta significativamente e é vista principalmente em regiões com alto teor de ferrita. É provável que a formação de Cr_2N ocorra durante o resfriamento rápido a partir de uma alta temperatura de solubilização, o que resulta na supersaturação do nitrogênio na ferrita. Os efeitos desse precipitado nas propriedades mecânicas e químicas são muito similares àquelas da fase sigma, uma vez que ambas as fases coexistem frequentemente (WEN, 2001; GUNN, 2003; MARTINS, 2006).

d) Fase “Chi” (χ): é comumente encontrada em aços inoxidáveis duplex, mas geralmente está presente em quantidades muito menores que a fase sigma, no entanto é tão prejudicial quanto à fase sigma. Na verdade, por conter um teor de Cr similar à fase sigma e um teor de Mo significativamente maior, essa fase se torna mais prejudicial à resistência à corrosão por pites do que a fase sigma. Sua precipitação ocorre normalmente na faixa de temperaturas entre 700 e 900 °C e sua precipitação é mais rápida a 800 e 850 °C. No entanto, após longo tempo de envelhecimento, a fase χ pode se converter em fase sigma (NILSSON, 1992; 1993).

e) Austenita secundária (γ_2): também é formada como resultado da transformação da ferrita. A diferença significativa que existe entre os dois tipos de austenita é a composição química. Em geral, a austenita secundária pode precipitar em ferrita δ por uma reação eutetóide $\delta \rightleftharpoons \sigma + \gamma_2$ (700 ~ 900°C), caracterizando o tipo I, como precipitados de Widmannstätten (650 ~ 700°C) caracterizando o tipo II ou também através de um processo de cisalhamento martensítico (650°C) caracterizando o tipo III (NILSSON; KARLSSON; ANDERSSON, 1995; WEN, 2001).

f) Fase **R** ou **Laves**: precipita entre 550 e 800°C tanto intergranularmente como intragranularmente com uma composição aproximada de 30Fe-25Cr-35Mo-6Ni-4Si. É extremamente prejudicial à resistência à corrosão por pite, bem como à tenacidade ao impacto do material. Em temperaturas mais altas, a formação de R é rara e as partículas da fase R são convertidas em fase sigma após um tempo de envelhecimento relativamente curto (GUNN, 2003; MARTINS, 2006).

- g) Fase π : frequentemente reconhecida como um nitreto, tem uma composição química aproximada de 28Fe-35Cr-3Ni-34N. A temperatura aproximada de formação para essa fase é de 600°C. Semelhante a outros precipitados intermetálicos discutidos acima, a fase π também é prejudicial à tenacidade e à resistência à corrosão por pite (NILSSON, 1992).
- h) Fase α' : a precipitação dessa fase é observada em temperaturas na faixa de 270-550°C. Sua precipitação no entanto, é mais pronunciado a 475°C e caracteriza o fenômeno da fragilização a 475°C. Nessa faixa de temperatura ocorre a decomposição da fase ferrita em uma fase rica em cromo (alfa linha - α') e uma fase rica em ferro (α) (CORTIE; POLLAK, 1995; SILVA *et al.*, 2001; PARK; KNOW, 2005; 2006). O tempo de incubação para formação dessa fase é reduzido à medida que o teor de cromo presente no aço aumenta. Como resultado da formação dessa fase, ocorrem flutuações do teor de cromo no interior dos grãos de ferrita, afetando a resistência à corrosão do material. Sabe-se, ainda, que a formação de α' resulta na fragilização da ferrita, associada a um aumento da dureza (NILSSON, 1992, LIMA *et al.*, 2017). Assim, a dureza aumenta durante o processo de envelhecimento e a magnitude deste aumento depende da quantidade de cromo e de elementos intersticiais presentes (CORTIE; POLLAK, 1995).
- i) Fase G: assim como a α' , também precipita na faixa de temperatura entre 270-550°C. É definida como um silicieto e sua composição química depende da composição do aço e das condições de envelhecimento (IACOVIELLO; CASARI; GIANELLA, 2005). A formação da fase G depende de um tempo de incubação longo (7500-7000 horas), que deve corresponder ao tempo necessário para que seja atingida a composição crítica, atribuída à necessidade da presença de átomos de silício para a formação da referida fase e à baixa taxa de difusão deste elemento na matriz ferrítica (MATEO *et al.*, 1997).
- j) Precipitados ricos em Cu ou fase ϵ : são observados em aços inoxidáveis duplex ricos em cobre (NILSSON, 1992; RAVINDRANATH; MALHOTRA, 1994). A supersaturação da ferrita devido à diminuição da solubilidade em baixas temperaturas leva à precipitação de partículas extremamente finas de fase ϵ ricas em Cu. O efeito dos precipitados de Cu em relação à tenacidade e/ou resistência à corrosão não é bem definido. Tais partículas normalmente precipitam num estágio anterior à nucleação da austenita, promovendo um refinamento na microestrutura. A precipitação fina de partículas enriquecidas em Cu em AID aumentam o campo de extensão de endurecimento em baixas temperaturas de envelhecimento (GUNN, 2003).

2.3 Efeito do Cobre nos AID

É bem conhecido que a adição de cobre (Cu) ao aço inoxidável ferrítico, austenítico ou duplex melhora a resistência a corrosão generalizada em ambientes não oxidantes como ácido sulfúrico (LEMAY; SCHETKY, 1982; GUNN, 2003; PARDO *et al.*, 2007). Em algumas ligas duplex 25% Cr, adiciona-se 1,5%p de Cu para obter a resistência à corrosão ótima em 70% H₂SO₄ a 60°C, enquanto para HCl em alta temperatura, uma adição de 0,5%p de Cu diminui tanto a taxa de dissolução ativa quanto a de corrosão em fresta. Foi relatado em estudos anteriores que o mecanismo do efeito benéfico da adição de Cu nos aços inoxidáveis é baseado no ponto de vista das reações anódicas, é considerado que Cu dissolvido forma um depósito metálico e o Cu metálico enriquecido na superfície do aço suprime a dissolução anódica em ácido sulfúrico (KANNI; PADMANABHAN, 1998). A deposição de Cu no local da superfície corroída foi reconhecida tanto para aços inoxidáveis ferríticos como para austeníticos.

O cobre estabiliza a austenita (LEMAY; SCHETKY, 1982), tornando possível reduzir o teor de níquel na liga, o que acarreta uma economia significativa, já que o níquel é um elemento caro. Além disso, o cobre é um bom estabilizador contra a transformação martensítica em aços inoxidáveis austeníticos, dando origem a uma austenita mais estável e melhorando a conformabilidade da liga (GONZÁLES *et al.*, 2003).

Entretanto, ainda hoje existem algumas contradições sobre o efeito do Cu na resistência à corrosão de aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos e duplex em meios contendo cloreto. Hermas *et al.* (1995) explicaram que as adições de Cu diminuem a taxa de corrosão em aços inoxidáveis austeníticos e que a dissolução do aço em solução ácida diluída de cloreto resulta do acúmulo de Cu metálico na superfície e a formação de um sal insolúvel de cloreto cuproso (CuCl) que protege o filme de óxido contra a corrosão quando o aço foi exposto à solução contendo Cl⁻ por um longo período de tempo. No entanto, Ujiri *et al.* (2001) estudaram o efeito do Cu na resistência à corrosão de aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos contendo de 0 a 0,5%p de Cu em meios contendo cloreto e relataram que o efeito protetor do cobre metálico depositado na superfície ativa em solução ácida de cloreto é menos efetivo, uma vez que a presença de íons Cl⁻ diminui a estabilidade dos depósitos de Cu, que se dissolvem como CuCl₂ em soluções de baixo pH e alta concentração de cloreto. Foi observado também que a adição de Cu tem um efeito benéfico maior nos aços inoxidáveis ferríticos do que nos austeníticos porque o potencial de corrosão dos aços inoxidáveis

ferríticos é mais ativo do que dos aços inoxidáveis austeníticos, facilitando a deposição do Cu e o cobre depositado cobre a superfície anódica de forma muito mais uniforme.

Pardo *et al.* (2007) estudaram a influência de Cu e Sn na resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis AISI 304 (teor de Cu variando de 0,5 a 3,1%p) e 316 (teor de Cu variando de 0,5 a 2,479%p) em meio contendo cloreto. O comportamento da corrosão foi avaliado por polarização cíclica, medidas potencioestáticas de temperatura crítica de pite (*Critical pitting temperature-CPT*) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em 3,5% de NaCl. A resistência à corrosão também foi estudada em FeCl₃ sob o padrão ASTM G-48. De acordo com os resultados de curvas de polarização, o potencial de pite foi reduzido, entretanto a capacidade de repassivação foi favorecida pela a adição de Cu. Os ensaios de EIS mostraram um alto valor de resistência à transferência de carga (*R_{ct}*) o que significa que resistência à corrosão por pite não foi alterada pela adição de Cu, além disso o maior teor de Cu aumentou a resistência à corrosão de ambos os aços após 6 dias de imersão, mostrando uma baixa tendência à propagação do pite. Já os valores de CPT caíram com o aumento da concentração de Cu, em ambos os aços. A adição de cobre diminui a taxa de corrosão de ambos os aços após 72 horas de imersão em FeCl₃. Estudos por MEV, mapeamento de raios X e análise EDS mostraram produtos de corrosão ricos em Cu, Cl e O que reduzem a extensão dos danos por corrosão Dessa forma, os autores concluíram que o Cu favorece a nucleação do pit mas inibe o seu crescimento e propagação.

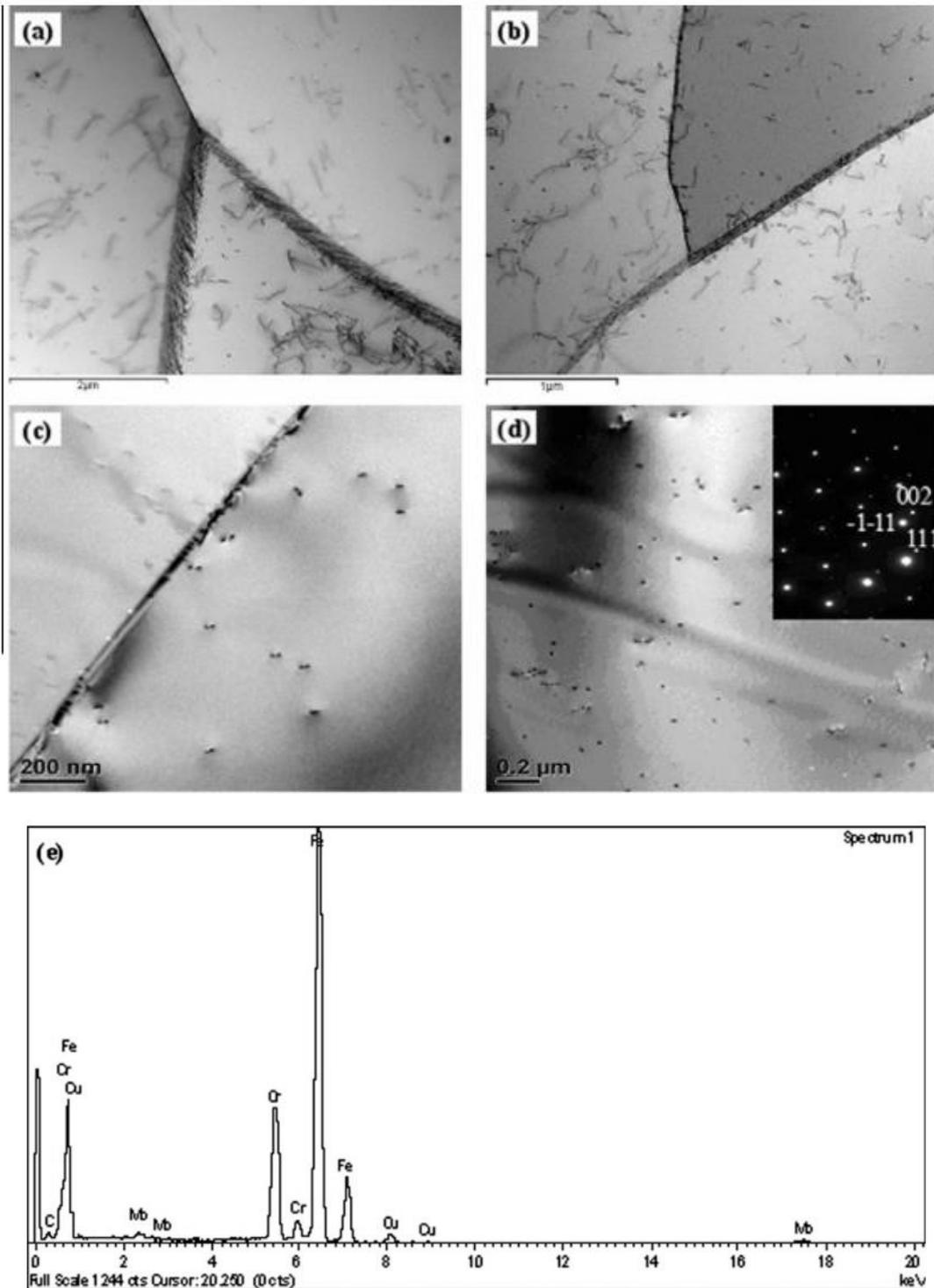
A solubilidade do Cu na austenita é relativamente alta (~4%p). O Cu aumenta a energia de falha de empilhamento da austenita e essa grandeza é muito importante porque determina a susceptibilidade à fratura intercrystalina durante corrosão sob tensão (BANAS; MAZURKIEWICZ, 2000). A presença de alto teor de Cu no aço fundido austenítico promove a precipitação de carbonetos M₂₃C₆ no espaço interdendrítico (MAZURKIEWICZ; MAZURKIEWICZ, 1992), os quais reduzem o teor de Cr e Mo no contorno carboneto/austenita. Já a solubilidade do Cu na ferrita é baixa (~0,2%p). Dependendo do teor de Cu e do tratamento térmico, a precipitação da fase ϵ pode ocorrer. Os pequenos grãos dessa fase (< 300 Å) contém até 96%p de Cu. A presença dessa fase na ferrita aumenta a dureza dos aços ferríticos. Além disso, os precipitados dessa fase podem influenciar a estabilidade do filme passivo e portanto a susceptibilidade da ferrita à corrosão por pite.

Banas *et al.* 2000 estudaram o efeito do Cu em ligas ferríticas e duplex. Nas ligas ferríticas Fe-18Cr, foi observado a ocorrência de carbonetos M₂₃C₆ após a solubilização

mesmo com o teor de carbono baixo nas ligas. O envelhecimento a 500 e 600°C levou à distribuição regular de carbonetos em toda a área do grão da ferrita. Para a liga com maior teor de Cu (1,58%p) foi observado a precipitação da fase ϵ . O aumento da concentração de Cu diminuiu a densidade de corrente na área do pico e estimulou a transição ativo-passivo das ligas investigadas. Segundo os autores, esse efeito está ligado à presença de inclusões catódicas da fase ϵ dispersa na matriz ferrítica, estimulando a polarização anódica da ferrita, melhorando a passivação. Nas ligas duplex estudadas, foi observada a presença de $M_{23}C_6$ nos contornos de grão e na austenita. Tanto a liga fundida como solubilizada não apresentaram fase ϵ apesar da concentração de cobre (1,34 e 3,35%p respectivamente), que excede a solubilidade deste elemento na ferrita. A ausência da fase ϵ foi relacionada com a alta solubilidade do cobre na fase da austenita e à presença do níquel nas ligas que também pode impedir a precipitação da fase ϵ . As curvas de polarização para as amostras solubilizadas não mostraram susceptibilidade a corrosão por pite. Com o envelhecimento a 500 e 600°C por 5 horas, os precipitados coerente da fase ϵ foram observados na fase ferrita. A quantidade de inclusões de fase ϵ e a microdureza da liga aumentaram com o aumento da temperatura de envelhecimento. As curvas de polarização mostraram que a presença da fase ϵ na ferrita diminuiu a resistência à corrosão por pite das ligas.

Shu *et al.* (2012) estudaram a influência das adições de Cu e Mo na resistência à corrosão de aços inoxidáveis ferríticos em meio contendo cloreto. As amostras foram envelhecidas a 600 °C por 6 horas. De acordo com os resultados, a adição de 0,5% de Cu foi suficiente para a precipitação de fase ϵ nos grãos de ferrita e nos contornos de grão (Figura 2). As análises de espectro de descarga de incandescência (*Glow Discharge Spectrum* - GDS) mostraram que o enriquecimento de Cr na superfície diminuiu com a adição de 0,5%p Cu, além disso observaram um enriquecimento de Cu na superfície das amostras envelhecidas. Os resultados dos testes eletroquímicos mostraram uma redução no potencial de pite nas curvas de polarização e uma diminuição na temperatura crítica de pite nos ensaios de CPT, principalmente para as amostras envelhecidas. Com isso, os autores concluíram que a adição de Cu levou a precipitação da fase ϵ , e as pequenas partículas dessa fase dispersas na matriz ferrítica diminuíram a resistência à corrosão por pite.

Figura 2 – Microscopia eletrônica de transmissão do aço inoxidável ferrítico (a) características de contorno de grão de aço F1 0%pCu, (b) características de contorno de grão de aço F2 0,5%pCu solubilizado, (c) características de contorno de grão de aço F2 envelhecido a 600 °C por 6h, (d) micrografia dos precipitado da fase ϵ no aço F2-1 e o padrão de difração de elétrons correspondente (eixo da zona [111] ϵ -Cu), (e) EDX correspondente dos precipitados de ϵ -Cu.



Fonte: (SHU *et al.*, 2012)

2.4 Corrosão em condições críticas

Com a descoberta de fontes de petróleo e gás provenientes de águas ultra profundas, há exigências cada vez maiores para o desenvolvimento tecnológico de materiais, vinculadas à questões estratégicas de empresas produtoras de petróleo e gás. A corrosão, em ambiente marinho de águas profundas e ultraprofundas, ocorrem em condições muito específicas e é caracterizada, principalmente, pela ausência de O_2 , íons sulfeto (HS^- , S^-), presença de gases como CO_2 e H_2S , microorganismos e grande quantidade de íons cloreto (Cl^-) dissolvidos na água (MARIANO *et al.*, 2006). Dessa forma, se faz necessário, cada vez mais, estudar alternativas para diminuir o custo de manutenção com a corrosão em ambiente tão agressivo.

Um dos grandes desafios na produção de hidrocarbonetos é a seleção do material que melhor se enquadre no aspecto custo/benefício. As ligas a base de ferro não são aceitáveis para uso nestes ambientes muito severos devido à alta taxa de corrosão e/ou corrosão sob tensão (CST). Como alternativa aos aços de baixa liga, os aços inoxidáveis duplex, os aços inoxidáveis com alto teor de níquel e as ligas à base de níquel estão sendo avaliados quanto à sua resistência à corrosão em diversas condições severas (MUKAI *et al.*, 1983). Dentre estes materiais, os aços inoxidáveis duplex são caracterizados como mais resistentes do que as baixas ligas de ferro e são mais baratos que as ligas com alto teor de níquel.

Os aços inoxidáveis duplex foram originalmente desenvolvidos para indústrias químicas (GUNN, 2003), portanto, há informações limitadas disponíveis a respeito da resistência à corrosão dessas ligas em ambientes com alta concentração de cloreto, íons sulfeto (HS^- , S^-) e gases como H_2S , CO_2 e O_2 . Uma maior investigação sobre os limites para utilização de aços duplex em meios contendo cloretos, CO_2 e sulfetos pode ser muito importante, visto que a indústria do petróleo encontra-se em pleno crescimento no Brasil e com ela cresce também a demanda por materiais cada vez mais resistentes a ambientes agressivos e condições severas de temperatura e pressão.

2.4.1 Influência do gás carbônico CO_2

A corrosão por CO_2 também conhecida por corrosão doce é frequentemente encontrada na indústria de petróleo e gás (KINSELLA; TAN; BAILEY, 1998) e ocorre em todos os estágios de produção, desde a prospecção até as instalações de processamento (DURNIE *et al.*, 2002; MORA-MENDOZA; TURGOOSE, 2002). Esse tipo de corrosão

resulta da saturação da água contendo cloreto com CO_2 , associado com a produção de petróleo/gás. As principais formas de corrosão doce são uniforme e localizada (por pitting). Em geral, a taxa de corrosão uniforme causada pela presença do CO_2 , aumenta com o aumento da pressão parcial do CO_2 , velocidade da solução, ou com a presença de ácido acético (de WAARD; MILLIAMS, 1975; de WAARD; MILLIAMS, 1991; NESIC, POSTLETHWAITE, OLSEN, 1996; ZHANG; CHENG, 2009; EZUBER, 2009). O aumento do pH da solução usualmente leva a uma considerável diminuição na taxa de corrosão (de WAARD; MILLIAMS, 1975; de WAARD; MILLIAMS, 1991; MISHRA *et al.*, 1997).

O gás carbônico em si não é considerado um agente corrosivo para os metais, entretanto, sua presença em meio aquoso promove a ionização e a formação do ácido carbônico, que diminui o pH do meio. A corrosividade do ácido carbônico pode ser superior a qualquer outro ácido completamente dissociado em um mesmo pH (de WAARD; MILLIAMS, 1975). A reação química que simboliza esse fenômeno é expressa por:



O ácido carbônico é então dissociado em duas etapas



Quando as concentrações dos íons de Fe^{2+} e CO_3^{2-} excedem o limite de solubilidade, eles então se combinam para formar um filme por meio da formação do carbonato de ferro (FeCO_3) na superfície dos aços (Equação 2.5) (FARELAS *et al.*, 2010; HATAMI *et al.*, 2016).



O produto de corrosão FeCO_3 formado sobre a superfície do aço poderá formar uma camada protetora ou não dependendo das condições do meio e sua formação sofre influência da composição do aço, do fluxo e das condições ambientais, como pH, temperatura, pressão, composição do eletrólito, existência de inibidores, dentre outros (KINSELA; TAN; BAILEY, 1998; MORA-MENDOZA; TURGOOSE, 2002). Na presença de O_2 esse filme tende a ser instável e facilmente transformado em óxido de ferro (LOPEZ; PEREZ; SIMISON, 2003; LOPEZ *et al.*, 2003).

2.4.2 Influência do sulfeto de hidrogênio H₂S

A corrosão do metal devido a interação com sulfeto de hidrogênio (H₂S) dissolvido em água é chamada de corrosão azeda. A presença do H₂S pode aumentar a taxa de corrosão e produzir um ambiente mais corrosivo do que ocorreria por qualquer uma das espécies separadamente. As principais formas de corrosão azeda são uniforme, localizada (por pitting), fadiga e sob tensão. O sulfeto de hidrogênio é um gás tóxico e incolor que é frequentemente reconhecido pelo seu odor característico de ovo podre. É um componente comum de vários produtos de petróleo e pode estar presente em todas as correntes de processo da refinaria, desde gases até asfaltos. Sob condições normais de temperatura e pressão se apresenta sob a forma gasosa. Em gases e hidrocarbonetos destilados ele é normalmente removido por processos de destilação e *stripping* (técnica baseada no borbulhamento de gás) ou por métodos de adoçamento tais como a lavagem cáustica. Entretanto, quando perturbações ocorrem na unidade, o sulfeto de hidrogênio poderá contaminar novamente esses produtos (SOUZA, 2012).

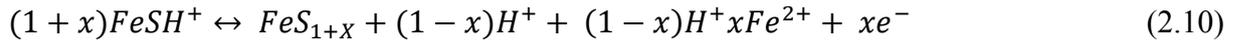
A corrosão por H₂S tem sido considerada fortemente dependente da concentração de íons cloreto, embora a presença de outros agentes corrosivos na sua velocidade de degradação é desconhecida (KERMANI; MARTIN; ESAKLUL, 2006). A reação de corrosão frequentemente leva a formação de películas de sulfeto de ferro (FeS) com diferentes estruturas cristalinas. Sobre certas condições, a película formada pode ser altamente protetora. No entanto, esse filme é catódico para o aço e fornece uma força de condução catódica, resultando na ativação da reação de dissolução anódica e facilitando o processo de corrosão localizada. Sua quebra (sob condições de fluxo turbulento) ou a presença de poros e falhas no filme pode levar a uma severa corrosão localizada de maneira similar a quebra de FeCO₃ no caso da corrosão por CO₂ (KERMANI; MORSHED, 2003). A composição do filme de FeS depende da pressão parcial do H₂S e se torna mais aderente em condições de alta taxa de corrosão e alta pressão parcial de H₂S.

Como os processos de corrosão envolvem reações eletroquímicas, é importante observar como o sulfeto de hidrogênio participa da reação provocando a corrosão. Ma *et al.* (2000) propuseram que o processo corrosivo ocorre como segue as reações abaixo:





De acordo com Shoesmith *et al.* (1980) as espécies $FeSH^+$ são incorporadas em um filme de sulfeto com camadas de $FeS_{(1-x)}$ ou $FeS_{(1+x)}$, se o pH da solução estiver entre 3,0 e 5,5 levando a um fino filme sobre a superfície, conforme as reações:



Em valores de pH abaixo de 2,0, a espécie descrita na equação (2.8) é hidrolisada para produzir Fe^{2+} dissolvido, na reação (2.11) (MA *et al.*, 2000; ZIMER *et al.*, 2011):



A espécie $FeS_{(1-x)}$ em baixas concentrações, por exemplo $\leq 0,04 \text{ mmol L}^{-1}$, inicialmente pode acelerar a corrosão ao invés de inibi-la. No entanto, para maiores tempos de exposição, $FeS_{(1-x)}$ é convertida em FeS_2 , $FeS_{(1+x)}$, ou FeS , os quais podem inibir o processo corrosivo.

Muitos trabalhos foram relatados na literatura sobre a resistência à corrosão de aços na presença de (H_2S) (CHOUDHARY; MACDONALD; ALFANTAZI, 2015; SCHVARTZMAN *et al.*, 2018). Lei *et al.* (2018) realizaram um estudo sobre o comportamento corrosivo do aço inoxidável supermatensítico (AISM) em solução de 0,6 mol/L NaCl + H_2S saturado, mostrando a influência do H_2S na passividade e o efeito deletério do hidrogênio durante a exposição ao H_2S , que reduziu a resistência à corrosão da liga. A camada de corrosão ficou mais espessa com o aumento do tempo de imersão, porém mostrou uma estrutura defeituosa. Segundo Kong *et al.* (2017), os tipos de filme formado dependem da concentração de sulfeto e cloreto da solução. A espessura da película passiva aumentou com a diminuição da concentração de sulfeto e foi mais compacta em concentrações mais baixas de sulfeto.

Os testes de corrosão para investigar a resistência a gases ácidos dos materiais têm sido realizados em soluções de salmoura saturada com H_2S , como sugerido pela Norma NACE TM-177 (NACE, 1997). No entanto, como mencionado acima, o H_2S é uma substância tóxica, inflamável e corrosiva, de forma que os testes exigem equipamentos e dispositivos de confinamento muito caros para garantir a segurança (ZANOTTO *et al.*, 2014). Tsujikawa *et al.* (1993) propuseram pela primeira vez o uso eficaz de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) em

soluções ácidas como substituto do H₂S. Esta abordagem tem sido usada em vários estudos (CHOUDHARY; MACDONALD; ALFANTAZI, 2015; ZANOTTO *et al.*, 2014; TSUJIKAWA *et al.*, 1993). De acordo com a literatura, o íon tiosulfato sozinho não tem nenhum efeito deletério sobre a corrosão localizada dos aços inoxidáveis porque não inicia a quebra do filme passivo. De acordo com Tsujikawa *et al.* (1993), os produtos de corrosão formados em solução contendo íons tiosulfato consistiam nos mesmos produtos formados em solução contendo H₂S. Assim, a reação de geração de H₂S ocorre na superfície do metal e seu efeito catalítico é considerado altamente eficaz para promover a corrosão do aço, mesmo na presença de concentrações muito baixas de tiosulfato.

Schvartzman *et al.* (2018) também estudaram a viabilidade da substituição do H₂S por tiosulfato pela avaliação da susceptibilidade à corrosão por pite do aço inoxidável supermartensítico em ambientes ácidos. O comportamento eletroquímico do AISM na solução C da NACE TM0177-2016 contendo diferentes concentrações de H₂S ou íons tiosulfato em 10⁻³ mol/L foi realizado por meio de polarização cíclica (CPP). As CPP de AIS nos meios contendo 3% de H₂S / Ar (2,96 kPa) e 10⁻³ M de tiosulfato (OCP 300 s) foram semelhantes, os valores de potencial de pite encontrados foram próximos e a morfologia dos pites mostrou várias pequenas cavidades na superfície do aço, sugerindo a viabilidade do uso de salmouras contendo tiosulfato para simular as soluções de H₂S

2.5 Propriedades semicondutoras dos filmes passivos e relação Mott Schottky

A passividade dos aços inoxidáveis é usualmente atribuída a formação na superfície do metal de um filme de óxido que geralmente possui características semicondutoras (SIMÕES *et al.*, 1990; SUNSERI *et al.*, 1990). 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, espinelos, 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 (Cr₂O₃) em contato com o substrato metálico, e uma região externa de óxidos (Fe₂O₃) e hidróxidos de ferro na interface filme/eletrólito (HAKIKI *et al.*, 1995; 1998; FERREIRA *et al.*, 2002;). 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).

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).

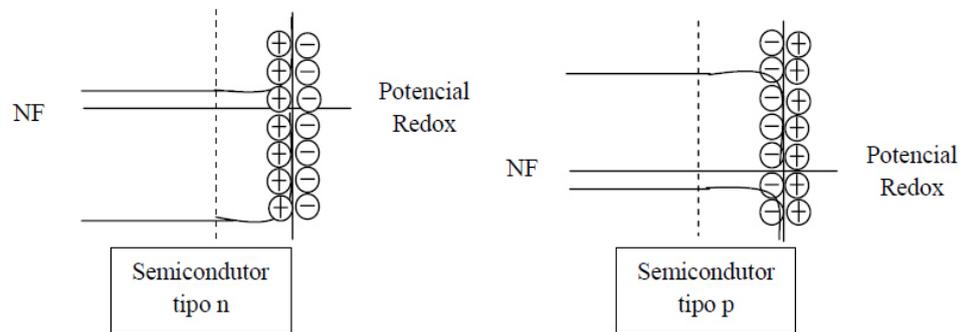
Nas últimas décadas, o aumento de pesquisas das propriedades semicondutoras dos filmes passivos tem dado uma importante contribuição para o entendimento do comportamento à corrosão de metais e ligas (HAKIKI *et al.*, 1995; 1998; BOJINOV *et al.*, 2000; CARMEZIN *et al.*, 2002). Essas propriedades podem 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.

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.

A transferência de carga entre um eletrodo semicondutor e um eletrólito ocorre quando há um intervalo de energia entre o Nível de Fermi do primeiro e o potencial redox do segundo. 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 eletrólito gerando uma carga positiva na região de carga espacial ocasionando uma curvatura nos níveis de energia. Inversamente para um semiconductor do tipo *p*, quando o Nível de Fermi é inferior ao potencial redox, há, portanto, uma transferência de elétrons do eletrólito 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 3 ilustra o comportamento dos semicondutores na interface.

Figura 3 - Semicondutores do tipo *n* e *p* na interface eletrodo/eletrólito.



Fonte: Adaptado de BOTT, 1998.

Além disso, a variação do potencial aplicado altera o nível de Fermi e os níveis de energia no interior do eletrodo semiconductor, 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 e novamente dá origem a regiões de depleção e acumulação. No potencial de banda plana (E_{fb}), no entanto, o nível de Fermi está em equilíbrio com o potencial redox da solução e não há transferência líquida de carga. 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 semiconductor do tipo *n* e em potenciais negativos a partir do potencial de banda plana para um semiconductor do tipo *p*;

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

Dessa forma, a capacidade de transferência de carga de eletrodos semicondutores e, portanto, a resistência à corrosão de filmes passivos de óxidos, dependem da existência de uma camada de depleção ou de acumulação. Se houver uma camada de acumulação, o semicondutor se comporta como uma superfície nua, enquanto que no modo depleção, haverá poucos portadores de carga disponíveis para transferência de carga, minimizando assim, a taxa de reação de transferência de elétrons (OGUZIE *et al.*, 2010).

Um método que envolve medidas de capacitância como uma função do potencial se baseia na relação de Mott - Schottky. A importância da abordagem Mott - Schottky 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 aceptoras, no caso do tipo *p*).

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

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{CE}} + \frac{1}{C_{DCE}} \quad (2.12)$$

Onde *C* é a capacitância total, e *C_{CE}* e *C_{DCE}* são as capacitâncias da região de carga espacial e da dupla camada de Helmholtz, respectivamente. Expressando sob a forma do modelo de Mott - Schottky, a relação se torna:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{CE}^2} + \frac{1}{C_{DCE}^2} + \frac{2}{C_{CE}C_{DCE}} \quad (2.13)$$

No caso de semicondutores clássicos (Si, Ge, etc.) caracterizados por densidade de dopagem em torno de 10^{16} cm^{-3} , a capacitância 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 (2.12) podem ser negligenciados. Assim, a capacitância da interface filme/eletrólito é devida fundamentalmente à capacitância da região de carga espacial. Dessa forma temos:

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

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r q N_D} \left(E_{bp} - E + \frac{kT}{e} \right) \quad (2.14)$$

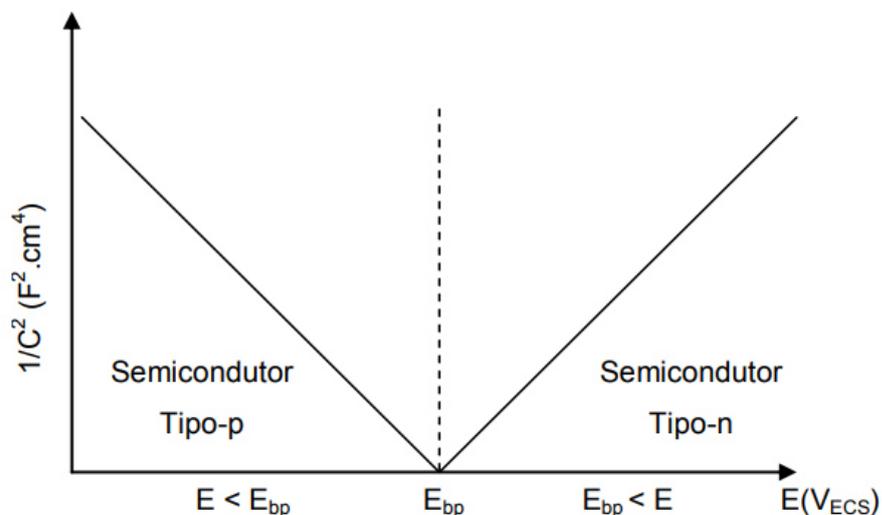
(b) para semicondutores do tipo - *p*:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r q N_A} \left(E_{bp} - E + \frac{kT}{e} \right) \quad (2.15)$$

Onde ε_r é a constante dielétrica do filme passivo, assumindo o valor 15,6 em aços inoxidáveis (FENG *et al.*, 2012; SIMÕES *et al.*, 1990); ε_0 , a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-14}$ F cm⁻¹); q , a carga elementar ($\pm 1,6 \times 10^{-19}$ C); E_{bp} , o potencial de banda plana; k , a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹); T, a temperatura absoluta (298 K); E, o potencial aplicado em volts e N_D e N_A são a densidade de transportadores, doadores e aceptores, respectivamente.

Nos resultados do método de Mott-Schottky, o inverso da capacitância ao quadrado ($1/C^2$) versus potencial (E) é representado por uma reta, cuja inclinação caracteriza o comportamento de um semiconductor tipo *n* ou tipo *p* (TERADA, 2008; HAKIKI *et al.*, 1995; GE; ZHOU; WU, 2003). A figura 4 mostra um diagrama esquemático dos gráficos obtidos pelo método. Esses gráficos são obtidos através de medidas de impedância numa frequência predefinida, para a determinação dos valores de capacitância.

Figura 4 – Gráfico esquemático da resposta da capacitância de um óxido duplex em função do potencial, obtidos pelo método de Mott-Schottky.



Fonte: Adaptado de TERADA, 2008.

Hakiki e col. (1995) estudaram a estrutura eletrônica de filmes passivos formados em aços inoxidáveis 304 e ligas Fe-Cr ($0 \leq \text{Cr} \leq 30\%$) em solução tampão de borato usando a abordagem Mott-Shottky. Os resultados obtidos mostraram que os filmes se comportam como semicondutores do tipo n e tipo 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; LILLERUD *et al.*, 1980; YOUNG *et al.*, 1987).

Um outro estudo feito por meio de medidas de capacitância e análise Mott-Shottky do filme passivo formado sobre o cromo na faixa de potencial passivo em 0,5 M H₂SO₄ 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 *et al.*, 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 (Fe₂O₃) 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 e *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 γ -Fe₂O₃ do filme. A região interna de Fe₃O₄ próxima ao substrato de ferro se presume ser um condutor quase metálico (HAKIKI *et al.*, 1995).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

Investigação da susceptibilidade à corrosão, caracterização microestrutural, eletrônica e mecânica dos aços inoxidáveis duplex ASTM A 890/A 890M graus 1B e 3A submetidos a tratamentos isotérmicos.

3.2 Objetivos específicos

- Investigar o efeito do tratamento isotérmico na faixa de temperatura entre 450 a 600°C e do efeito da adição do cobre nas propriedades de resistência à corrosão e mecânicas das ligas estudadas.
- Caracterizar a microestrutura do material por microscopia ótica, eletrônica de varredura e de transmissão;
- Analisar a dureza e microdureza dos materiais.
- Determinar a energia de ativação para a precipitação de partículas ricas em cobre.
- Investigar a resistência a corrosão das ligas em diferentes meios agressivos na presença de íons cloreto, ácido sulfúrico e gases como CO₂ e H₂S.
- Realizar um estudo da passividade e resistência à corrosão por pites dos aços em estudo por meio da técnica de polarização potenciodinâmica cíclica.
- Descrever o comportamento do sistema metal/filme/solução e suas transformações 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 região de passividade observada nas curvas de polarização, através de medidas de capacitância 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 (cerca de 400 mV vs Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) por meio de medidas cronoamperométricas.
- Determinar as temperaturas críticas de pite dos materiais nas diferentes condições de tratamento térmico.
- Avaliar como o transporte de massa influencia no comportamento eletroquímico dos AID de estudo por meio de medidas de EIS utilizando o eletrodo de disco rotatório.

4 MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Os aços inoxidáveis duplex fundidos ASTM A 890 graus 1B e 3A foram fornecidos pela empresa *Sulzer*. Na Tabela 2 é apresentada a composição química dos materiais fornecida pelo fabricante, a qual foi confirmada pela técnica de espectroscopia de emissão ótica, com exceção do teor de N, o qual foi determinado por diferença de termo condutividade no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais localizado na Universidade Federal de São Carlos - UFSCar.

Tabela 2 - Composição química dos AID 1B e 3A estudados (%p).

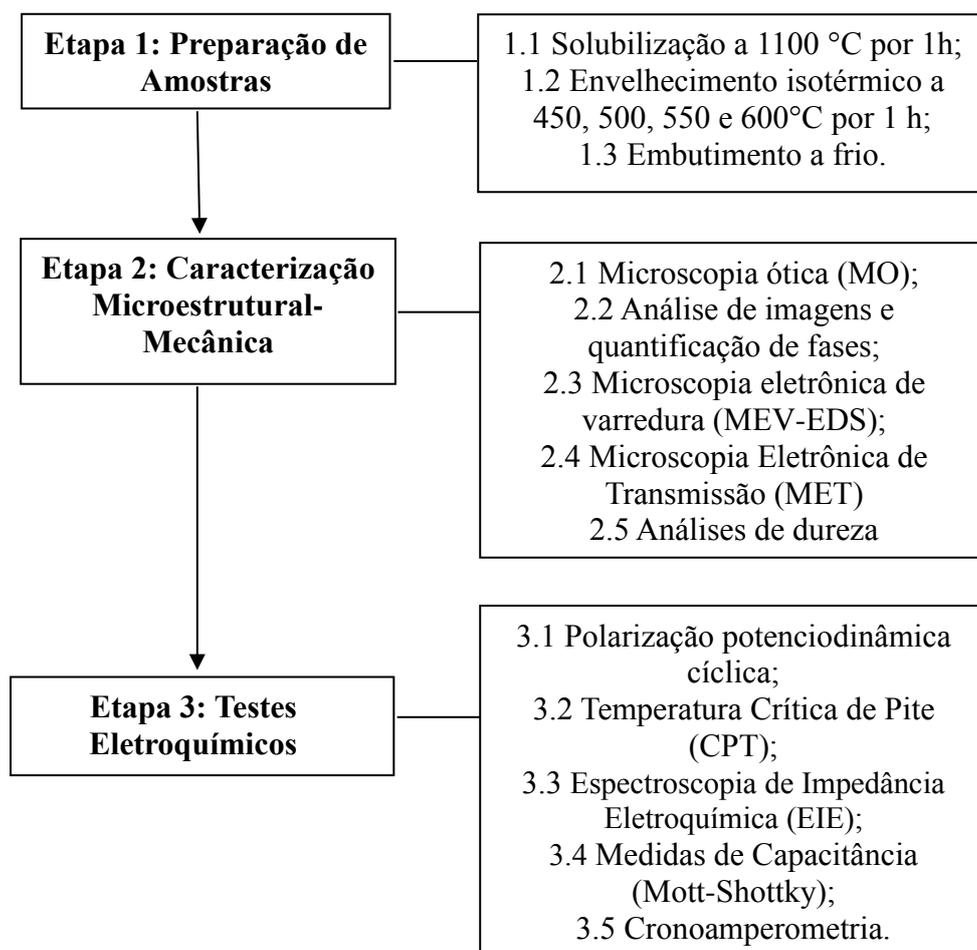
	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Cu	N	Fe
1B	0,043	25,64	4,51	0,68	0,80	2,01	3,01	0,21	Bal.
3A	0,025	24,59	5,61	0,78	0,91	2,02	-	0,17	Bal.

Fonte: própria da autora, 2019.

4.2 Metodologia

O fluxograma apresentado na Figura 5, ilustra a metodologia adotada nesse trabalho. A seguir, cada etapa é detalhada nos tópicos correspondentes.

Figura 5 - Fluxograma do método experimental.



Fonte: própria da autora, 2019.

4.3 Tratamentos térmicos

Ambas as ligas foram recebidas na forma de pequenos tarugos, os quais foram cortados com disco abrasivo. Após o corte, as peças passaram inicialmente por um tratamento térmico de solubilização a 1100°C por 1 hora em um forno mufla, 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 nas temperatura 450, 500, 550 e 600°C por um período de tempo de 1 hora seguido de resfriamento em água. Uma amostra na condição solubilizada foi utilizada como referência. Finalmente as amostras foram embutidas em resina de cura a frio e um fio de cobre foi utilizado para estabelecer o contato elétrico.

O tratamento térmico nessa faixa de temperatura foi feito para produzir diferentes

níveis de dureza por meio da formação de precipitados. O interesse nos estágios iniciais de endurecimento por envelhecimento é a possibilidade de realizar tratamentos térmicos capazes de endurecer o material, com efeitos prejudiciais mínimos na resistência à corrosão.

4.4 Caracterização Microestrutural

Para a caracterização por microscopia ótica e eletrônica de varredura, os corpos de prova metalográficos foram lixados em uma politriz com lixas de granulometrias: 220, 320, 400, 600, 1200, 2000. Em seguida, foram polidas com pasta diamantada de diâmetros: 6 μm , 3 μm , 1 μm . 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 800 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 modelo DMI 3000 M. As investigações por microscopia de transmissão foram realizadas usando um microscópio eletrônico de transmissão Philips CM20 operando a 200 kV. As folhas finas foram preparadas por eletropolimento de jato duplo em solução química de 10% de ácido perclórico e 90% de etanol a 20,5 V e 15°C. É importante ressaltar que as análises de MET foram realizadas no departamento de engenharia de materiais, caracterização, processamento e reciclagem na Universidade Livre de Bruxelas.

4.5 Caracterização Mecânica

Os valores de dureza foram obtidos para as amostras solubilizadas e tratadas em todas as condições investigadas. Os ensaios de dureza foram realizados com um microdurômetro modelo HPO 250 do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense (UFF) pelo método Vickers, com carga de 10kgf e tempo de duração do ensaio de 25 segundos. Foram realizadas cerca de 10 medidas de dureza para cada condição.

Adicionalmente, para avaliar o comportamento das fases ferrita e austenita frente às transformações de fase na faixa de temperatura estudada, foram realizadas medições de microdureza Vickers utilizando um microdurômetro que faz parte do Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem da Universidade Federal do Ceará. As amostras foram preparadas

metalograficamente 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.

4.6 Eletrólitos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em 6 eletrólitos diferentes:

- i. 0,6 mol/L NaCl
- ii. 0,3 mol/L H₂SO₄
- iii. 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄
- iv. 0,6 mol/L NaCl + tiosulfato de sódio (10⁻³ mol/L)
- v. 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.)
- vi. 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) + tiosulfato de sódio (10⁻³ mol/L)

A escolha dos três primeiros meios (i, ii e iii) baseou-se no fato de que na literatura é bem conhecido que a adição de cobre (Cu) ao aço inoxidável duplex melhora a resistência a corrosão generalizada em ácido sulfúrico. No entanto, existem muitas controvérsias sobre o seu efeito em meios contendo cloreto.

A escolha dos três últimos meios, a saber iv, v e vi, baseou-se na investigação da utilização de aços inoxidáveis fundidos em condições críticas contendo cloreto e gases dissolvidos como CO₂ e H₂S. Sabe-se que o H₂S é um gás tóxico, por este motivo, utilizou tiosulfato de sódio (10⁻³ mol/L), primeiramente proposto nos estudos de Tsujikawa *al.* (1993), como uma alternativa às soluções NACE (TM0177-96) que requerem o borbulhamento direto do gás H₂S na solução. Para 10⁻³ mol/L de tiosulfato, a concentração aproximada de H₂S gerado é de 5.10⁻⁴ mol/L, mantendo-se esse teor aproximadamente constante pelo período de 24 horas.

Para as medidas realizadas em 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.), o tempo necessário para o procedimento de desaeração e saturação com CO₂ foram obtidos a partir de medidas de pH preliminares utilizando um volume de 80 mL de uma solução de 0,6 mol/L NaCl. Antes das medidas eletroquímicas, a solução de 0,6 mol/L NaCl foi desaerada com gás nitrogênio N₂

(alta pureza > 99,998 %) por 20 minutos. Em seguida, diminuiu-se a vazão desse gás e elevou-se o capilar para que ficasse sobre a solução, mas ainda dentro da célula para evitar a contaminação por O₂ do ar. O borbulhamento de dióxido de carbono CO₂ (pureza > 99,8 %) foi realizado em seguida por 15 minutos até a estabilização do pH em torno de 3,7 (± 0,1), garantindo a saturação da solução. A vazão do CO₂ foi então diminuída com o capilar ainda dentro da solução para que a condição de saturação fosse mantida.

Para as medidas realizadas em 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) + tiosulfato de sódio (10⁻³ mol/L) o procedimento semelhante ao anterior foi realizado, sendo que foi adicionado uma massa de 0,0198 g de tiosulfato de sódio ao volume de 80 mL de solução.

4.7 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos realizados foram: polarização potenciodinâmica cíclica, temperatura crítica de pite (CPT), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), cronoamperometria, medidas de capacitância utilizando a abordagem Mott Schottky e eletrodo de disco rotatório (EDR). Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT302N e uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi utilizada, sendo estes eletrodos: I - eletrodo de referência prata/cloreto de prata (Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.)), II - contra eletrodo de platina (rede) e III - eletrodo de trabalho com área de investigação em torno de 0,25 cm² (amostras de análise). 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 por fim secados com jato de ar quente. A interface resina/eletrodo de trabalho foi protegida com esmalte transparente a fim de evitar a corrosão por frestas. Todos os ensaios foram realizados numa gaiola de Faraday e pelo menos três repetições de cada medida em todas as condições foram realizadas.

4.7.1 Polarização potenciodinâmica cíclica

A polarização potenciodinâmica cíclica foi conduzida a uma velocidade de varredura de 1 mVs⁻¹ de forma contínua e ascendente do potencial, iniciando após 1 hora de imersão no potencial de circuito aberto. Após a corrente ter alcançado o valor de 1 mA foi revertido o sentido da varredura.

4.7.2 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 no potencial de circuito aberto. Os ensaios foram realizados numa faixa de frequência de 10 kHz a 2,5 mHz, com uma onda senoidal de 25 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 passividade da liga obtida a partir das 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). Para esta técnica foi utilizada uma perturbação senoidal de 25 mV com frequência fixa igual a 10 Hz (KONG, *et al.*, 2003). A faixa de potencial variou de 200 mV até 1,0 V x Ag (s)|AgCl (s)|Cl⁻ (KCl sat.), utilizando passos de 25 mV.

4.7.3 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. Para isso, partiu-se do potencial de circuito aberto do sistema e seguiu-se com a aplicação constante do potencial de 400 mV x Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) durante 1 hora (3600 s). O valor de potencial escolhido corresponde ao pico de corrente anódico observado nas curvas de polarização.

4.7.4 Temperatura Crítica de Pite

Os ensaios de CPT foram realizados de acordo com a norma ASTM G150 no potenciostato/galvanostato modelo 45 Metrohm PT1000 conectado ao módulo PX1000. O ensaio foi realizado com uma solução de 1 mol/L NaCl, sem desaeração prévia. Durante o ensaio, um potencial constante de 700 mV foi aplicado no eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência Ag|AgCl|Cl⁻(KCl sat.). Uma célula encamisada foi utilizada para o controle da temperatura e a montagem da célula foi a configuração tradicional de três eletrodos com a adição de um sensor de temperatura. Por meio de um banho termostático, a temperatura foi controlada manualmente com uma taxa de aquecimento de 1°C por minuto, a partir de 25°C. A CPT é a temperatura pela qual a corrente ultrapassa o valor de 100µA cm⁻²

mantendo-se acima deste valor crítico no mínimo por 60 s. Dessa forma, quando a corrente atingiu esse valor, marcou-se 1 minuto e o ensaio foi encerrado. Após o final do ensaio, foram registradas fotografias para avaliar a superfície do material com a utilização de um microscópio óptico da marca Leica, modelo DMI 3000 M, acoplado à câmera de vídeo e placa digitalizadora acoplada a um computador.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Microestrutural

5.1.1 Microscopia ótica (MO)

A microestrutura bifásica do material foi comprovada por meio de caracterização microestrutural por microscopia ótica (MO) após ataque químico com reagente Behara a 60°C. Nas figuras 7 e 8 são apresentadas as microestruturas das amostras na condição solubilizada e envelhecido na faixa de temperatura de 450 a 600°C. As microestruturas de ambos os materiais consistem em ilhas de austenita (porção mais clara) numa matriz de ferrita (porção mais escura) sem precipitação aparente de fases secundárias.

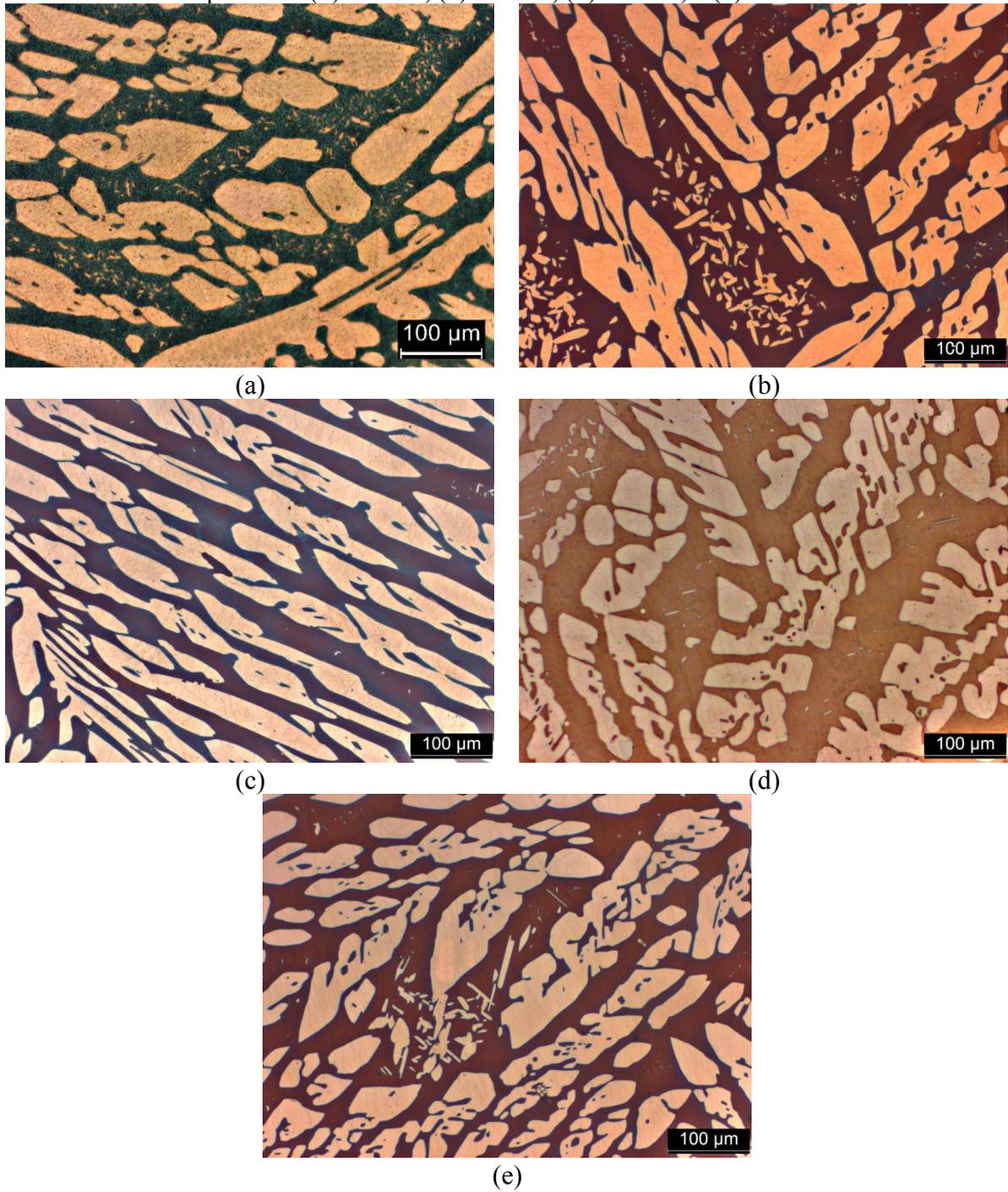
A quantificação do balanço das fases foi feita a partir das imagens obtidas por MO dos materiais com as fases reveladas. Foram utilizadas cerca de cinco fotos em diferentes regiões para cada aumento, 100 e 200x. As imagens foram tratadas para evidenciar as fases e analisadas utilizando o aplicativo ImageJ. O aplicativo ImageJ utiliza a diferença de cor para quantificar as fases. Assim, o programa realiza uma limiarização da imagem, apresentada na Figura 6, 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 6 - Quantificação de fases utilizando o aplicativo ImageJ.



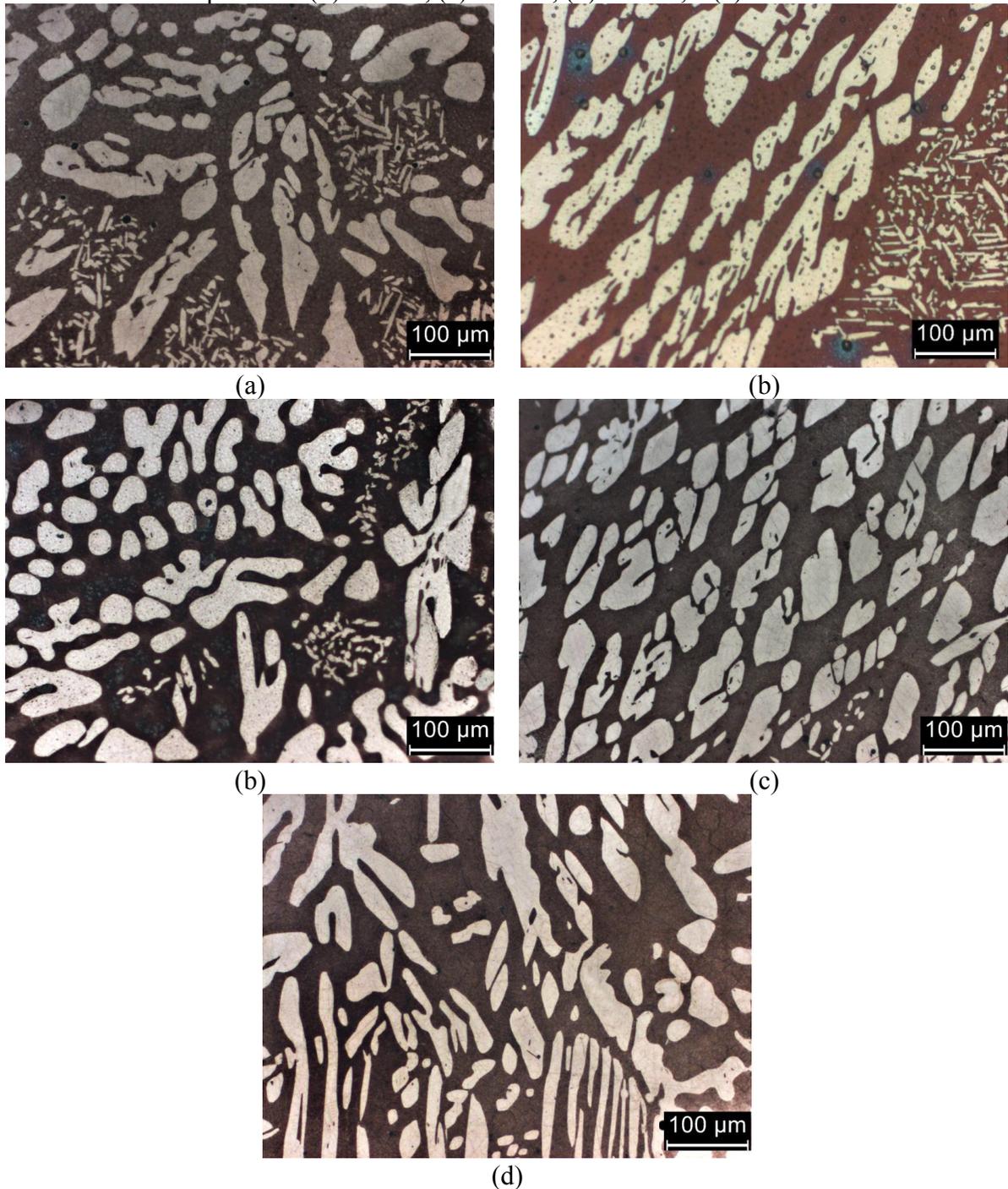
Fonte: LIMA, 2017.

Figura 7 - Micrografias das amostras de aço 1B na condição (a) solubilizada e envelhecidas por 1 h a (b) 450 °C, (c) 500 °C, (d) 550 °C, e (e) 600 °C.



Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 8 - Micrografias das amostras de aço 3A na condição (a) solubilizada e envelhecidas por 1 h a (b) 450 °C, (c) 500 °C, (d) 550 °C, e (e) 600 °C.



Fonte: própria da autora, 2019.

As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados da quantificação de fases obtidos para ambos os aços 1B e 3A e os respectivos desvios padrão. A literatura mostra que a estrutura típica desses aços é composta em média por 50 a 60% de ferrita e 40 a 50% de austenita, obtidas após solubilização entre 1000 e 1200°C seguida por resfriamento brusco (MAGNABOSCO, 2001). Como pode ser observado, as frações volumétricas de ferrita (α) e

austenita (γ) em todas as amostras, permaneceram inalteradas com a temperatura de envelhecimento e foram próximas de 50%, sendo esses os valores médios de 12 medições, indicando um bom equilíbrio entre as fases. Alguns trabalhos anteriores (CHANDRA *et al.*, 2010; DELLA ROVERE *et al.*, 2013; TUCKER; MILLER; YOUNG GA; 2015; PAREIGE *et al.*, 2015) sugerem que o envelhecimento de DSSs na faixa de temperatura entre 350 e 600 °C causaria a decomposição espinodal da ferrita em regiões com deficiência de cromo (α'') e regiões ricas em cromo (α'). Além da decomposição espinodal, outros processos de precipitação também, são esperados dependendo da composição química do aço, sendo os principais a precipitação da fase G e fases ricas em ϵ (Cu), Ni, Si e Mo. Assim, como mencionado anteriormente, as adições de cobre acima de 1% podem levar à precipitação da fase ϵ e como o aço 1B contem 3,10% de Cu (Tabela 2), espera-se uma concentração de precipitados dessa fase (BANAS; MAZURKIEWICZ, 2000; SHU *et al.*, 2012). No entanto, não houve alteração significativa nas microestruturas de ambos os aços após o envelhecimento entre 450 e 600 °C por 1h, como mostrado nas figuras 1 e 2. Esses resultados estão de acordo com a literatura, que relata que as mudanças microestruturais no AID em baixas temperaturas ocorrem na escala nanométrica e não são visíveis por microscopia ótica e/ou microscopia eletrônica de varredura (MATEO *et al.*, 1997; PARK; KNOW, 2002; IACOVIELLO; CASARI; GIANELLA, 2005; DANOIX; AUGER, 2000).

Tabela 3 - Porcentagem média de ferrita e austenita para o aço 1B.

AMOSTRA	% de Ferrita	% de Austenita	Desvio Padrão
Solubilizada	51,80	48,19	1,41
450 °C_1h	51,02	48,97	1,14
500 °C_1h	53,15	46,84	2,51
550 °C_1h	51,87	48,12	1,42
600 °C_1h	52,99	47,00	2,58

Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 4 - Porcentagem média de ferrita e austenita para o aço 3A

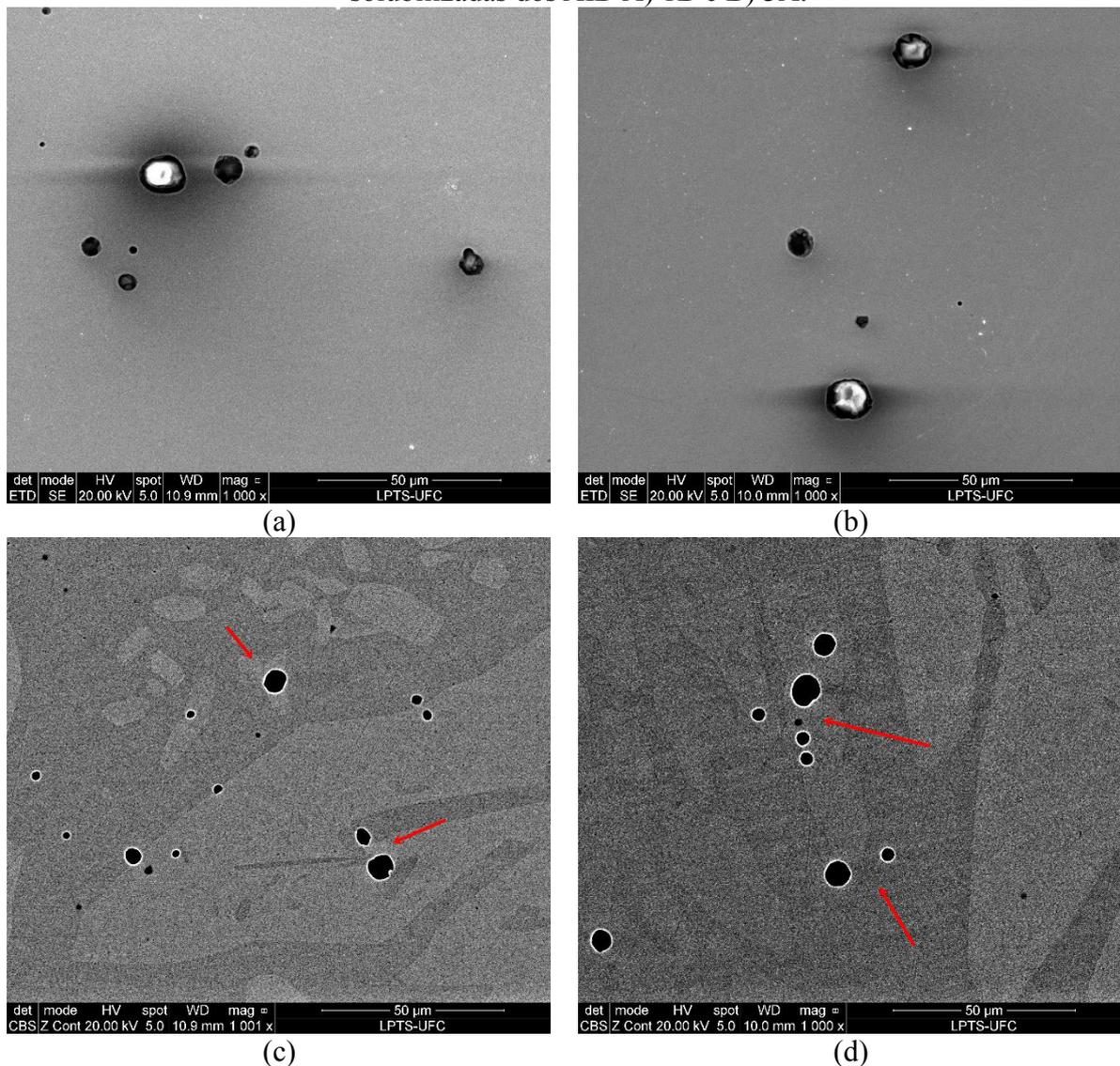
AMOSTRA	% de Ferrita	% de Austenita	Desvio Padrão
Solubilizada	56,67	43,32	1,25
450 °C_1h	54,63	45,36	1,81
500 °C_1h	56,01	43,98	0,78
550 °C_1h	56,76	43,23	1,74
600 °C_1h	52,21	47,78	1,48

Fonte: própria da autora, 2019.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície das amostras polidas segundo a metodologia apresentada no tópico 4.4 da seção 4, foi analisada por MEV. A figura 9 mostra as imagens das ligas investigadas na condição solubilizada após polimento, as demais condições de tratamento térmico tiveram comportamento semelhante. Pode ser observado a presença de inclusões não metálicas em ambos os materiais, as quais são tipicamente esféricas e estão uniformemente distribuídas. Uma estimativa da quantidade dessas inclusões foi feita por meio do aplicativo ImageJ de análise de imagem e foi encontrado um percentual de $1,2\% \pm 0,12$ em ambas as ligas 1B e 3A. As imagens de elétrons retroespalhados (BSE), mostradas na figura 9 mostram a distribuição dessas inclusões nas fases ferrita e austenita.

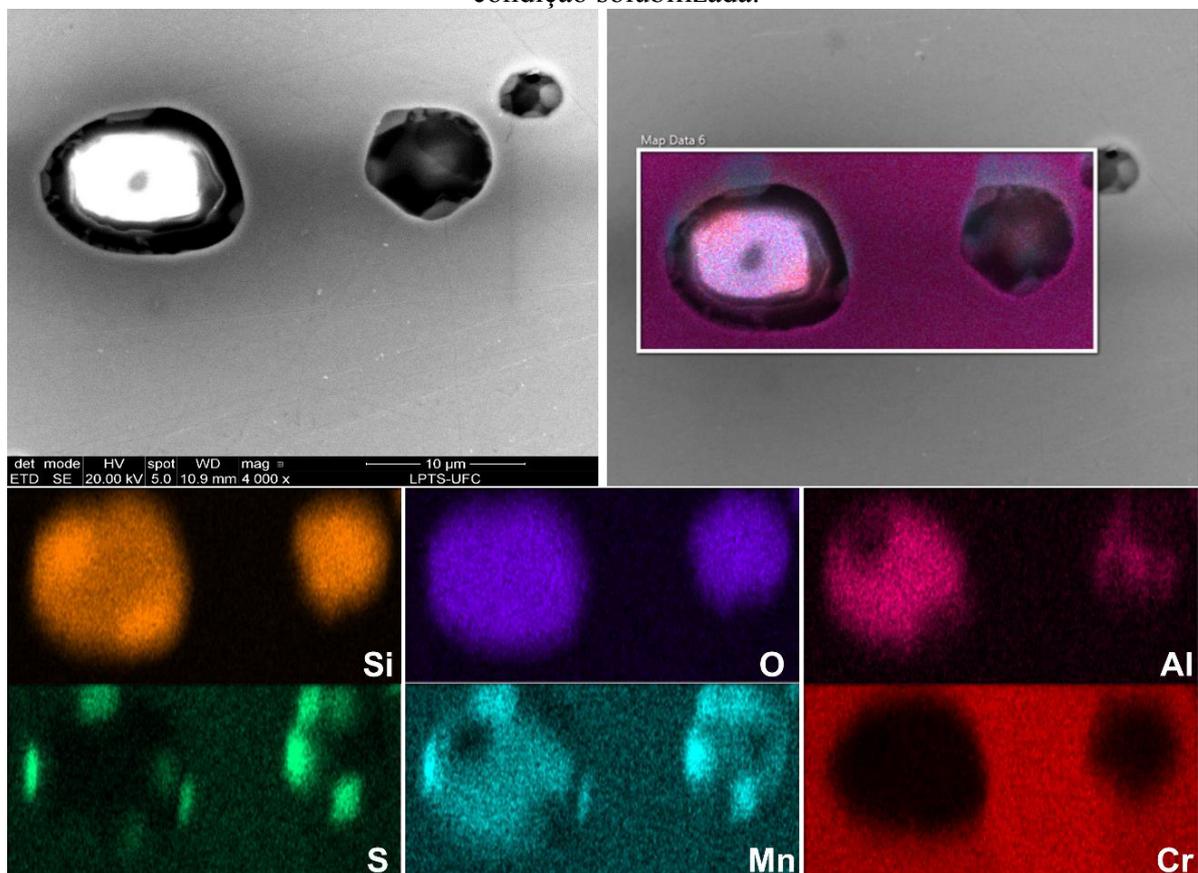
Figura 9 - Imagens SE e BSE (respectivamente) mostrando inclusões nas amostras solubilizadas dos AID A) 1B e B) 3A.



Fonte: própria da autora, 2019.

A composição química das inclusões (manchas pretas na Fig. 9) foi analisada por EDS (*Energy dispersive x-ray*) e é mostrada na figura 10. Dois tipos de inclusões são observadas na ligas e a composição geral foi óxidos e oxi-sulfetos de Si, Al, Mn e Ca. As composições químicas das inclusões em ambos os aços na condição solubilizada foram semelhantes às obtidas das amostras envelhecidas. Esses tipos de inclusões são muito estáveis e não se dissolvem com o tratamento térmico de solubilização, além disso são típicas de AID fundidos e podem atuar como locais preferenciais para nucleação e crescimento de corrosão por pit (WANG *et al.* 2018), bem como nucleação de fases deletérias, como a fase sigma em exposição a altas temperaturas (TAVARES *et al.*, 2018).

Figura 10 – Análise MEV/EDS de inclusões presentes na amostra de aço 1B na condição solubilizada.



Fonte: própria da autora, 2019.

A presença de inclusões não metálicas esféricas constituem uma característica microestrutural importante de aços fundidos e são formadas durante a produção do aço (ITOH; HINO; BAN, 1997; JO; KIM; SONG, 2002; PARK, 2007; JIANG *et al.*, 2008;).

Outra informação importante do MEV / EDS é a partição dos elementos de liga entre as fases ferrita e austenita. A Tabela 5 mostra os valores médios da análise de três pontos na

fase ferrita e três pontos na fase austenita de uma amostra de aço 1B. Observa-se uma regra geral: elementos austenitizantes, como Ni, Cu e Mn, são mais concentrados na fase austenita enquanto que elementos ferritizantes, como Cr, Mo e Si são mais concentrados na fase ferrita. O nitrogênio não pode ser analisado por EDS, mas dados publicados preveem a forte concentração desse elemento na austenita, com coeficientes de partição (k) variando de 0,1 a 0,2, dependendo da liga e temperatura (EBRAHIMI; MOAYED; DAVOODI, 2011).

Tabela 5 – Composição química medida por EDS nas fases ferrita e austenita para uma amostra de aço 1B na condição solubilizada.

Fase	%Cr	%Fe	%Ni	%Mo	%Cu	%Si	%Mn
Austenita (γ)	23,9	61,9	7,3	1,7	3,4	0,9	0,8
Ferrita (α)	28,3	60,6	4,6	2,7	2,4	1,1	0,7

Fonte: própria da autora, 2019.

5.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A fim de investigar a presença de precipitados ricos em cobre nas amostras envelhecidas do AID 1B, foi realizado uma caracterização por MET na amostra envelhecida a 450°C por 1 h, como mostrado na figura 11. Pode ser observado na figura 11-a uma intensa precipitação na fase ferrita. Um contraste coerente pode ser observado ao redor dos precipitados. A esta temperatura, a fase de ferrita também pode sofrer a reação $\delta \rightarrow \alpha' + \alpha''$ (CORTIE; POLLAK, 1995; DANOIX; AUGER, 2000; IACOVIELLO; CASARI; GIANELLA, 2005; PARK; KNOW, 2005), mas o aspecto modulado típico da ferrita que sofreu decomposição (LEMAY; SCHETKY, 1982) não foi observado por MET, provavelmente devido ao curto tempo de envelhecimento (1h).

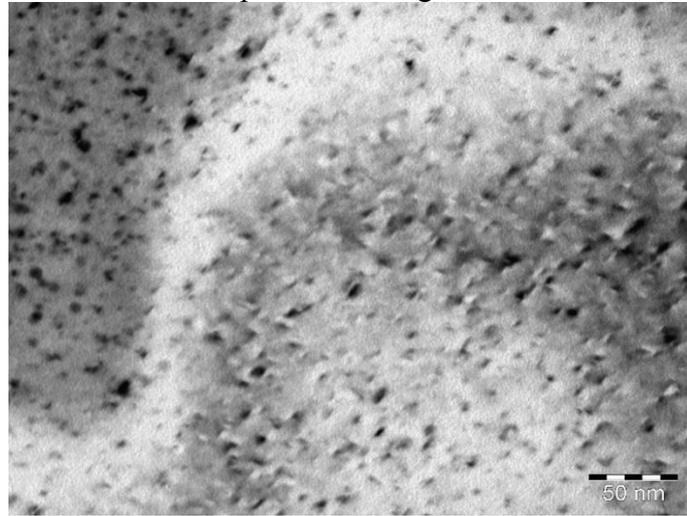
A imagem de campo claro da austenita não revelou a presença de tais precipitados finos, apenas falhas de empilhamento e matrizes planas de deslocamentos (Fig. 11 (b)). A solubilidade do cobre na austenita é cerca de 4% (LEMAY; SCHETKY, 1982; BANAS; MAZURKIEWICZ, 2000). Embora o teor de cobre na austenita seja superior ao da ferrita, 3,4% de acordo com a Tabela 5, o cobre é totalmente dissolvido na fase austenita (CFC). Por outro lado, o limite de solubilidade do cobre na fase ferrita (CCC) é cerca de 0,2%, que é muito

menor do que o teor medido pelo EDS (Tabela 5). Isso pode explicar a intensa precipitação de partículas ricas em cobre na ferrita como mostrado na figura 11-a.

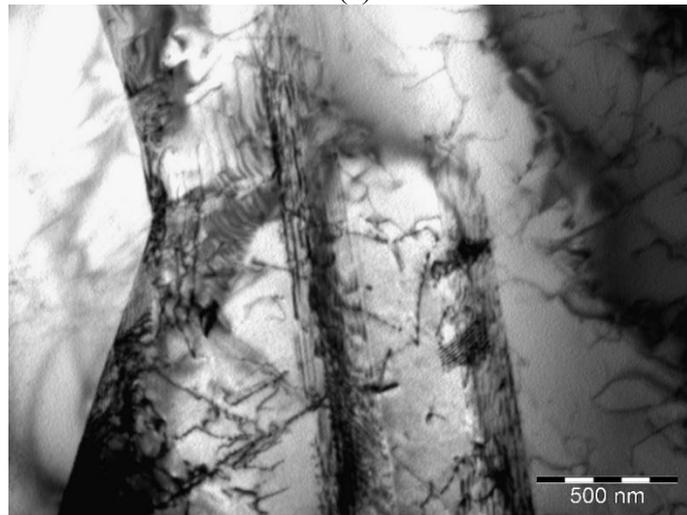
A literatura mostra que a precipitação de partículas ricas em cobre na ferrita durante o envelhecimento entre 450 e 600°C é um processo de várias etapas (HABIBI BAJGUIRANI; SERVANT; CIZERON, 1993; HEO *et al.*, 2013; HAN *et al.*, 2017; ZHOU T., *et al.*, 2018). Uma simulação recente realizada por Zhou *et al.* (2018) para um aço inoxidável 15-5 PH de composição nominal Fe-0.03C-0.6Si-0.7Mn-15.6Cr-4.9Ni-3.3Cu-0.42Mo-0.25Nb envelhecido a 500°C por diferentes tempos (entre 2 e 1000 horas), revelou que inicialmente o Cu CCC precipita de forma coerente com a matriz, no caso martensítica. Com o aumento do tempo de envelhecimento, quando os precipitados crescem até um certo tamanho (5 a 8 nm de diâmetro) existe uma transformação estrutural dos precipitados de Cu CCC em precipitados semicoerente de Cu 9R. Aumentando ainda mais o tempo de envelhecimento, uma segunda transformação estrutural ocorre por um processo de relaxamento difusional, onde o Cu 9R muda para Cu CFC incoerente. O tamanho crítico desses precipitados bem como a cinética de precipitação desses processos variam de acordo com a composição química do material, visto que os demais elementos de liga também influenciam no processo. Em resumo, a sequência de precipitação é (i) Cu CCC; (ii) Cu 9R e (iii) Cu CFC. Essa sequência está de acordo com os resultados experimentais encontrados em nossos resultados. Segundo Han *et al.* (2017), o parâmetro de rede do Cu CCC (0,295 nm) é ligeiramente maior que o parâmetro de rede de ferrita (0,286 nm) em um aço de baixo carbono. O grau de desfasamento entre o Cu CCC e a matriz é inferior a 5%, implicando numa relação coerente.

A difração de elétrons permite identificar os precipitados coerentes observados na Figuras 11-a como precipitados ricos em Cu. A figura 11-c mostra o padrão de difração de elétrons na região correspondente a Figura 11-a. Pode ser indexado como a superposição de dois padrões de difração de elétrons: padrão de difração (M da matriz ferrítica com eixo de zona [-103] e padrão de difração (P) de precipitados CCC ricos em cobre com eixo de zona [100].

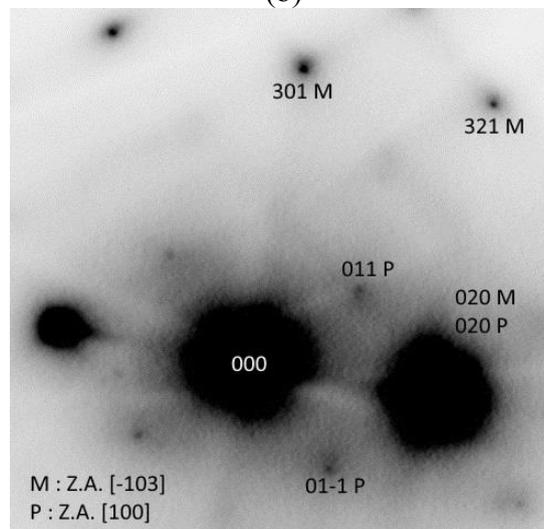
Figura 11 – Análises por MET o AID 1B envelhecido a 450°C (a) imagem de campo claro da ferrita com precipitados ricos em Cu; (b) imagem de campo claro da austenita mostrando discordâncias e falhas de empilhamento; (c) padrão de difração de elétrons da região correspondendo a figura 13-a.



(a)



(b)



(c)

Fonte: própria da autora, 2019.

5.2 Análises de Dureza

5.2.1 Microdureza Vickers

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados a fim de verificar o efeito do tratamento isotérmico na faixa de temperatura entre 450 e 600°C nas propriedades mecânicas dos materiais investigados. Após o tratamento de solubilização, os valores de dureza medidos para os AID 1B e 3A foram, respectivamente, 235 ± 4 HV e 245 ± 8 HV. Esse resultado mostra que em solução sólida, o Cu não causa endurecimento do material. A Tabela 6 mostra os valores médios e o desvio padrão do aumento de dureza (ΔH_V) produzido em cada liga pelo envelhecimento por 1 hora nas quatro temperaturas estudadas. É importante ressaltar que estes não são o pico de dureza em cada temperatura.

Tabela 6 – Aumento de dureza com o envelhecimento nas temperatura de 450, 500, 550 e 600°C das ligas estudadas.

Material	450°C / 1 h	500°C / 1 h	550°C / 1 h	600°C / 1 h
1B	58 ± 10	38 ± 12	25 ± 9	11 ± 6
3A	34 ± 11	32 ± 9	11 ± 12	0 ± 6

Fonte: própria da autora, 2019.

É possível observar que a variação nos valores de dureza obtidos para o AID 1B (que contém cobre) é maior do que os valores obtidos para o material 3A (sem cobre). Sabe-se que a adição de cobre acima de 2 %p combinada com o envelhecimento térmico em baixas temperaturas provoca um endurecimento significativo pela precipitação fina de partículas ricas em cobre (GUNN, 2013). Dessa forma, o maior valor de ΔH_V para esse material é atribuído à precipitação da fase ϵ rica em Cu, visto que outras fases não foram observadas, como mostra as análises de MET. Entre as amostras envelhecidas, observa-se uma diminuição nos valores de ΔH_V com o aumento da temperatura de envelhecimento, sendo esse efeito mais intenso para a liga 1B. A menor dureza observada nas temperaturas de 550 e 600 °C caracteriza um processo de superenvelhecimento. O leve endurecimento observado para o aço 3A é resultado do curto tempo de envelhecimento, para tempos mais longos, é esperado um maior endurecimento dessa liga como resultado do processo de decomposição espínodal da ferrita, o qual também é esperado nessa faixa de temperatura.

5.2.2 Microdureza das fases

O ensaio de microdureza Vickers foi utilizado para verificar indiretamente as transformações microestruturais causadas pelo envelhecimento isotérmico na faixa de temperatura entre 450 e 600°C em cada fase presente na microestrutura dos aços em estudo. Os valores médios obtidos das medidas do ensaio e os respectivos desvios padrão estão apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 - Microdurezas das fases ferrita (α) e austenita (γ) para as amostras de aço 1B nas diferentes condições de tratamento térmico.

Amostra	Fase	Dureza (HV)	Valor mínimo	Valor máximo	Desvio Padrão
Solubilizada	ferrita (α)	335,5	320,0	363,0	13,6
	austenita (γ)	252,0	232,0	273,0	12,3
450°C	ferrita (α)	341,8	305,0	374,0	28,2
	austenita (γ)	248,1	231,0	287,0	15,9
500°C	ferrita (α)	386,7	374,0	404,0	12,1
	austenita (γ)	242,5	228,0	279,0	15,6
550°C	ferrita (α)	367,9	320,0	392,0	22,6
	austenita (γ)	246,0	235,0	263,0	8,8
600°C	ferrita (α)	341,2	327,0	359,0	10
	austenita (γ)	272,4	262,0	290,0	9,13

Fonte: elaborado pela autora, 2019.

Tabela 8 - Microdurezas das fases ferrita (α) e austenita (γ) para as amostras de aço 3A nas diferentes condições de tratamento térmico.

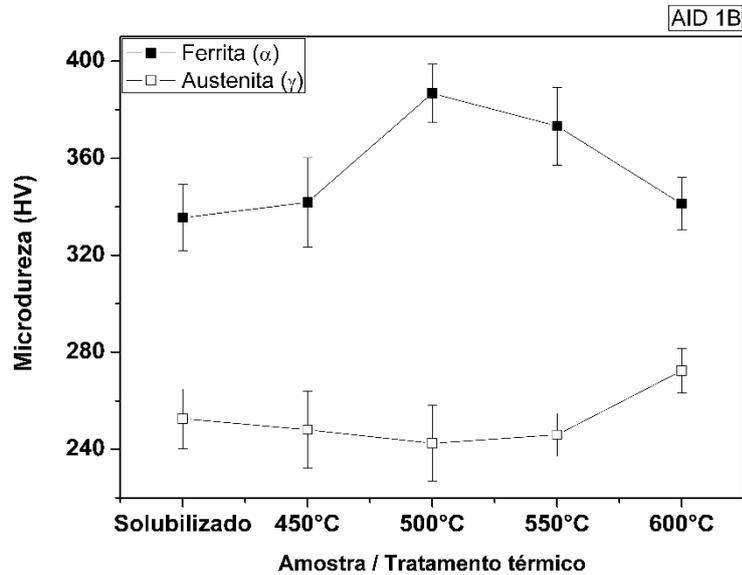
Amostra	Fase	Dureza (HV)	Valor mínimo	Valor máximo	Desvio Padrão
Solubilizada	ferrita (α)	286,7	279,0	292,0	6,6
	austenita (γ)	249	239,0	260,0	5,7
450°C	ferrita (α)	324,2	313,0	338,0	8,4
	austenita (γ)	252,6	240,0	277,0	13,7
500°C	ferrita (α)	335,3	317,0	359,0	14,2
	austenita (γ)	252,2	237,0	270,0	12,5
550°C	ferrita (α)	325,1	314,0	337,0	8,0
	austenita (γ)	252,8	240,0	268,0	8,7
600°C	ferrita (α)	329,0	318,0	366,0	15,1
	austenita (γ)	264,0	255,0	275,0	6,5

Fonte: elaborado pela a autora, 2019.

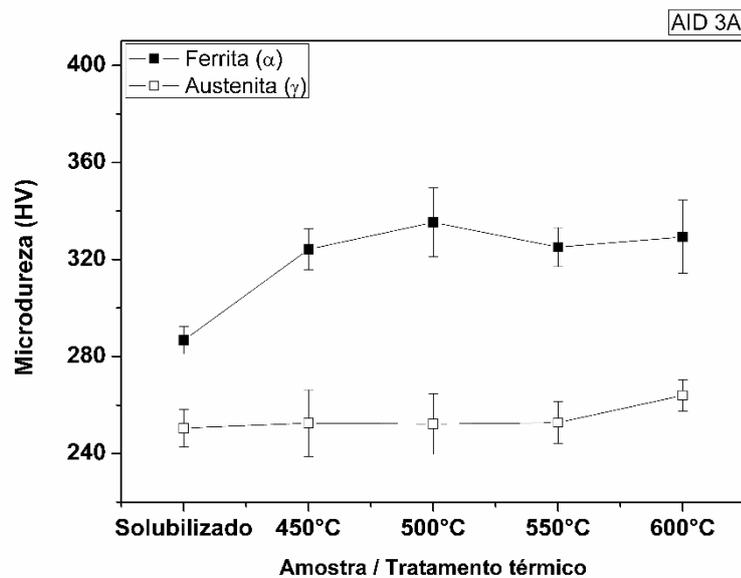
A curva de variação da dureza das fases em função do tratamento térmico para ambos os aços é apresentada na figura 12. Essas curvas foram obtidas a partir dos valores médios de dureza apresentados nas tabelas 7 e 8 e facilitam a visualização do resultado. A mesma escala foi utilizada para ambos os gráficos para permitir uma melhor comparação do comportamento das fases em cada liga de AID.

É possível observar uma tendência comum em ambos os aços: a fase ferrita em todas as condições de tratamento térmico apresenta uma microdureza maior do que a fase austenita. Entretanto, esse endurecimento é significativamente maior para a liga 1B. Esse comportamento confirma a precipitação da fase ϵ também nas demais condições do tratamento térmico do aço 1B, visto que a fase ferrita apresentou um endurecimento semelhante ou superior ao que foi observado na amostra envelhecida a 450°C, na qual foi constatado a presença da fase ϵ por meio da caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (seção 5.1.3).

Figura 12 – Relação entre microdureza e tratamento térmico para o aço (a) 1B e (b) 3A.



(a)



(b)

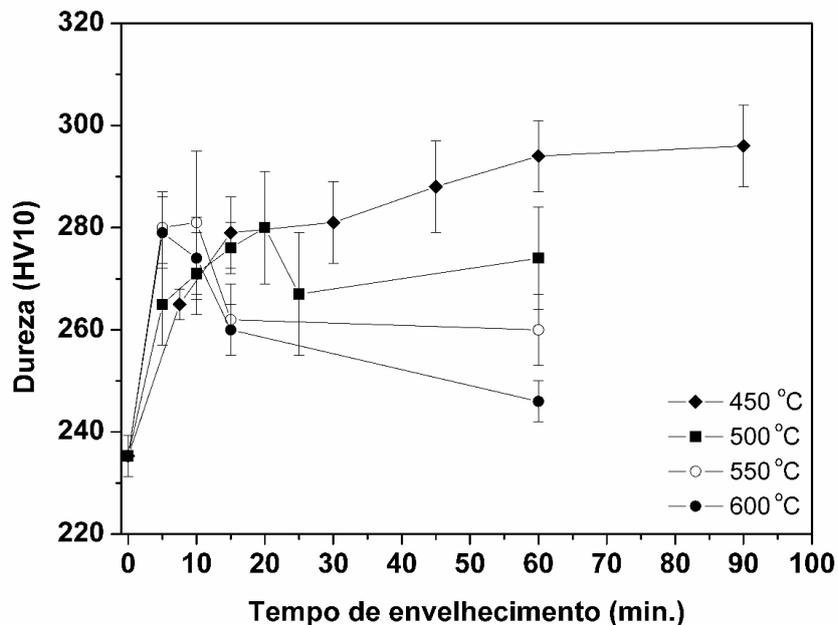
Fonte: própria da autora, 2019.

5.2.3 Endurecimento por precipitação e modelagem

Com o objetivo de caracterizar o endurecimento observado nas amostras de AID 1B, curvas de envelhecimento nas condições de tratamento isotérmico a 450, 500, 550 e 600°C foram levantadas em função do tempo de envelhecimento, como mostrado na Figura 13. A curva correspondente à temperatura de 450°C apresenta um aumento substancial da dureza até 60 min de envelhecimento, atingindo o valor de 294 HV. Esse endurecimento é

devido à forte cinética de precipitação de precipitados ricos em Cu, como observado nas análises de MET. Entretanto, a variação nos valores de dureza diminui entre 60 e 90 min. Para as demais amostras, um comportamento semelhante é observado nas curvas envelhecimento, o valor máximo de dureza foi observado já nos primeiros minutos de envelhecimento. A 500°C, o aumento da dureza é contínuo até 20 min de envelhecimento, atingindo o valor de 280 HV, em seguida, observa-se uma queda nesses valores. Na condição de envelhecimento a 550°C, o aumento de dureza é observado até 10 min de envelhecimento, atingindo o valor máximo de 281 HV. Por fim, a 600°C, o valor máximo de dureza foi observado após 5 min de envelhecimento, atingindo o valor máximo de 279 HV.

Figura 13 – Comparativo das curvas de envelhecimento a 450, 500, 550 e 600 °C do AID 1B.



Fonte: própria da autora, 2019.

O processo de endurecimento por envelhecimento em ligas metálicas devido à precipitação pode ser quantificado usando teorias de transformação de fase. Dois estágios de envelhecimento são de particular interesse, tanto teórico como prático: os estágios iniciais de envelhecimento e o excesso de envelhecimento ou superenvelhecimento. A literatura apresenta equações de modelagem específicas para ambos os estágios. Em 1962, Floreen e Decker (WILSON, 1997) mostraram que o aumento da dureza (ΔH_v) nos estágios iniciais de endurecimento de um aço maraging 18Ni, pode ser relacionado ao tempo de envelhecimento t pela equação 5.1:

$$\Delta H_V = k(t)^n \quad (5.1)$$

Onde ΔH_V é a variação da dureza Vickers, t é o tempo em minutos, k e n são constantes a serem determinadas, sendo k dependente da temperatura e n o expoente do tempo ligeiramente dependente da temperatura. Essa equação é derivada a partir do modelo de Johnson-Mehl Avrami (JMA), e é aplicável apenas para os estágios iniciais de envelhecimento. Em casos de superenvelhecimento são propostas equações específicas na literatura (WILSON, 1997; PARDAL, 2005). A modelagem do comportamento de endurecimento por precipitação nos estágios iniciais de endurecimento para aços tem sido discutida na literatura (WILSON, 1997; WILSON 1998; PARDAL, 2005; DUTTA, 2018. Wilson (1997) estudou os estágios iniciais de endurecimento por envelhecimento para uma liga maraging do tipo Fe-12Ni-6Mn na faixa de temperatura de 350 – 425 °C com diferentes durações. O autor encontrou um bom ajuste a partir da equação de JMA. Os valores de n foram obtidos na faixa de 0,43 a 0,51 com uma média de 0,475. Pardal *et al.* (2005) investigaram o comportamento de endurecimento por precipitação do aço maraging 18Ni-Co-Mo-Ti solubilizado e envelhecido na faixa de temperatura entre 440 e 650 °C. A modelagem pela equação JMA mostrou um bom ajuste com altos valores de coeficiente de correlação (R), variando entre 0,97 e 0,99. Os valores de n encontrados foram entre 0,16 e 0,21.

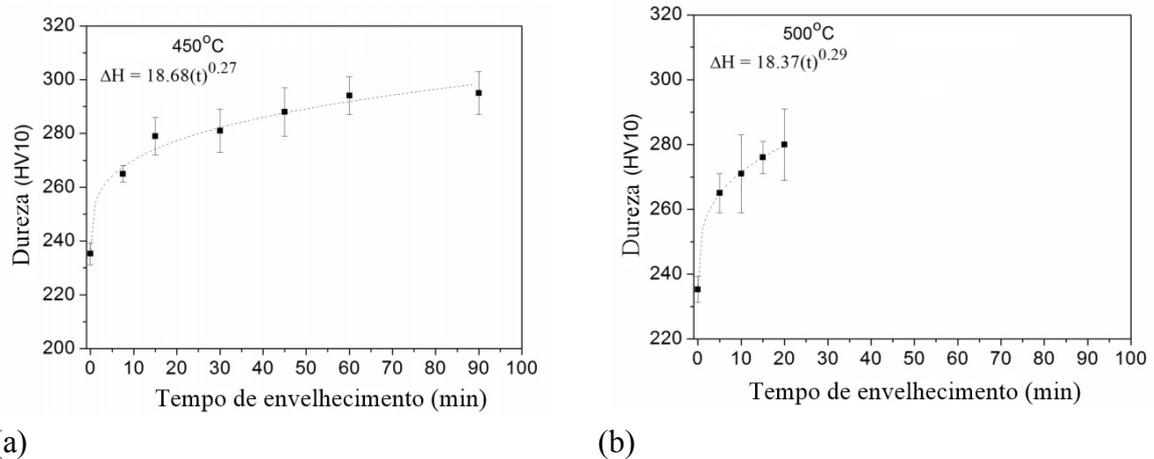
A Figura 14 mostra a curva modelada e dados experimentais para as temperaturas de 450 e 500 °C. As curvas de envelhecimento das amostras envelhecidas a 550 e 600 °C não puderam ser modeladas, pois o valor máximo de dureza ocorreu com 10 e 5 minutos de envelhecimento, respectivamente. A Tabela 9 mostra os valores de k e n obtidos em cada temperatura a partir do ajuste de $\ln(\Delta H_V)$ x $\ln(t)$. A variação dos valores de R obtidos no presente estudo foi entre 0,92 e 0,99 indicando a validade do ajuste utilizando a equação JMA para os estágios iniciais de endurecimento a 450 e 500 °C da liga 1B.

Tabela 9 – Parâmetros n e k obtidos nas temperatura 450 e 500 °C.

Temperatura (°C)	n	k (min ⁻¹)	R^2
450	0,2704	18,68	0,924
500	0,2943	18,37	0,997

Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 14 – Curvas de envelhecimento para o aço 1B envelhecido a (a) 450°C e (b) 500°C.



Fonte: própria da autora, 2019.

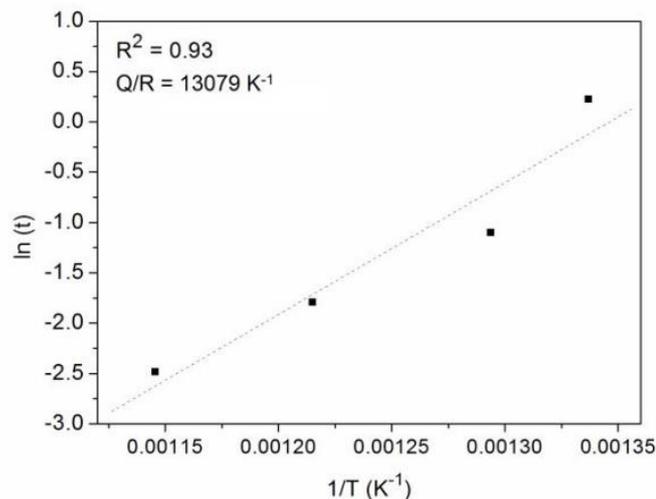
5.2.4 Energia de ativação

A energia de ativação para a precipitação de partículas ricas em cobre pode ser obtida plotando o logaritmo do tempo necessário para atingir a dureza máxima versus $1/T$. Os resultados podem ser ajustados por uma equação do tipo Arrhenius:

$$\ln(t) = \frac{Q}{RT} + \text{constante} \quad (5.2)$$

onde Q é energia de ativação para a precipitação (kJ / mol); t o tempo necessário para atingir a dureza máxima em cada temperatura (h); R constante universal dos gases (0,008314 kJ / mol K); T a temperatura de envelhecimento (K). Uma energia de ativação de 108,7 kJ/mol foi obtida da inclinação da linha ajustada (Fig. 15).

Figura 15 – Gráfico $\ln(t)$ versus $1/T$ para determinação da energia de ativação para precipitação de partículas ricas em cobre.



Fonte: própria da autora, 2019

5.3 Ensaio eletroquímicos

Os resultados dos testes eletroquímicos serão divididos em três seções. A primeira seção corresponde ao estudo dos meios: (i) 0,6 mol/L NaCl; (ii) 0,3 mol/L H₂SO₄; e (iii) 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄. A segunda seção corresponde ao estudo dos meios: (iv) 0,6 mol/L NaCl + tiosulfato de sódio (10⁻³ mol/L); (v) 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.); e (vi) 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) + tiosulfato de sódio (10⁻³ mol/L). Por fim, a seção três abordará os estudos de CPT.

5.3.1 Parte I – Estudos nos meios: (i) 0,6 mol/L NaCl; (ii) 0,3 mol/L H₂SO₄; e (iii) 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄

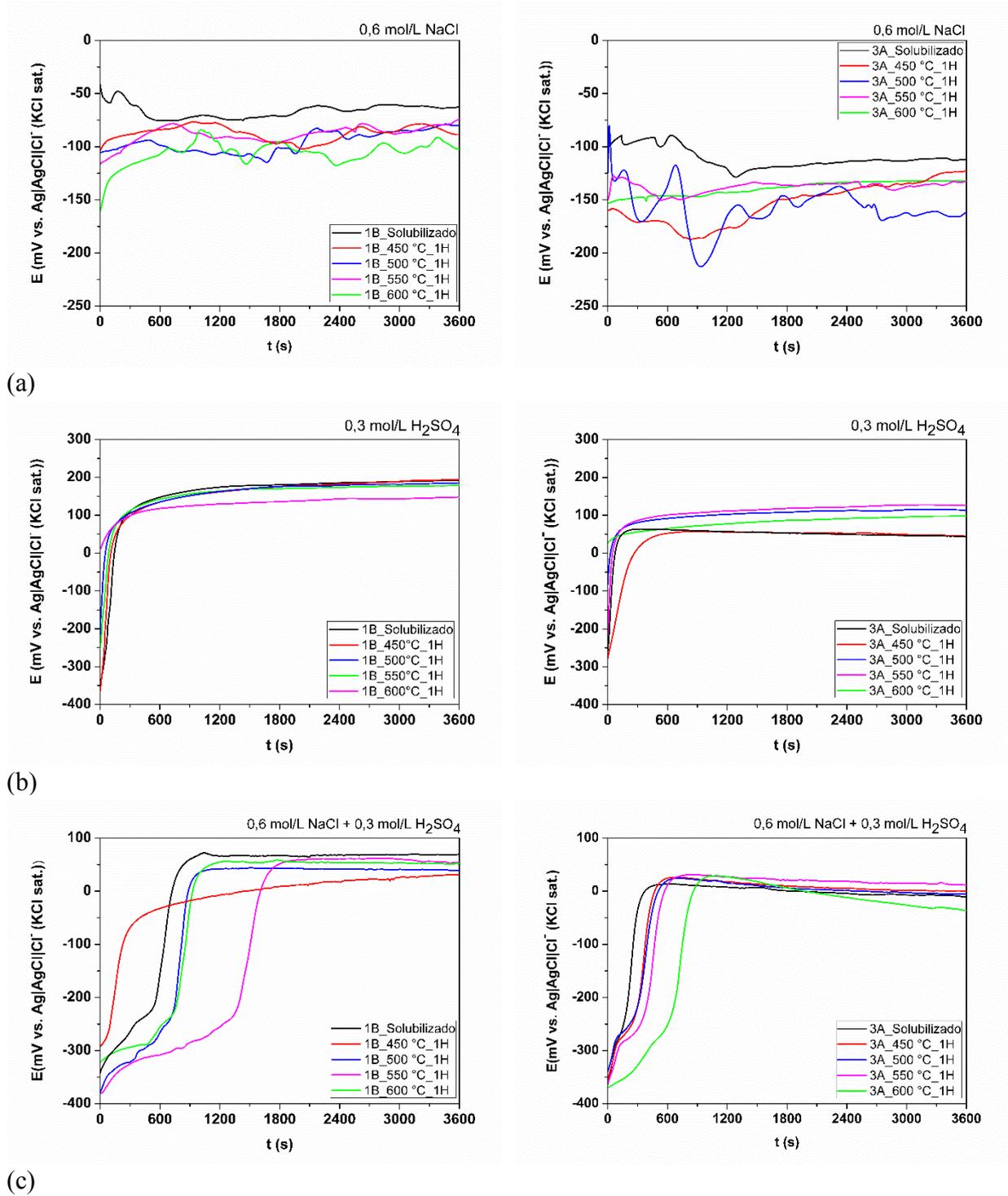
5.3.1.1 Potencial de circuito aberto

A evolução dos potenciais de circuito aberto (OCP) para os AID 1B e 3A monitorados em função do tempo em 0,6 mol/L NaCl, 0,3 mol/L H₂SO₄ e 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄ são mostrados na figura 16. Um maior valor de OCP geralmente indica uma diminuição na atividade eletroquímica na superfície do aço (SHU *et al.*, 2012; FATTAH-ALHOSSEINI; VAFAEIAN, 2015). Pode ser observado uma tendência geral em todos os meios investigados para ambos os aços, o valor do potencial tende a aumentar assim que as amostras são imersas no eletrólito e depois estabilizam, sendo o tempo crítico para estabilização diferente em cada um dos eletrólitos.

Uma comparação entre as ligas de AID 1B e 3A mostra que os valores de OCP obtidos para as amostras sem Cu (3A) foram sempre mais negativos, o que pode ser um indicativo de uma superfície eletroquimicamente mais ativa quando comparada com as amostras que possuem Cu (1B). Esse resultado pode estar relacionado a um efeito protetor do Cu. Adicionalmente, o valor de OCP e o tempo crítico para estabilização do potencial foram diferentes de acordo com o meio de imersão. O valor de OCP das amostras imersas em 0,6 mol/L NaCl foi mais negativo, indicando novamente uma superfície mais ativa quando comparada com as amostras imersas em meio ácido. Para amostras imersas em 0,3 mol/L H₂SO₄, o valor de OCP inicialmente é negativo devido à dissolução do filme de óxido formado pelo ar, e depois aumenta para o lado mais nobre após alguns minutos em direção a um valor de estado estacionário. Por outro lado, as amostras imersas no eletrólito 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄ levaram mais tempo para a estabilização do potencial (cerca de 1800

s). De acordo com os valores dos potenciais de circuito aberto, a adição de Cu à composição do AID 1B foi benéfica nos meios investigados.

Figura 16 – Evolução do potencial de circuito aberto das amostra de AID 1B e 3A em (a) 0,6 mol/L NaCl, (b) 0,3 mol/L H₂SO₄ e (c) 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄.



Fonte: própria da autora, 2019.

5.3.1.2 Polarização potenciodinâmica cíclica

A literatura mostra que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é primeiramente atribuída ao crescimento do filme passivo em sua superfície (QIU, 2002; OGUZIE *et al.*, 2010; ZHENG *et al.*, 2014). As alterações e a quebra do filme passivo afetam diretamente a resistência à corrosão, pois podem levar à corrosão localizada (por pite, corrosão em fresta, corrosão intergranular e corrosão sob tensão) do material. Portanto, entender as propriedades do filme passivo é um fator-chave para a proteção dos aços inoxidáveis contra o ataque localizado, e uma das abordagens mais comuns para reduzir as falhas relacionadas à corrosão localizada envolvendo a seleção da liga adequada. A Figura 17 mostra as curvas de polarização cíclica nas soluções de 0,6 mol/L NaCl, 0,3 mol/L H₂SO₄ e 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄ a 25°C, obtidas para os aços 1B e 3A nas diferentes condições de tratamento térmico. Foram realizadas três medidas para cada condição e os resultados mais representativos são apresentados.

Como pode ser visto, todas as amostras são caracterizadas por uma região de passividade com domínio de potencial muito amplo (entre cerca de 0,2 e 1,0 V vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.)) e a área da histerese da curva no sentido reverso pequena em todos os meios estudados. As amostras solubilizadas e envelhecidas apresentaram baixa densidade de corrente, em torno de alguns $\mu\text{A cm}^{-2}$ até 1,0 V (vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.)). O aumento brusco de corrente só foi observado na faixa potencial onde a evolução do oxigênio já poderia termodinamicamente ocorrer. Em potenciais elevados, o potencial de quebra de passivação 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). Um dos primeiros a observar esse fenômeno foi Sriram *et al.* (1989). Wolyneec *et al.* (1999) também 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 0,6 mol/L NaCl. Portanto, o aumento acentuado de corrente próximo a 1,0 V vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) seria a corrente causada pela formação do pite somada à corrente da reação de evolução de oxigênio.

A Figura 17 (a) mostra que as curvas de polarização de ambos os materiais (1B e 3A) em solução de 0,6 mol/L NaCl são semelhantes, sugerindo que a cinética dos processos de corrosão não é afetada de forma significativa pelo envelhecimento. O comportamento da curva anódica das amostras consiste em dissolução ativa sem uma transição distinta para a região de passivação seguida por um aumento rápido da densidade de corrente. No entanto, a

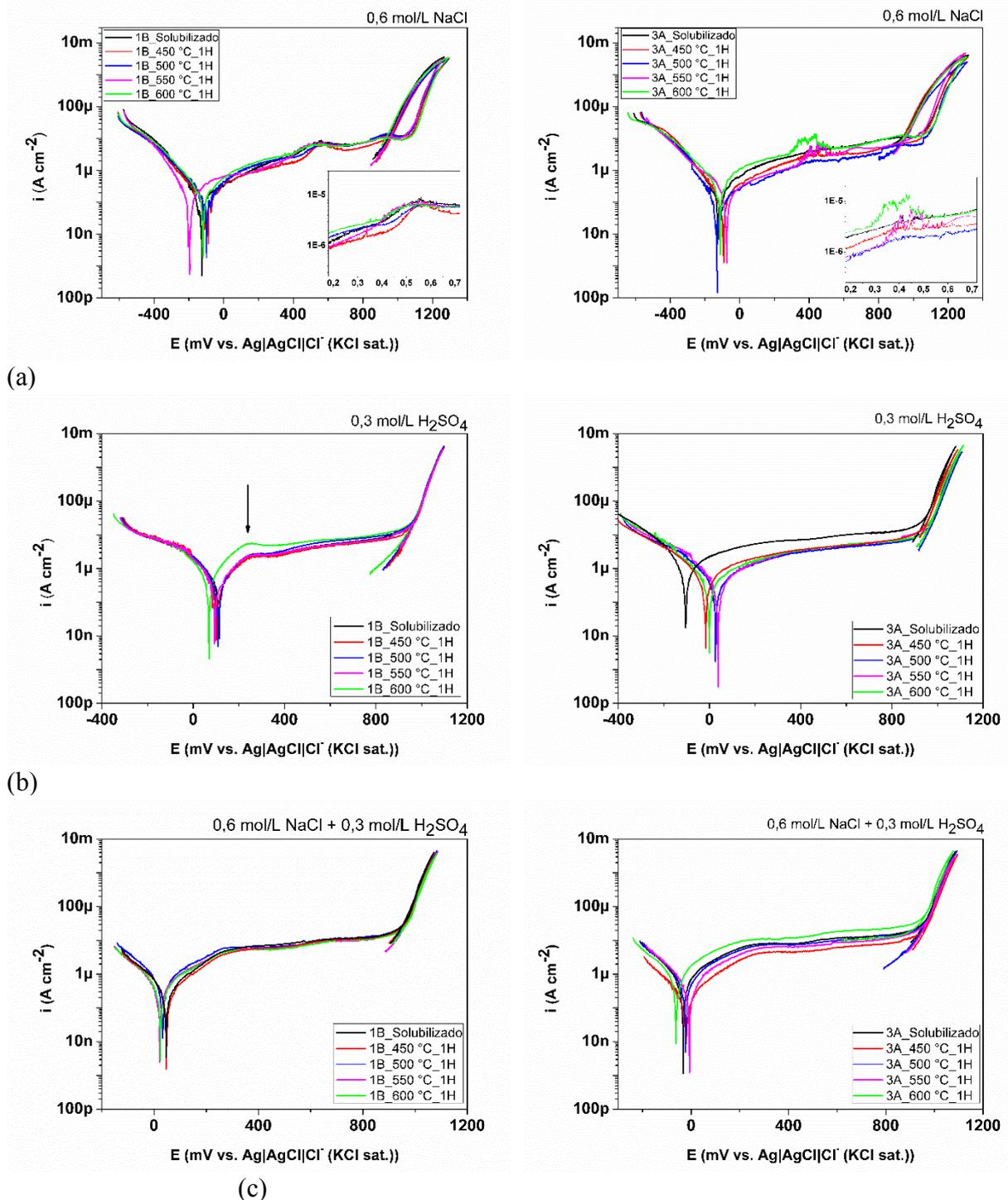
curva apresenta na região de passivação um pico anódico, situado aproximadamente entre 400 e 500 mV x Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.), em ambos os materiais (ver destaques nos gráficos da figura 17 (a)). Este pico anódico pode corresponder a processos de quebra do filme e processos de repassivação associados a pites metaestáveis (BURSTEIN; PISTORIUS; MARTIN, 1993; PARDO *et al.*, 2007). Vale ressaltar que este pico só foi observado em solução de 0,6 mol/L NaCl.

O comportamento das curvas de polarização das amostras imersas em 0,3 mol/L H₂SO₄ (Figura 17 (b)) é um pouco diferente. A transição ativo-passivo pode ser observada apenas para as amostras de AID 1B (contendo Cu) dentro do intervalo de potencial estudado (ver seta na Fig. 17 (b)). Desta forma, embora os potenciais de corrosão das amostras 1B sejam mais positivos do que os das amostras 3A, as amostras 3A mostraram uma região passiva mais ampla sem a presença do pico de transição. Com base nestes resultados, a adição de Cu parece ter um efeito negativo no início da passivação em solução de 0,3 mol/L H₂SO₄. Adicionalmente, pode ser observado para o material 3A (Fig. 17(b)) que as curvas das amostras envelhecidas foram deslocadas para valores de potencial mais positivos, além disso, as densidades de corrente de passivação foram menores do que a observada na amostra na condição solubilizada. Esta tendência pode ser uma indicação do efeito benéfico do envelhecimento de curta duração. Com relação as amostras imersas em 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄, o pico anódico observado em 0,6 mol/L NaCl foi suprimido pela adição de 0,3 mol/L H₂SO₄ em ambos os materiais. Além disso, é possível observar uma diferença no comportamento eletroquímico entre as amostras nas diferentes condições de tratamento térmico. No aço 3A, quando a temperatura de envelhecimento aumentou para 600°C, a densidade de corrente de passivação aumentou, de 5 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para amostra envelhecida a 450 °C para 15 $\mu\text{A cm}^{-2}$ na amostra envelhecida a 600 °C, enquanto todas as amostras do aço 1B apresentaram comportamento semelhante na faixa de potencial estudada (com uma densidade de corrente de passivação de cerca de 8 $\mu\text{A cm}^{-2}$).

A figura 18 é a imagem de elétrons secundários da amostra 1B envelhecida a 450 °C após os testes de polarização potenciodinâmica em 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄. Como pode ser observado, a corrosão por pites é nucleada principalmente nas inclusões. Resultados semelhantes foram obtidos na análise da superfície das amostras nos demais meios investigados. Como mencionado anteriormente, as inclusões não metálicas atuam como locais preferenciais para a corrosão localizada. No entanto, com base nos resultados de polarização, a presença das inclusões em ambos os materiais, parece não

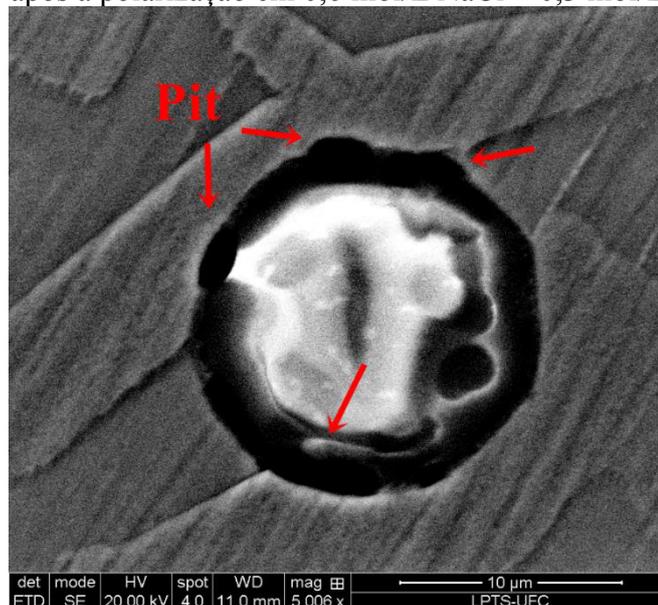
influenciar significativamente a resistência à corrosão nos meios estudados, visto que todas as curvas apresentaram uma ampla faixa de potencial de passivação, baixa densidade de corrente passiva e a área de histerese pequena.

Figura 17 – Curvas de polarização cíclica das amostras 1B e 3A em (a) 0,6 mol/L NaCl, (b) 0,3 mol/L H₂SO₄ e (c) 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄.



Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 18 – Imagem de elétrons secundários para uma amostra de aço 1B envelhecida a 450 °C após a polarização em 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄.



Fonte: própria da autora, 2019.

5.3.1.3 Cronoamperometria

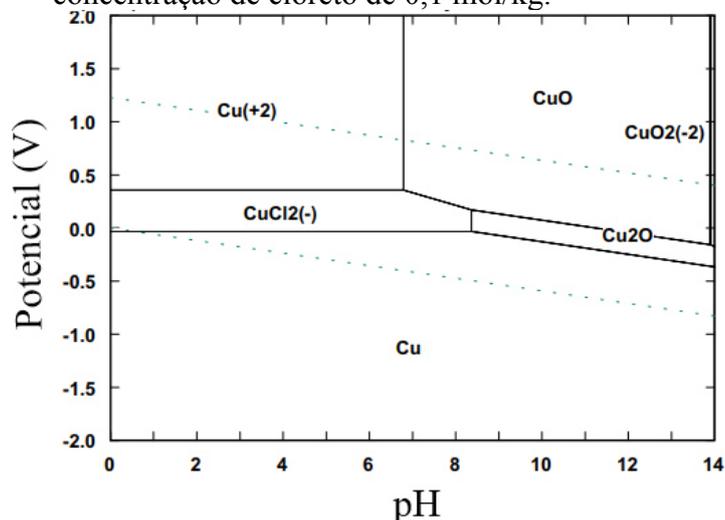
Nas figuras 20 a 25 são apresentados os resultados da evolução da corrente no potencial onde observou-se o pico de corrente anódica nas curvas de polarização (400 mV x Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.)) para as amostras de AID 1B e 3A em 0,6 mol/L NaCl, 0,3 mol/L H₂SO₄ e 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄ a 25°C. A densidade de corrente no estado estacionário é um parâmetro importante utilizado para entender a cinética de crescimento e dissolução do filme passivo. A variação da densidade de corrente em um dado potencial pode estar relacionada à mudança na estrutura e nas propriedades do filme passivo (Xia *et al.* 2013).

A característica comum para as curvas de 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 nesses valores, até valores estáveis com o crescimento do filme passivo. A baixa corrente observada ao longo da medida sugere que a dissolução do metal pode ocorrer, mas a uma taxa muito baixa no estado passivo, que é uma consequência da formação do filme passivo na superfície da amostra (MIYATA; HANDA; TAKAZAWA, 1990).

Uma análise qualitativa dos gráficos apresentados nas figuras 20 e 21 permite concluir que o número e a amplitude dos transientes de corrente é consideravelmente maior para as amostras de AID 1B testadas em NaCl 0,6 mol/L, enquanto as amostras do aço 3A

apresentaram poucos transientes de corrente e de curta duração. Dessa forma, observa-se uma crescente atividade eletroquímica na superfície das amostras que possuem Cu (1B) em comparação com as amostras sem Cu (3A) para todas as condições de envelhecimento no potencial estudado. Quanto menor o número total de transientes em determinado momento, maior é a resistência à corrosão da liga (BERTHOMÉ; MALKI; BARAOUX, 2006), porque os transientes da corrente na região passiva indicam processos de iniciação, crescimento temporário e/ou repassivação relacionados a pites metaestáveis (JIANG *et al.* 2016). Transientes de corrente devido ao crescimento de pite metaestável evidencia um aumento lento seguido por uma queda acentuada se o pite foi repassivado. Muitos eventos de pites que crescem metaestáveis não alcançam a estabilidade. Esses eventos ocorrem devido à quebra localizada da passividade e morrem devido à reação de repassivação da superfície do metal causada pela instabilidade localizada. A razão desse fenômeno é pelo fato de que os pites em aços inoxidáveis crescem sob controle de difusão. Durante o crescimento estável, a barreira de difusão é fornecida pela própria profundidade do pite, essa condição permite uma concentração de sal de metal saturada necessária para manter a dissolução metálica. No estado metaestável inicial, a barreira de difusão é fornecida por um remanescente do filme passivo. Uma vez que é conseguida a transição para estabilidade, o crescimento eficaz do pite é indeterminado (PUJAR; MUDALI; SINGH, 2011). Os resultados mostram então, que a adição de 3.01%p Cu diminuiu a resistência do material à nucleação e crescimento de pites metaestáveis. O diagrama de Pourbaix para o sistema Cu-Cl⁻-H₂O a 25°C, considerando uma concentração de 0,1 mol/kg é apresentado abaixo na Figura 19 e é útil para entender os resultados observados em NaCl.

Figura 19 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Cu-Cl⁻-H₂O a 25°C considerando uma concentração de cloreto de 0,1 mol/kg.



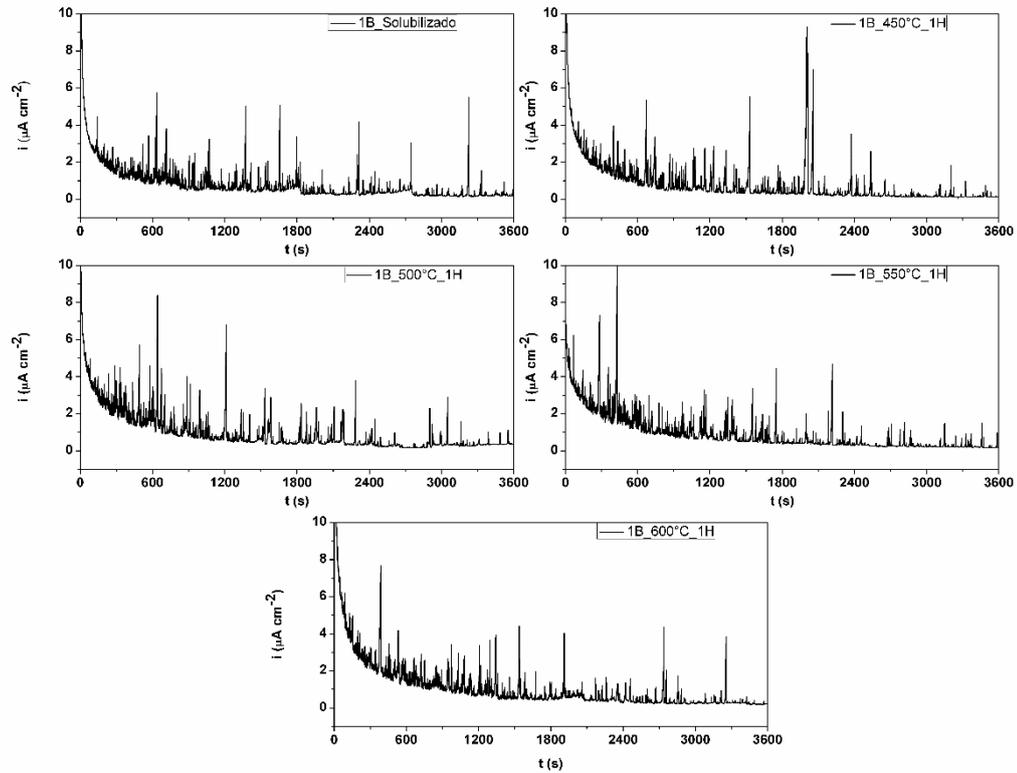
Fonte: Fonte: Adaptado de KING, 2002.

No caso de soluções neutras contendo cloreto, uma vez que a camada passiva foi atacada localmente por íons Cl^- , as reações anódicas ocorrem dentro do pite, em que o pH da solução é menor e a concentração de Cl^- é alta. Dessa forma, a partir do diagrama de Pourbaix é possível observar que por volta de 0,4 V, o cobre se dissolve por perda de elétrons para formar Cu^{2+} em pH ácido, que é a condição do eletrólito dentro do pite. Assim, neste potencial há uma perda de estabilidade do filme passivo relacionada a dissolução do cobre para Cu^{2+} (Ver equação 5.3). Isso explica a maior atividade eletroquímica observada para as amostras com cobre neste potencial na presença de cloreto.



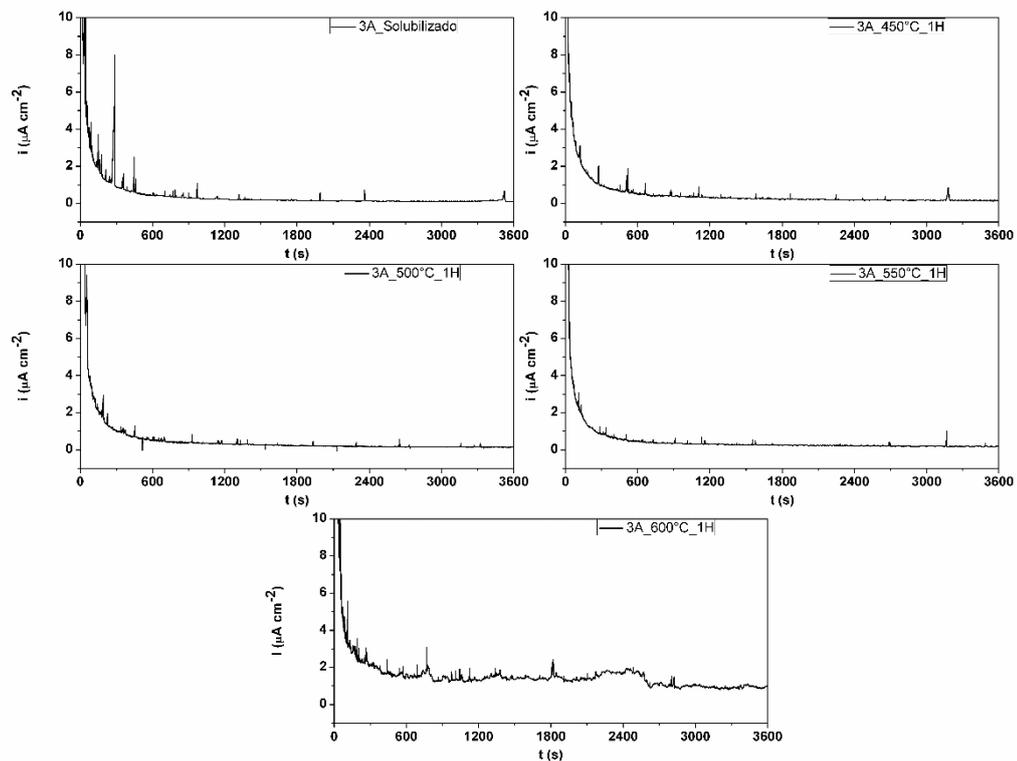
Por outro lado, com a adição de ácido sulfúrico à solução de cloreto, observa-se na figura 26 uma redução no número e na amplitude dos transientes de corrente nas amostras de AID 1B. Já as amostras sem cobre (3A), como mostra a figura 27, possuem o sinal com pouco ou nenhum transiente de corrente, confirmando o efeito prejudicial da presença do cobre à iniciação de pites metaestáveis. Para as amostras imersas em H_2SO_4 0,3 mol/L (Figuras 24 e 25) não é possível observar a presença de transientes de corrente em ambos os materiais 1B e 3A. Esse resultado mostra que a adição de Cu diminuiu a taxa de corrosão em soluções de ácido sulfúrico, fato que está em boa concordância com outros trabalhos na literatura (YAMAMOTO; ASHJURA; KAMISAKA, 1986; JEON *et al.* 2015). O mecanismo de melhoria da resistência à corrosão em ácido sulfúrico relacionado à adição de cobre considera a formação de depósitos metálicos no sítio corroído que dificulta a dissolução anódica do aço (UJIRO *et al.* 2001; YAMAMOTO; ASHJURA; KAMISAKA, 1986).

Figura 20 - Cronoamperometria para o aço **1B** nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) em 0,6 mol/L NaCl.



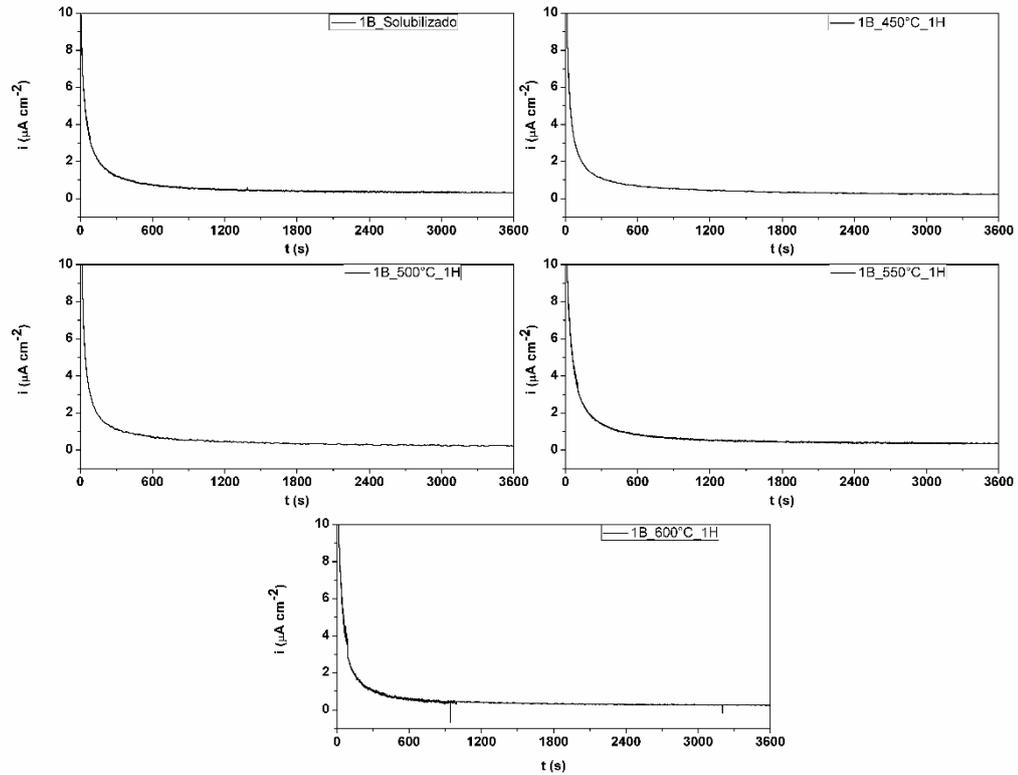
Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 21 - Cronoamperometria para o aço **3A** nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) em 0,6 mol/L NaCl.



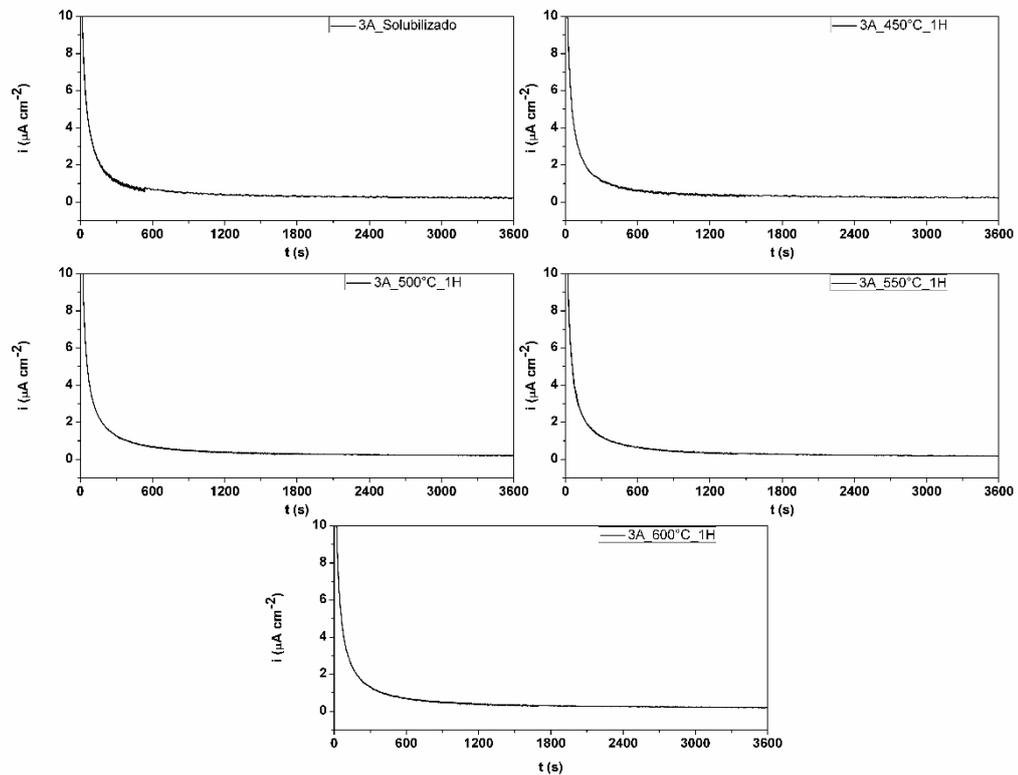
Fonte: própria da autora, 2019

Figura 22 - Cronoamperometria para o aço **1B** nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) em 0,3 mol/L H₂SO₄.



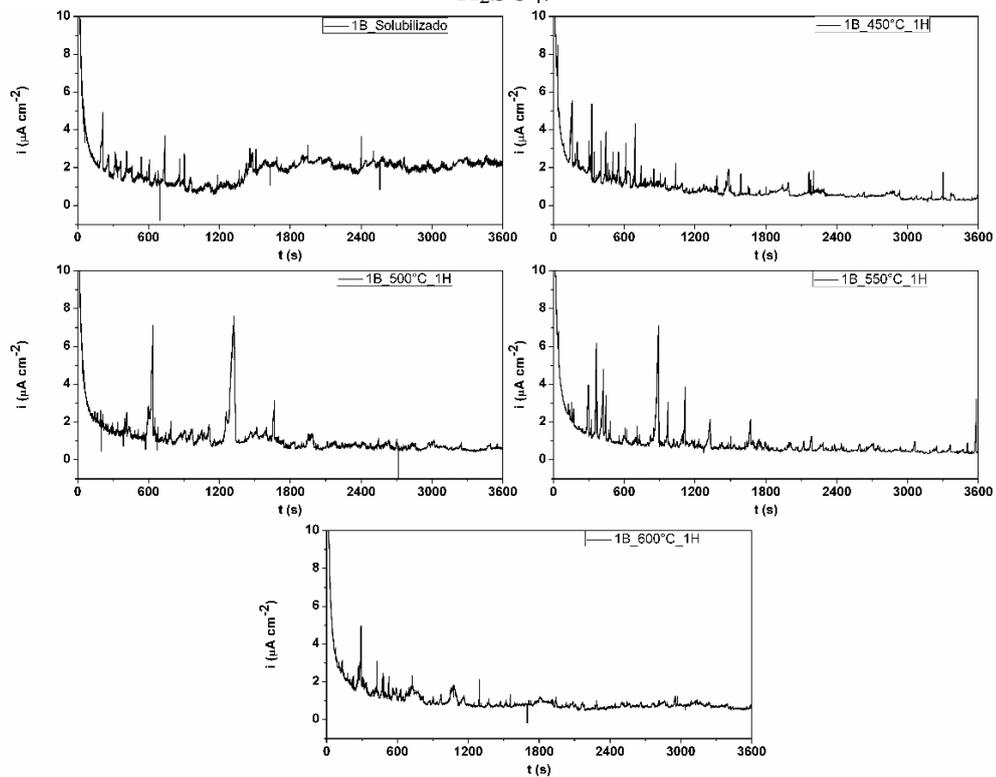
Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 23- Cronoamperometria para o aço **3A** nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) em 0,3 mol/L H₂SO₄.



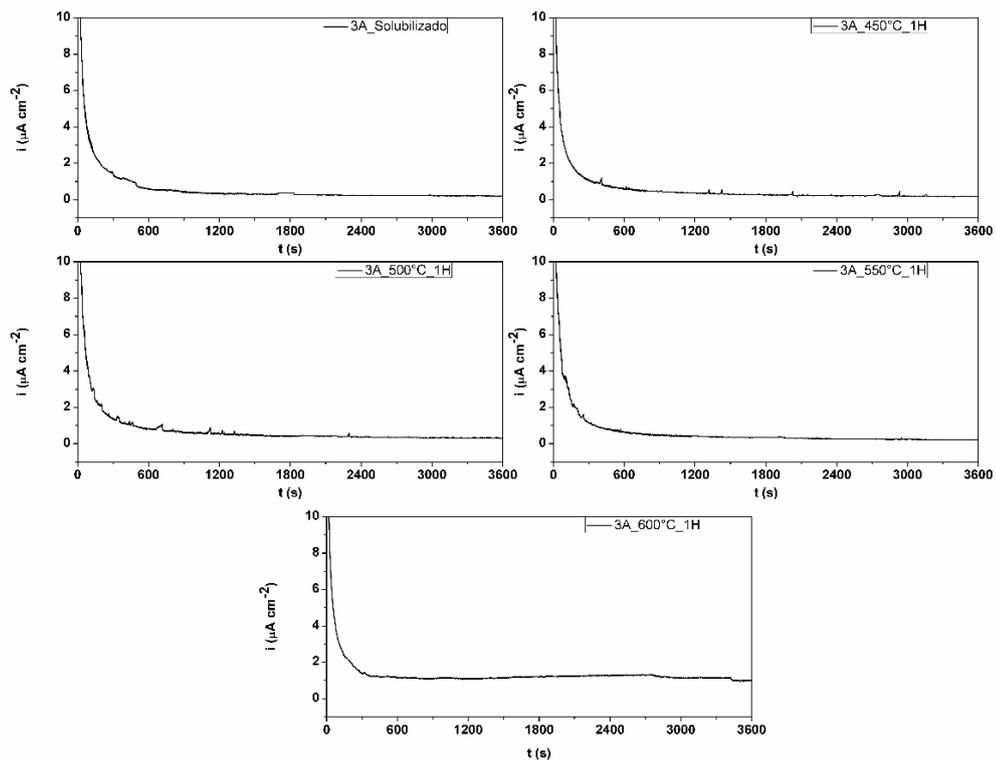
Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 24 - Cronoamperometria para o aço **1B** nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) em 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄.



Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 25 - Cronoamperometria para o aço **3A** nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) em 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄.

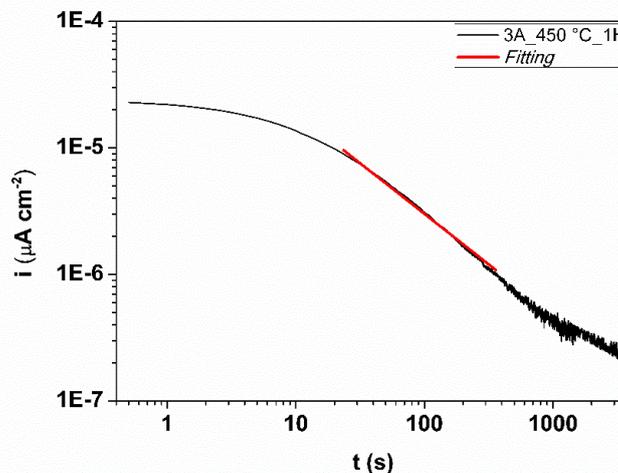


Fonte: própria da autora, 2019.

A dependência em função do tempo da corrente potencioestática pode ser expressa pela equação (5.2) (LAKATOS-VARSINYI; FALKENBERGB; OLEFJORD, 1997; QIAO *et al.* 2009), onde i_0 representa a corrente inicial e k a inclinação das linhas retas no gráfico em escala logarítmica de ambos os eixos corrente versus o tempo ($\log i$ x $\log t$) no potencial de 400 mV vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.), como mostrado na figura 26.

$$i(t) = i_0 \cdot 10^{-kt} \quad (5.2)$$

Figura 26 – Log i versus log t mostrando o ajuste para o cálculo do parâmetro k , de uma amostra de aço 3A na condição solubilizada em 0,3 mol/L H₂SO₄.



Fonte: própria da autora, 2019.

A tabela 10 mostra os valores de k para o AID 1B em cada condição experimental. É possível observar que a exposição do aço em solução de cloreto mostra os menores valores de k , variando de 0,40 a 0,49. Por outro lado com a adição de ácido sulfúrico à solução de cloreto, esses valores aumentam e variam de 0,70 a 0,77. Para a solução de 0.3 mol/L H₂SO₄, esses valores variam de 0,71 a 0,80. Por outro lado, a análise dos valores do parâmetro k para o AID 3A (tabela 11), mostra valores altos em todas as condições estudadas. Em solução de cloreto esses valores variam de 0,83 a 0,92 e com a adição de ácido sulfúrico (0.6 mol/L NaCl + 0.3 mol/L H₂SO₄) esses valores caem, ficando entre 0,66 e 0,80, sendo a amostra envelhecida a 600°C a de menor valor. E por fim em solução de 0.3 mol/L H₂SO₄, os valores ficam entre 0,75 e 0,84. Para o aço 3A os valores de k decrescem na ordem dos meios NaCl > (H₂SO₄ + NaCl) > H₂SO₄. De acordo com a literatura $k = 1$ é usualmente relacionado à formação de um filme passivo altamente protetor e compacto, enquanto $k = 0,5$ indica a presença de um filme poroso (LAKATOS-VARSINYI; FALKENBERGB; OLEFJORD, 1997; QIAO *et al.* 2009).

Dessa forma, os resultados experimentais sugerem que o filme formado nas amostras do AID 3A a 400 mV x Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.), é mais compacto do que o formado no AID 1B, mesmo em solução de cloreto. Adicionalmente, os baixos valores observados para o aço 1B em 0.6 mol/L NaCl, sugerem a formação de um filme poroso na superfície dessas amostras. Isso explica a menor resistência à iniciação e crescimento de pites metaestáveis para o aço 1B. Além disso, para o aço 1B (tabela 9) é possível observar uma tendência comum a todos os meios de estudo, os valores de k das amostras envelhecidas são maiores que os da amostra solubilizada, este aumento em k é uma indicação de que as propriedades protetoras dos filmes passivos no potencial investigado foram melhoradas com o envelhecimento. Essa tendência não é observada para o aço 3A.

Tabela 10 – Valores do parâmetro k obtidos a partir do gráfico ($\log i$ x $\log t$) das amostras de AID 1B nas soluções de teste.

Amostra	Parâmetro k		
	0,6 mol/L NaCl	0,3 mol/L H ₂ SO ₄	0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H ₂ SO ₄
1B_Solubilizado	0,40 ± 0,04	0,71 ± 0,03	0,70 ± 0,07
1B_450 °C_1 h	0,48 ± 0,03	0,73 ± 0,01	0,74 ± 0,02
1B_500 °C_1 h	0,49 ± 0,09	0,75 ± 0,05	0,74 ± 0,01
1B_550 °C_1 h	0,40 ± 0,01	0,74 ± 0,02	0,77 ± 0,00
1B_600 °C_1 h	0,49 ± 0,01	0,80 ± 0,07	0,77 ± 0,04

Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 11 – Valores do parâmetro k obtidos a partir do gráfico ($\log i$ x $\log t$) das amostras de AID 3A nas soluções de teste.

Amostra	Parâmetro k		
	0,6 mol/L NaCl	0,3 mol/L H ₂ SO ₄	0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H ₂ SO ₄
3A_Solubilizado	0,89 ± 0,02	0,78 ± 0,06	0,80 ± 0,04
3A_450 °C_1 h	0,83 ± 0,00	0,76 ± 0,04	0,80 ± 0,02
3A_500 °C_1 h	0,92 ± 0,00	0,76 ± 0,01	0,82 ± 0,01
3A_550 °C_1 h	0,95 ± 0,07	0,75 ± 0,04	0,82 ± 0,02
3A_600 °C_1 h	0,89 ± 0,02	0,84 ± 0,00	0,66 ± 0,02

Fonte: própria da autora, 2019.

5.3.1.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Nesta seção são apresentados o comportamento do sistema amostra/filme/solução nas soluções de 0,6 mol/L NaCl, 0,3 mol/L H₂SO₄ e 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄ a 25°C, por meio de medidas de EIE no potencial de circuito aberto, conforme a metodologia descrita no capítulo referente à “Metodologia Experimental”. Os resultados são mostrados inicialmente na forma de gráficos de Nyquist e em seguida na forma de Bode em cada condição experimental.

As figuras 27 a 29 mostram os diagramas de Nyquist para ambos os AID 1B e 3A nas diferentes condições estudadas. É possível observar que os diagramas possuem o formato semelhante em todos os meios, sendo a principal diferença entre eles os valores de impedância medidos. Os sistemas são caracterizados por um único arco que não se completa na região de baixas frequências, exibindo um comportamento tipicamente capacitivo ao longo de toda a faixa de frequência estudada. Tal comportamento pode ser devido ao fato de que ou o intervalo de frequência pode não ser suficiente para obter completamente o espectro de impedância, ou a resistência dos processos de solubilização causaram um aumento da resistência à corrosão. A presença do arco capacitivo é atribuída à processos de transferência de carga na interface metal/eletrólito, representando os fenômenos associados a capacitância da dupla camada elétrica. Em medidas de impedância, o diâmetro do arco está relacionado à resistência à transferência de carga (R_{ct}) na interface metal/solução.

Outra característica observada a partir dos diagramas de Nyquist para o sistema em estudo é a distorção (achatamento) dos arcos. Em outras palavras, os semicírculos encontram-se centrados abaixo do eixo real. A literatura propõe algumas explicações para esse comportamento, tais como o aumento da rugosidade da superfície (RAMMELT; REINHARD, 1987; ZHANG; LYON, 1994; RIES, 2003), heterogeneidade do filme de óxido dielétrico (JUTTNER, 1990), efeitos de transporte de massa através dos poros nos filmes (MURRAY; MORAN; GILEADI, 1988; MULDER; SLUYTERS, 1988; SILVERMAN; CARRICO, 1988) e efeitos geométricos (ZHANG; LYON, 1994; MULDER; SLUYTERS, 1988) que levam a uma distribuição não uniforme da corrente na superfície do eletrodo.

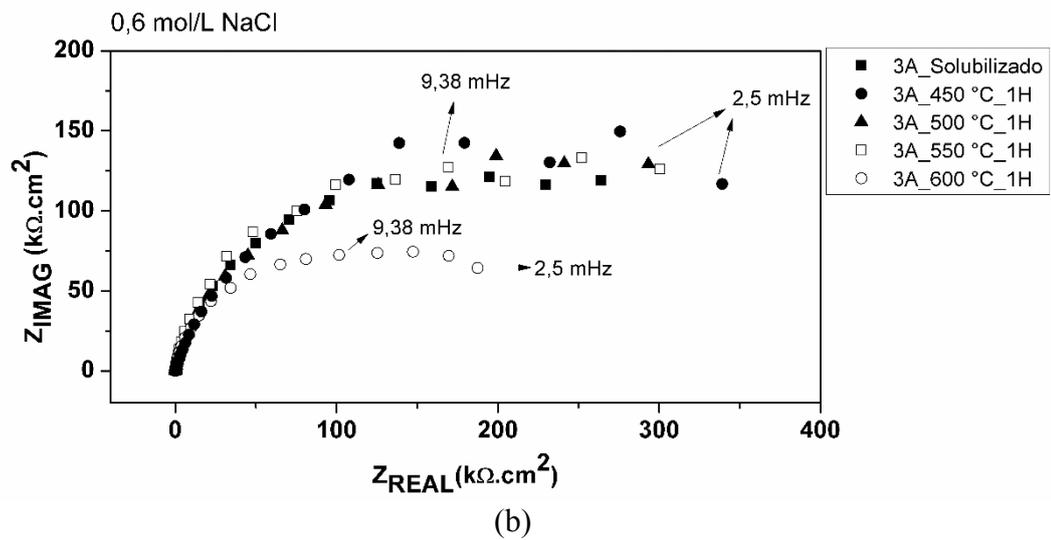
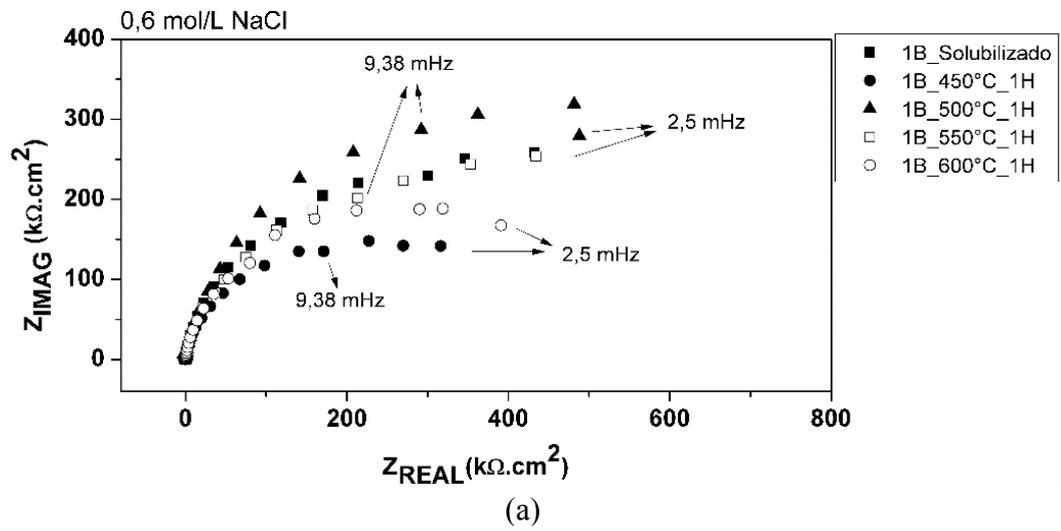
Nos meios de NaCl e H₂SO₄ os valores de impedância observados nos diagramas foram sempre maiores para as amostras contendo Cu (1B) em cada condição de tratamento térmico. Os baixos valores de impedância para as amostras sem Cu (3A) apontam para uma maior suscetibilidade à corrosão. Isso indica que a adição de Cu melhora a resistência à

corrosão do filme passivo nesses meios. Observou-se também que os valores de impedância foram maiores no meio contendo 0,6 mol/L NaCl em comparação ao meio de ácido sulfúrico para ambos os materiais. Este fato é surpreendente, a princípio, visto que outros trabalhos têm demonstrado que o cobre melhora consideravelmente a resistência à corrosão generalizada do aço inoxidável em ácido sulfúrico (SEO *et al.*, 1986; PARDO *et al.*, 2007).

Entre as amostras envelhecidas, observa-se um efeito prejudicial do envelhecimento a 450°C para o aço 1B e do envelhecimento a 600 °C para o aço 3A em 0,6 mol/L NaCl (Fig. 27), apresentando valores de impedância menores do que as demais amostras. Nota-se ainda que as amostras de aço 3A possuem valores de impedância semelhantes em NaCl, com exceção da amostra envelhecida a 600°C. Para as amostras imersas em solução de 0,3 mol/L H₂SO₄ (Fig. 28) um comportamento semelhante é observado para ambos os aços: as amostras envelhecidas apresentaram valores de impedância mais elevados que a amostra na condição solubilizada. Esse efeito é mais pronunciado para o AID 3A. Esta tendência pode ser uma indicação do efeito benéfico do envelhecimento de curta duração na resistência à corrosão desse material nessas condições experimentais, como observado nas curvas de polarização (ver Fig. 17). Entretanto, entre as amostras envelhecidas observa-se uma redução nos valores de impedância com o aumento da temperatura de envelhecimento no meio 0,3 mol/L H₂SO₄, novamente esse efeito é mais pronunciado para o AID 3A.

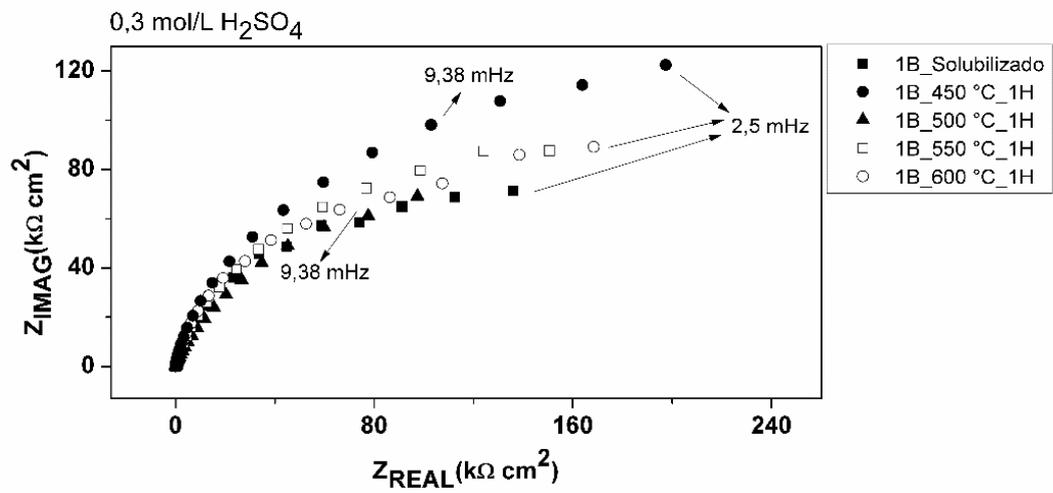
Um comportamento diferente é observado na solução mista de NaCl + H₂SO₄. É possível notar uma tendência comum nos dois aços, os valores de impedância são maiores para as amostras solubilizadas, e entre as amostras envelhecidas, observa-se uma diminuição nesses valores com o aumento da temperatura de envelhecimento, sendo o pior comportamento observado para a amostra envelhecida a 600°C. Esse resultado é oposto ao que foi observado para as amostras na condição solubilizada nos dois meios separadamente, mostrando o efeito sinérgico prejudicial dos íons Cl⁻ e SO₄²⁻ em ambas as ligas nesta condição de tratamento térmico.

Figura 27 – Diagramas de Nyquist em 0,6 mol/L NaCl para o AID (a) 1B e (b) 3A nas diferentes condições de tratamento térmico.

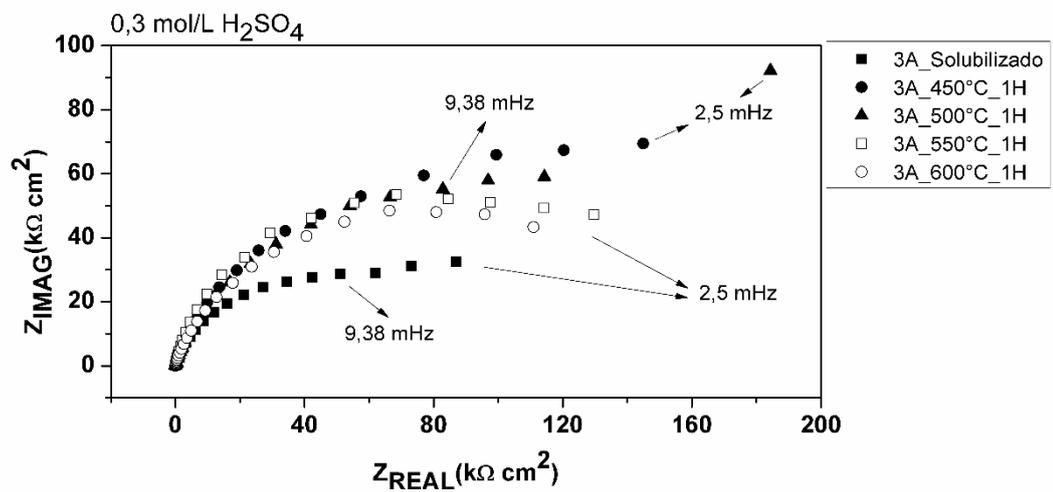


Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 28 – Diagramas de Nyquist em $0,3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ para o AID (a) **1B** e (b) **3A** nas diferentes condições de tratamento térmico.



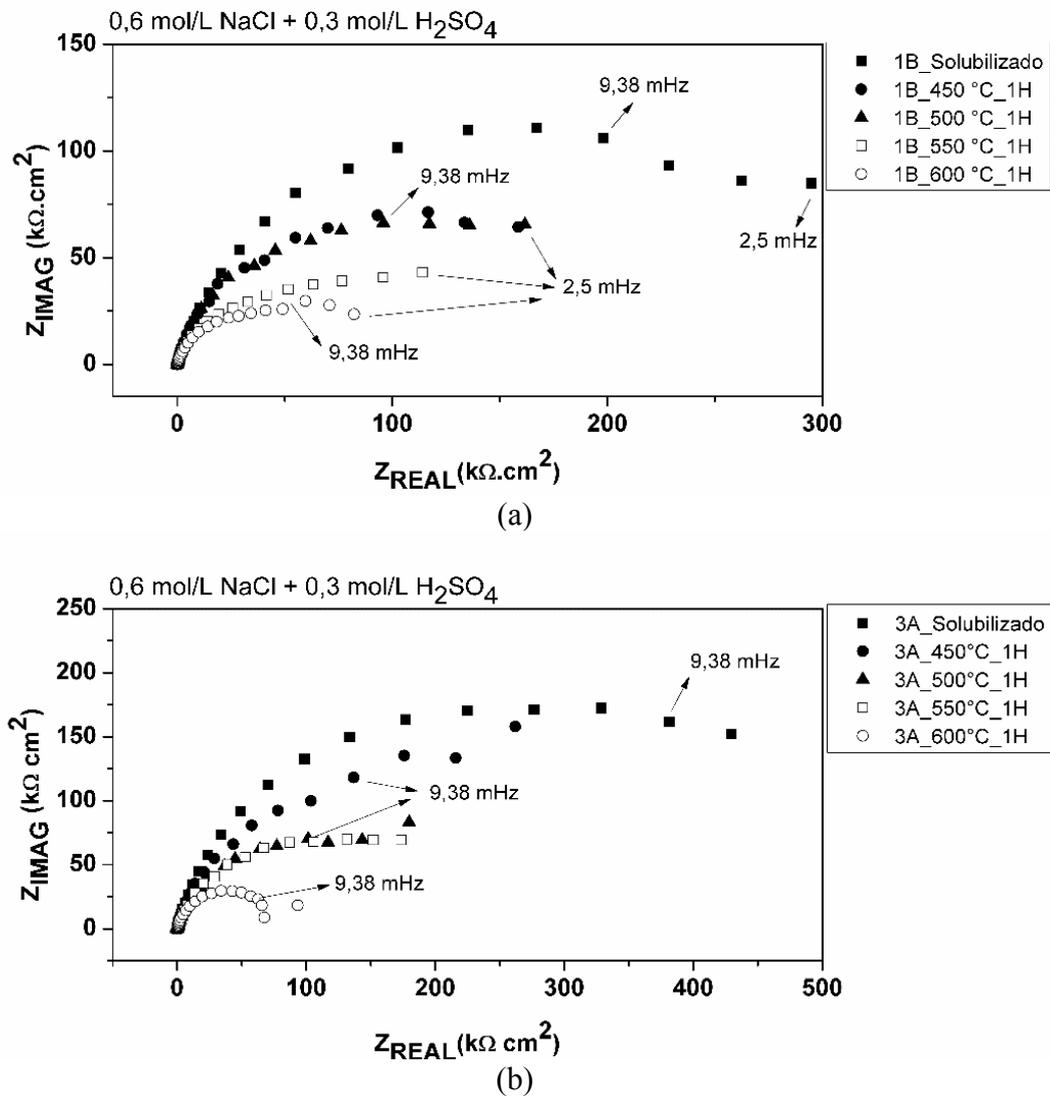
(a)



(b)

Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 29 – Diagramas de Nyquist em 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄ para o AID (a) 1B e (b) 3A nas diferentes condições de tratamento térmico.



Fonte: própria da autora, 2019.

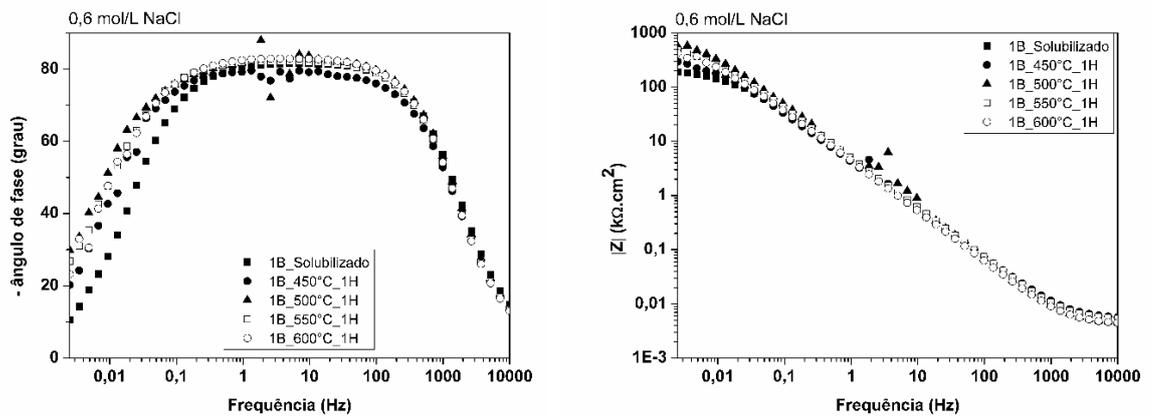
As figuras 30 a 32 apresentam os diagramas de Bode de ângulo de fase e módulo de impedância dos AID 1B e 3A. Em todas as condições investigadas, os diagramas do ângulo de fase versus frequência, bem como o diagrama do módulo de impedância versus frequência, praticamente não se modificam com o envelhecimento, indicando baixa atividade e alta estabilidade para ambos os materiais, 1B e 3A, nesses meios.

Em NaCl, os diagramas de ambos os materiais são caracterizados por um pico em médias e baixas frequência com ângulos de fase que se aproximam de -90° em uma ampla faixa de frequência, sugerindo a formação de filmes passivos estáveis. Esse resultado caracteriza um comportamento capacitivo de ambos AID estudados na solução de cloreto.

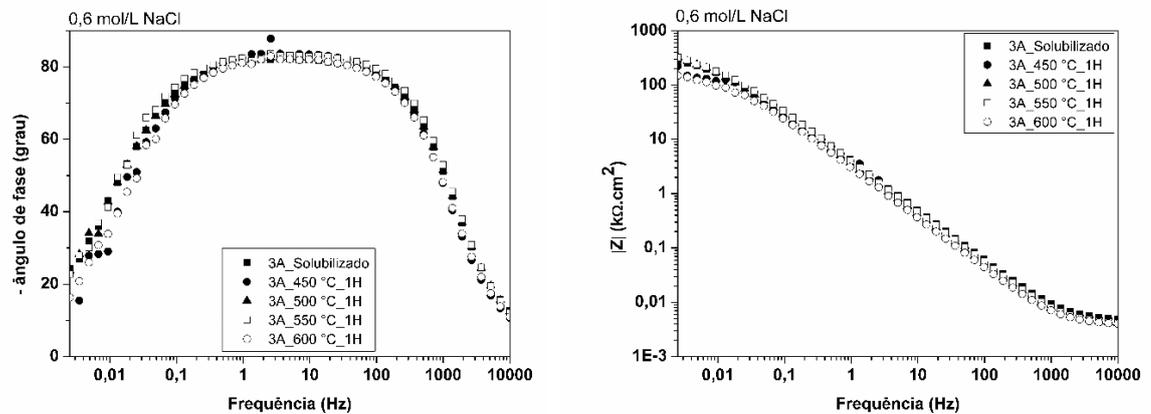
Analisando os diagramas para os meios de ácido sulfúrico e solução mista de cloreto e ácido sulfúrico, é possível notar um pico em média e baixas frequências com aparência deformada que parece indicar um segundo processo, além disso também é possível notar uma ligeira diminuição no ângulo de fase, com valores que se aproximam de -80° . Um maior ângulo de fase para o meio de cloreto indica uma camada passiva mais protetora.

Figura 30 – Diagramas de Bode em $0,6 \text{ mol/L NaCl}$ para o AID (a) **1B** e (b) **3A** nas diferentes condições de tratamento térmico.

(a)



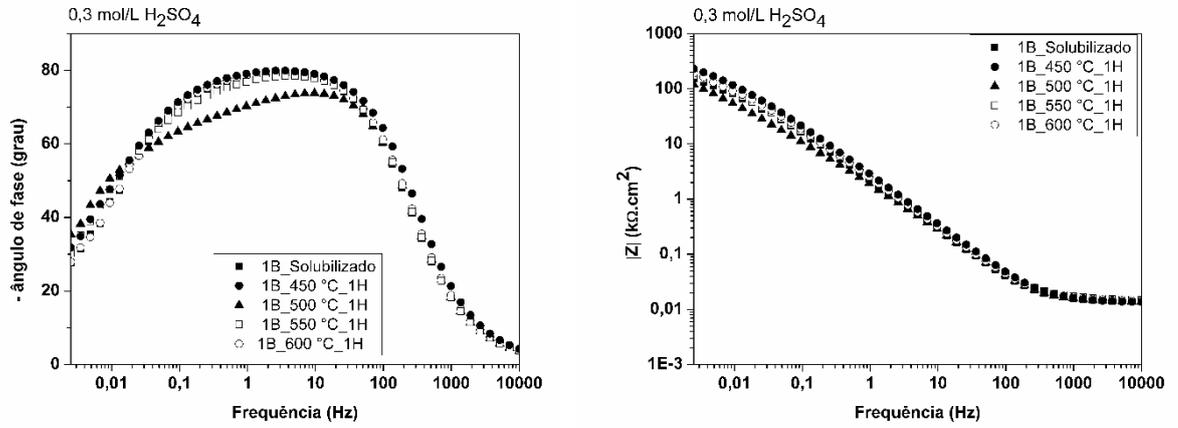
(b)



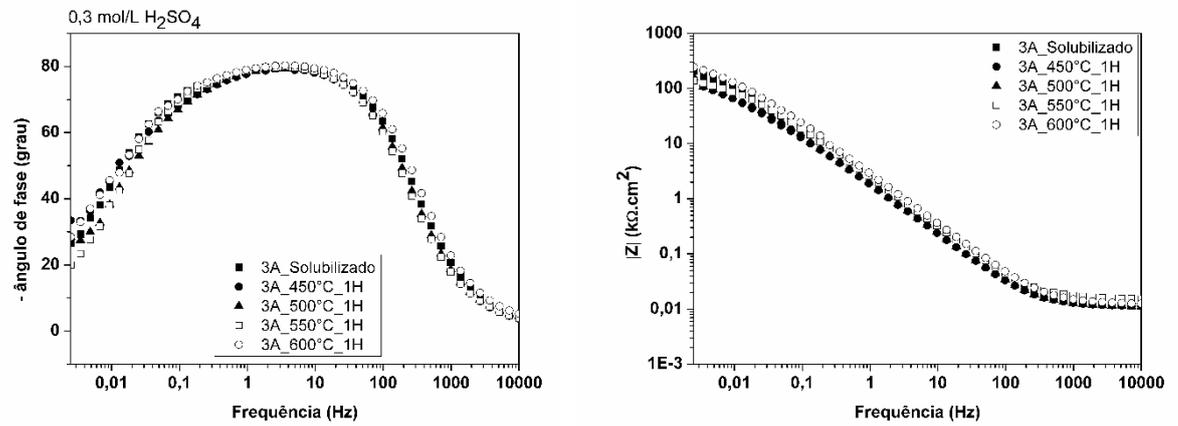
Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 31 – Diagramas de Bode em $0,3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ para o AID (a) 1B e (b) 3A nas diferentes condições de tratamento térmico.

(a)



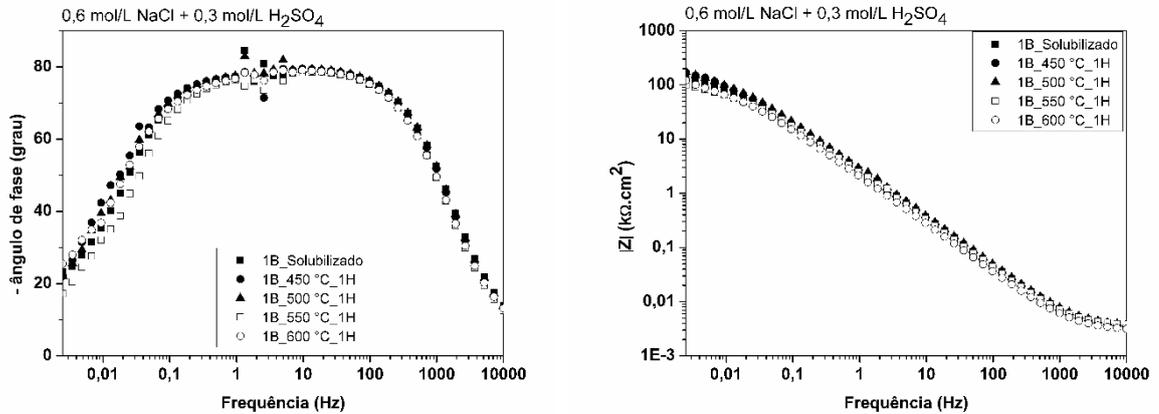
(b)



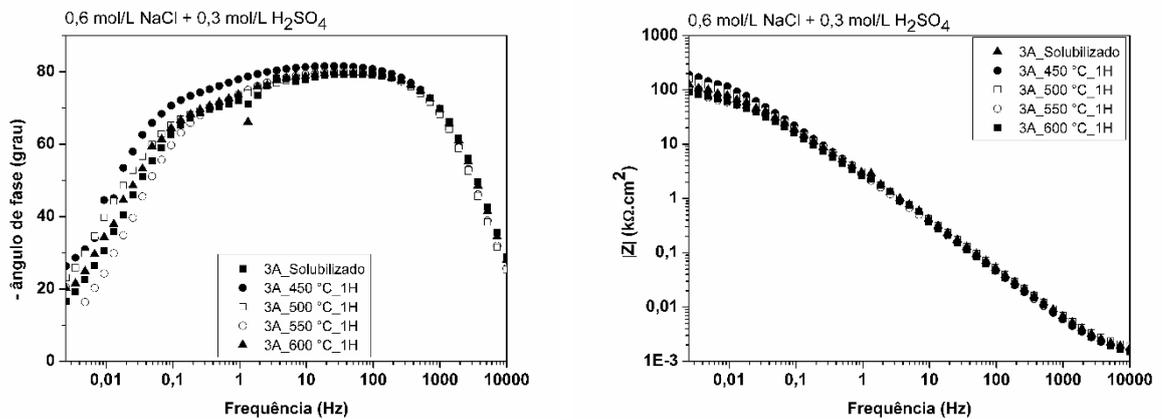
Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 32 – Diagramas de Bode em $0,6 \text{ mol/L NaCl} + 0,3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ para o AID (a) **1B** e (b) **3A** nas diferentes condições de tratamento térmico.

(a)



(b)



Fonte: própria da autora, 2019.

5.3.1.5 Ajuste dos dados de EIE através de circuitos elétricos equivalentes (CEE)

A técnica de EIE nos permite correlacionar as propriedades do sistema eletroquímico na interface eletrodo/solução com circuitos modelos, os quais consistem de componentes discretos equivalentes aos diferentes parâmetros do sistema eletroquímico. A aplicação de forma analógica de CEE nessa interface, permite modelá-la de modo a obter dados quantitativos referentes a essa região. Diferentes modelos foram propostos para interpretar espectros de impedância em uma superfície de metal passiva. Com base em trabalhos anteriores (FONTES, 2009; CUI *et al.*, 2007; LUO *et al.*, 2012; TIAN *et al.*, 2018), os CEE mostrados nas figuras 34 e 35 foram adotados para ajustar os dados experimentais de impedância dessa primeira parte do trabalho. A tabela 12 resume os CEE utilizados nos diferentes meios investigados nesta seção.

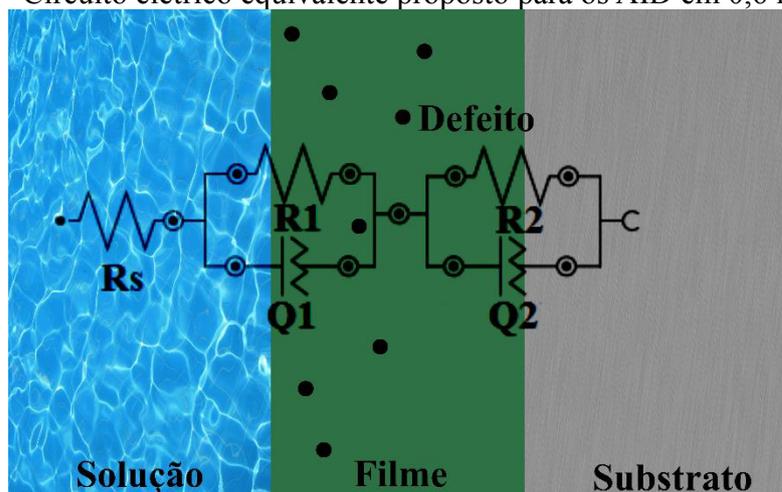
Tabela 12 – CEE utilizados para o ajuste dos dados de EIS nos meios (i) 0,6 mol/L NaCl; (ii) 0,3 mol/L H₂SO₄ e (iii) 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄ para os AID 1B e 3A.

Material/Solução	1B	3A
(i)		
(ii), (iii)		

Fonte: própria da autora, 2019.

O primeiro modelo apresentado na figura 33 foi utilizado para ajustar os dados experimentais de impedância em 0,6 mol/L NaCl. Este circuito representa a camada protetora de caráter duplex do aço inoxidável conforme indica a literatura (HAKIKI *et al.*, 1995; 1998; TERADA, 2008; FONTES, 2009). O elemento R_s é referente à resistência do eletrólito. O parâmetro Q (elemento de fase constante ou *constant phase element* - CPE) tem sido amplamente utilizado e representa a possibilidade de uma capacitância não ideal que corresponde à distribuição dos tempos de relaxação associados à diferentes fenômenos físicos, como rugosidade superficial, distribuição de sítios ativos, adsorção de inibidores e formação de camadas porosas (IGUAL MUNOZ *et al.*, 2006; LUO *et al.*, 2012; TIAN *et al.*, 2018). O primeiro processo (R_1Q_1) em frequências mais altas representa a camada que está em contato com o eletrólito, que no caso é a solução de cloreto, esta camada é mais porosa e é composta principalmente por óxidos de ferro. O segundo processo (R_2Q_2) representa a camada mais interna que apresenta menos densidade de defeitos e é constituída por óxidos de cromo.

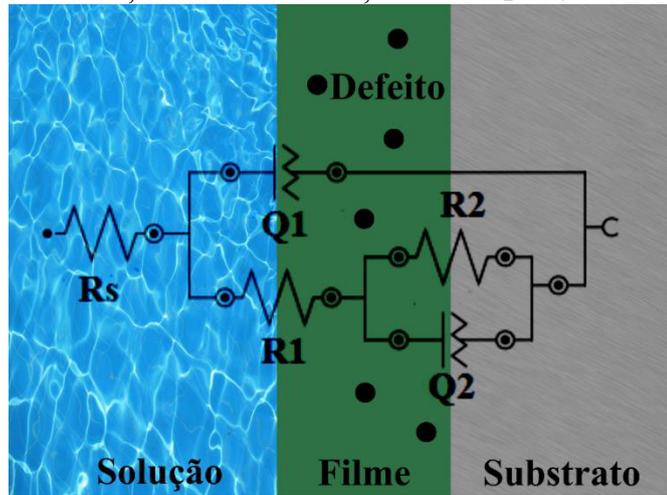
Figura 33 – Circuito elétrico equivalente proposto para os AID em 0,6 mol/L NaCl.



Fonte: própria da autora, 2019.

Na figura 34 é mostrado o modelo proposto para ajustar os dados experimentais de impedância em meio de ácido sulfúrico e em meio misto de cloreto e ácido sulfúrico. Este segundo modelo assume que o filme passivo não cobre totalmente o metal e não pode ser considerado como uma camada homogênea, mas sim como uma camada de estrutura porosa mostrando um comportamento capacitivo não ideal. De fato, superfícies de sólidos na faixa ativa e filmes passivos formados sobre substratos metálicos não podem ser considerados como idealmente homogêneos (IGUAL MUNOZ *et al.*, 2007). O circuito consiste de uma resistência do eletrólito (R_s) conectada em série com duas constantes de tempo $R_1[Q_1(R_2Q_2)]$. No primeiro processo (R_1Q_1) em frequências mais altas, o parâmetro Q_1 representa o comportamento capacitivo do filme passivo formado associado à região externa do filme, acoplado a uma resistência R_1 devido aos processos de transferência de espécies carregadas na interface solução/filme. No segundo processo detectado, Q_2 e R_2 representam os processos redox que ocorrem no filme, Q_2 representa o comportamento capacitivo na interface filme/substrato metálico (região interna do filme) e R_2 a resistência de transferência de carga correspondente (FREIRE *et al.*, 2011; LUO *et al.*, 2012).

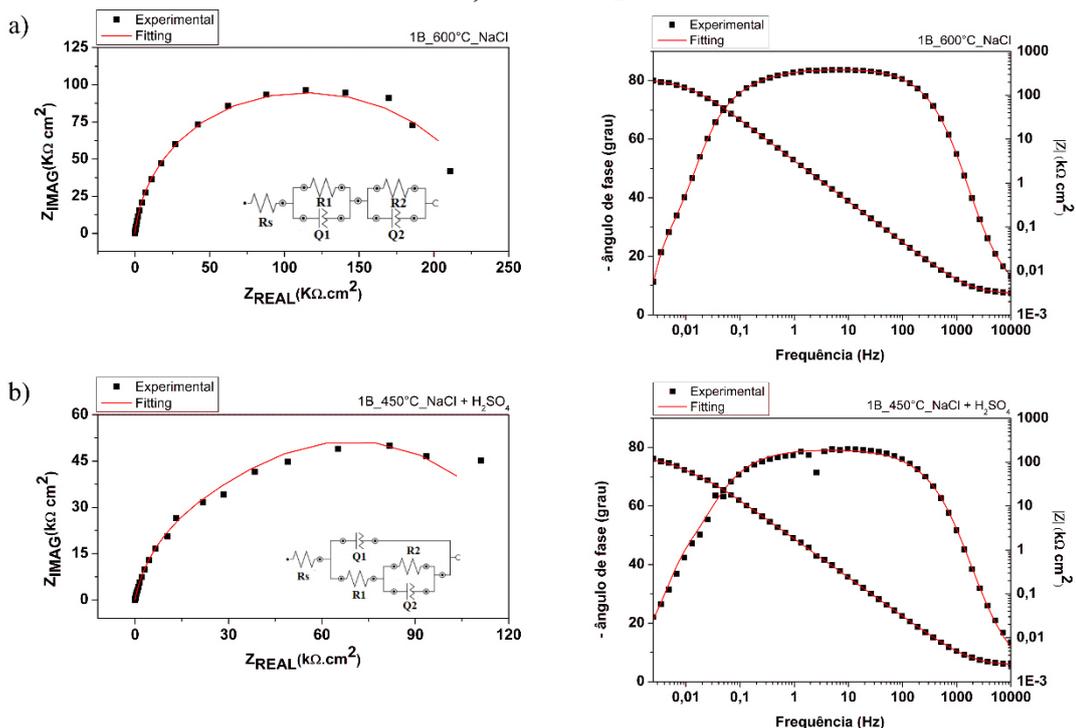
Figura 34 – Circuito elétrico equivalente proposto para os AID imersos em 0,3 mol/L H₂SO₄ e 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄.



Fonte: própria da autora, 2019.

Um exemplo dos ajustes obtidos com cada circuito é apresentado na figura 35, mostrando uma boa concordância entre as previsões do CEE e os dados experimentais com valores de qui-quadrado, χ^2 , em torno de 10^{-2} . Nas tabelas 13 a 18 são apresentados os valores médios e o desvio padrão dos parâmetros obtidos com o ajuste dos dados experimentais nos três meios estudados nesta primeira seção do trabalho.

Figura 35 – Exemplo de ajustes obtidos a partir dos dados experimentais de impedância para o AID 1B envelhecido a 600 °C em 0,6 mol/L NaCl e envelhecido a 450°C em 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄.



Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 13 – Valores dos parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 33 para o aço 1B em solução de **0,6 mol/L NaCl**.

AMOSTRA	R_s $\Omega.cm^2$	CPE 1		R_1 $k\Omega.cm^2$	R_2 $k\Omega.cm^2$	CPE 2	
		Y_0	N1			Y_0	N2
Solubilizado	$3,87 \pm 0,01$	$77,1 \pm 2,1$	$0,98 \pm 0,01$	$103,0 \pm 4,7$	$277,0 \pm 9,3$	$110,0 \pm 11,3$	$0,90 \pm 0,01$
1B_450°C	$4,90 \pm 0,56$	$192,0 \pm 0,0$	$0,95 \pm 0,02$	$132,0 \pm 24,3$	$287,0 \pm 14,1$	$110,0 \pm 29,7$	$0,91 \pm 0,04$
1B_500°C	$3,73 \pm 0,05$	$80,6 \pm 11,1$	$0,98 \pm 0,01$	$118,0 \pm 0,6$	$271,0 \pm 5,3$	$119,0 \pm 7,4$	$0,94 \pm 0,06$
1B_550°C	$3,54 \pm 0,08$	$53,7 \pm 1,4$	$0,92 \pm 0,01$	$143,0 \pm 0,9$	$345,0 \pm 14,4$	$152,0 \pm 3,08$	$0,95 \pm 0,02$
1B_600°C	$4,48 \pm 0,29$	$150,0 \pm 2,5$	$0,97 \pm 0,01$	$150,0 \pm 2,8$	$200,0 \pm 28,0$	$87,5 \pm 0,9$	$0,89 \pm 0,01$

Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 14 – Valores dos parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 33 para o aço 3A em solução de **0,6 mol/L NaCl**.

AMOSTRA	R_s $\Omega.cm^2$	CPE 1		R_1 $k\Omega.cm^2$	R_2 $k\Omega.cm^2$	CPE 2	
		Y_0	N1			Y_0	N2
Solubilizado	$3,41 \pm 0,06$	$67,8 \pm 3,6$	$0,95 \pm 0,04$	$118,0 \pm 3,5$	$219,0 \pm 4,5$	$126,0 \pm 31,1$	$0,93 \pm 0,06$
3A_450°C	$4,21 \pm 1,05$	$130,0 \pm 5,6$	$0,98 \pm 0,01$	$67,2 \pm 2,2$	$126,0 \pm 3,4$	$135,0 \pm 9,6$	$0,88 \pm 0,01$
3A_500°C	$4,21 \pm 0,31$	$165,0 \pm 6,3$	$0,97 \pm 0,01$	$65,2 \pm 3,7$	$277,0 \pm 24,1$	$73,0 \pm 2,8$	$0,88 \pm 0,01$
3A_550°C	$3,99 \pm 0,00$	$80,6 \pm 4,0$	$0,98 \pm 0,01$	$63,7 \pm 3,3$	$142,0 \pm 3,2$	$121,0 \pm 2,4$	$0,93 \pm 0,01$
3A_600°C	$4,07 \pm 0,23$	$143,0 \pm 2,0$	$0,98 \pm 0,01$	$21,0 \pm 5,6$	$150,0 \pm 2,5$	$106,0 \pm 1,2$	$0,88 \pm 0,01$

Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 15 – Valores dos parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 1B em solução de **0,3 mol/L H₂SO₄**.

AMOSTRA	R_s $\Omega.cm^2$	CPE 1		R_1 $k\Omega.cm^2$	R_2 $k\Omega.cm^2$	CPE 2	
		Y_0	N1			Y_0	N2
Solubilizado	1,61 ± 0,01	88,1 ± 2,8	0,89 ± 0,01	82,4 ± 6,6	109,0 ± 8,4	88,7 ± 0,1	0,71 ± 0,02
1B_450°C	1,46 ± 0,20	68,1 ± 3,6	0,90 ± 0,01	125 ± 0,7	186,0 ± 5,95	55,1 ± 1,2	0,71 ± 0,01
1B_500°C	1,64 ± 0,41	187,0 ± 6,9	0,85 ± 0,02	14,8 ± 1,0	190,0 ± 14,0	54,3 ± 7,8	0,63 ± 0,01
1B_550°C	1,61 ± 0,30	78,9 ± 6,4	0,89 ± 0,01	49,6 ± 2,7	190,0 ± 3,54	37,0 ± 9,9	0,65 ± 0,01
1B_600°C	1,50 ± 0,09	105 ± 1,67	0,87 ± 0,02	28,8 ± 3,7	211,0 ± 7,6	23,2 ± 1,0	0,65 ± 0,04

Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 16 – Valores dos parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 3A em solução de **0,3 mol/L H₂SO₄**.

AMOSTRA	R_s $\Omega.cm^2$	CPE 1		R_1 $k\Omega.cm^2$	R_2 $k\Omega.cm^2$	CPE 2	
		Y_0	N1			Y_0	N2
Solubilizado	1,34 ± 0,01	85,7 ± 1,2	0,89 ± 0,01	9,1 ± 2,0	93,8 ± 2,3	42,6 ± 1,1	0,56 ± 0,01
3A_450°C	2,06 ± 0,12	74,4 ± 2,4	0,89 ± 0,01	16,2 ± 0,4	124,0 ± 9,5	33,6 ± 0,1	0,57 ± 0,01
3A_500°C	1,76 ± 0,01	58,3 ± 1,2	0,92 ± 0,01	7,7 ± 3,0	122,0 ± 4,5	79,2 ± 0,1	0,77 ± 0,11
3A_550°C	1,88 ± 0,12	77,7 ± 3,6	0,89 ± 0,01	13,2 ± 4,2	92,7 ± 1,1	30,5 ± 1,6	0,50 ± 0,00
3A_600°C	1,96 ± 0,37	63,9 ± 1,0	0,91 ± 0,01	11,4 ± 4,2	92,4 ± 5,9	33,8 ± 9,8	0,67 ± 0,04

Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 17 – Parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 1B em solução de **0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄**.

AMOSTRA	R_s $\Omega.cm^2$	CPE 1		R_1 $k\Omega.cm^2$	R_2 $k\Omega.cm^2$	CPE 2	
		Y_0	N1			Y_0	N2
Solubilizado	$3,37 \pm 0,03$	$71,9 \pm 0,0$	$0,877 \pm 0,150$	$3,09 \pm 1,29$	$102,0 \pm 8,0$	$24,3 \pm 1,4$	$0,657 \pm 0,004$
1B_450°C	$3,20 \pm 0,19$	$16,2 \pm 1,3$	$0,911 \pm 0,003$	$48,80 \pm 2,08$	$132,0 \pm 1,8$	$76,7 \pm 1,7$	$0,884 \pm 0,004$
1B_500°C	$3,62 \pm 0,04$	$38,1 \pm 3,4$	$0,953 \pm 0,009$	$40,70 \pm 1,47$	$114,0 \pm 7,6$	$77,4 \pm 4,4$	$0,885 \pm 0,004$
1B_550°C	$1,33 \pm 0,08$	$46 \pm 0,9$	$0,918 \pm 0,016$	$29,40 \pm 7,80$	$86,9 \pm 0,3$	$80,0 \pm 0,5$	$0,881 \pm 0,007$
1B_600°C	$1,28 \pm 0,03$	$87,4 \pm 0,5$	$0,918 \pm 0,021$	$31,40 \pm 9,97$	$75,8 \pm 8,9$	$91,6 \pm 3,4$	$0,847 \pm 0,023$

Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 18 – Parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 3A em solução de **0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄**.

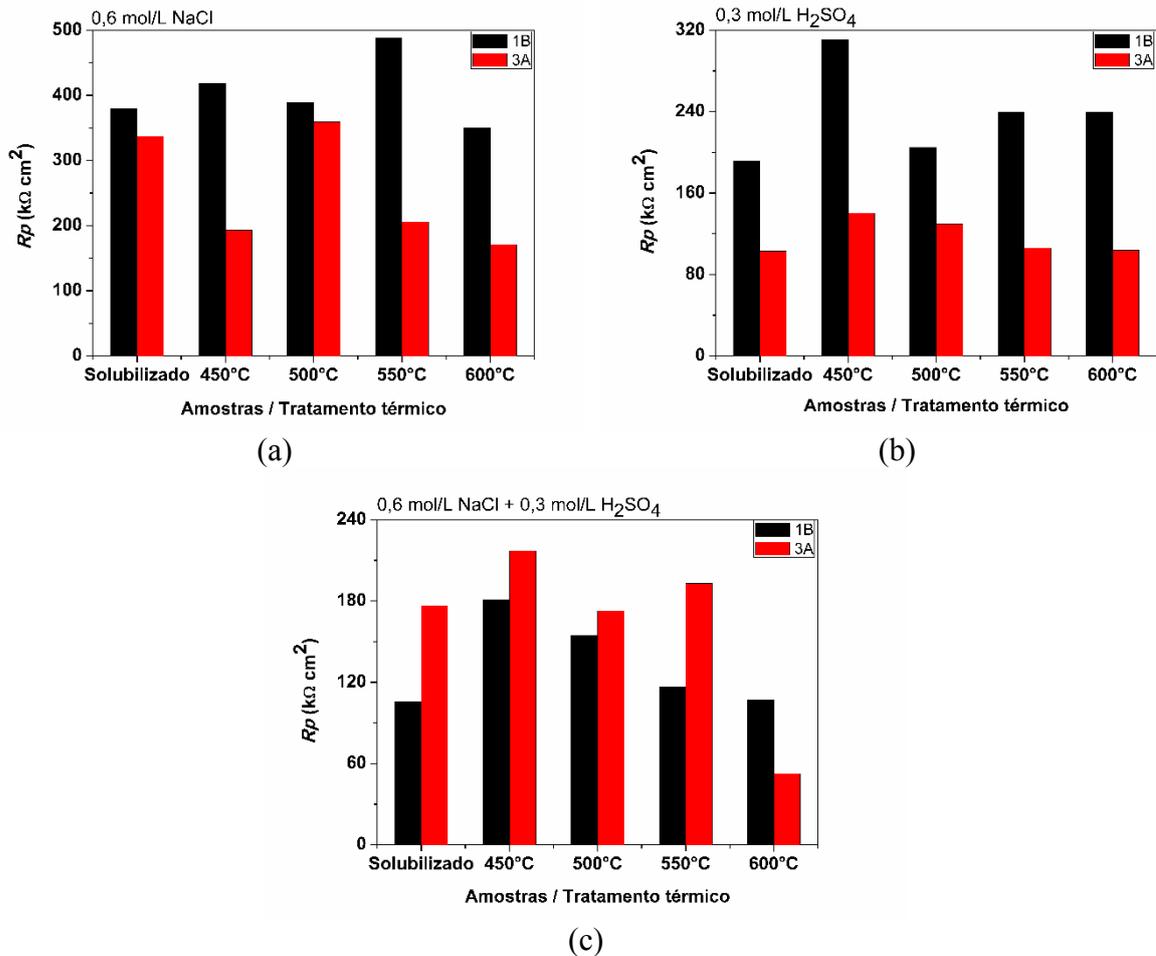
AMOSTRA	R_s $\Omega.cm^2$	CPE 1		R_1 $k\Omega.cm^2$	R_2 $k\Omega.cm^2$	CPE 2	
		Y_0	N1			Y_0	N2
Solubilizado	$1,10 \pm 0,17$	$37,7 \pm 5,4$	$0,910 \pm 0,001$	$9,5 \pm 1,72$	$167,0 \pm 1,87$	$13,1 \pm 6,5$	$0,528 \pm 0,040$
3A_450°C	$1,45 \pm 0,18$	$64,4 \pm 1,9$	$0,917 \pm 0,001$	$12,0 \pm 1,71$	$205,0 \pm 1,55$	$14,5 \pm 1,2$	$0,561 \pm 0,091$
3A_500°C	$1,46 \pm 0,11$	$56,4 \pm 0,5$	$0,912 \pm 0,001$	$10,8 \pm 5,6$	$162,0 \pm 2,54$	$30,1 \pm 0,9$	$0,679 \pm 0,029$
3A_550°C	$1,77 \pm 0,10$	$59,1 \pm 0,1$	$0,907 \pm 0,007$	$10,9 \pm 0,71$	$182,0 \pm 1,93$	$14,1 \pm 2,1$	$0,658 \pm 0,015$
3A_600°C	$1,49 \pm 0,08$	$52,3 \pm 4,6$	$0,911 \pm 0,001$	$9,5 \pm 1,63$	$43,1 \pm 0,00$	$38,3 \pm 3,7$	$0,631 \pm 0,028$

Fonte: própria da autora, 2019.

As tabelas mostram que nos três meios estudados ambas as ligas apresentam o valor de R_2 associada à camada interna de óxidos de cromo maior que R_1 associada à camada mais externa de óxidos de ferro. Esse fato foi observado em todas as condições de tratamento térmico. Um resultado que mostra que a contribuição da camada mais porosa para as propriedades eletroquímicas é pequena e a resposta da impedância é dominada pela camada mais protetora de óxidos de cromo.

A resistência à polarização R_p ($R_p = R_1 + R_2$) é um parâmetro comumente usado como medida da resistência à corrosão do material. A figura 36 mostra os valores de R_p obtidos entre os diferentes meios estudados a fim de melhorar a comparação.

Figura 36 – Valores de R_p obtidos a partir dos valores médios R_1 e R_2 ajustados para os meios a) 0,6 mol/L NaCl, b) 0,3 mol/L H₂SO₄ e c) 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄.



Fonte: própria da autora, 2019.

Para os meios de 0,6 mol/L NaCl e 0,3 mol/L H₂SO₄, as tabelas 13 e 14 respectivamente, mostram que as amostras de aço 1B, que contém Cu em sua composição química, apresentam de uma forma geral valores de R_1 e R_2 maiores que as amostras de aço 3A. Como consequência, o valor de R_p é sempre maior para as amostras que 1B que contém Cu (Fig. 36). Em 0,3 mol/L H₂SO₄ um comportamento interessante é observado, enquanto o valor de R_2 aumenta com o aumento da temperatura de envelhecimento para as amostras de AID 1B, um comportamento contrário é observado para as amostras de AID 3A que apresentam a tendência de que os valores de R_2 diminuam com o aumento da temperatura de envelhecimento. Esses resultados corroboram com a literatura, mostrando o efeito benéfico do Cu em meio de ácido sulfúrico e acrescenta o fato de que a adição de Cu ao AID fundido também mostrou um efeito benéfico em meio de cloreto.

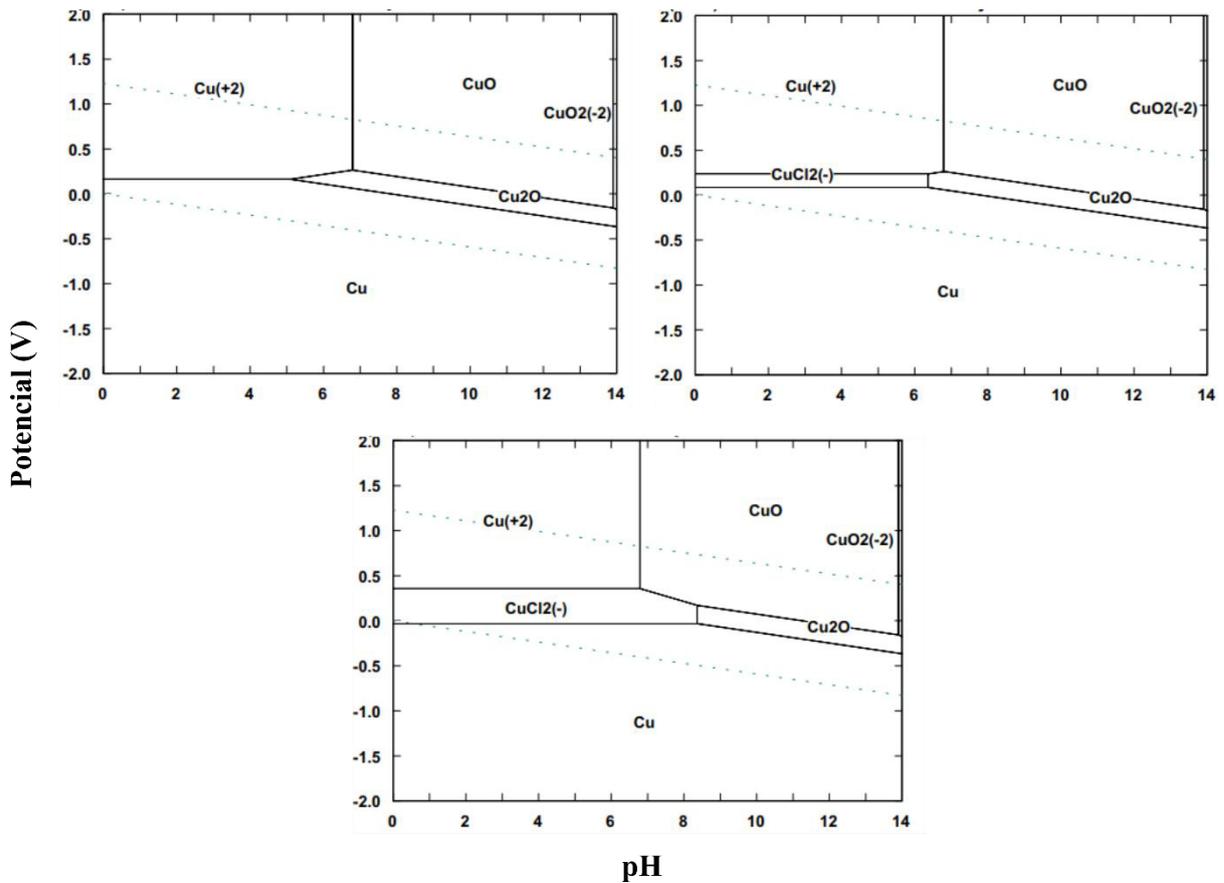
Na solução mista de ácido sulfúrico e cloreto foi observado um comportamento diferente do obtido nas soluções separadamente. Os valores de R_2 foram maiores para o AID 3A do que para o 1B. Além disso, embora os valores de R_1 obtidos para a liga 1B tenham sido cerca de três vezes maiores do que para a liga 3A, os valores de R_p foram ligeiramente maiores para o 3A, com exceção da amostra envelhecida a 600°C. De forma que, nesta solução o efeito protetor do cobre não foi tão efetivo como observado nos resultados dos meios individualmente. Os valores de R_p para o aço 1B diminuem na ordem dos meios NaCl > H₂SO₄ > (NaCl + H₂SO₄) e para o aço 3A na ordem meios NaCl > (NaCl + H₂SO₄) > H₂SO₄.

Segundo outros trabalhos (LEMAY; SCHETKY, 1982; PARDO *et al.*, 2007; OGUZIE *et al.*, 2010; JEON *et al.*, 2015), o mecanismo proposto para o aumento da resistência à corrosão geral do aço inoxidável em solução de ácido sulfúrico, é que há um enriquecimento de cobre na superfície corroída do aço formando um depósito. Uma vez formado esse depósito passa a suprimir a dissolução anódica. Além disso, a contínua precipitação de cobre na superfície anódica ativa diminui a área da reação anódica. A combinação desses fatores explica o maior valor de R_p em 0,3 mol/L H₂SO₄ para as amostras que contêm cobre (1B).

A figura 37 mostra três diagramas de Pourbaix para o sistema Cu-Cl-H₂O. As espécies estáveis dependem do potencial e os diagramas diferem entre si pela concentração de cloreto. Observa-se que em baixas concentrações de cloreto nenhuma espécie sólida e dissolvida contém cloreto. O aumento da concentração de cloreto têm o maior efeito em pH neutro e ácido, com o Cu dissolvido se estabilizando à medida que $CuCl_2^-$ e $CuCl^+$ se

tornam mais estáveis que Cu^{2+} . No caso da corrosão localizada em solução de 0,6 mol/L NaCl, as reações anódica ocorrem dentro do pite, onde o pH da solução é menor e o concentração de Cl⁻ alta. De acordo com o diagrama, dependendo do potencial dentro do pite o Cu se deposita como Cu metálico ou se dissolve como CuCl_2^- . Uma vez depositado, forma um filme protetor. Isso explica os maiores valores de R_p para o AID 1B neste meio.

Figura 37 – Diagramas de Pourbaix para o sistema Cu-Cl⁻-H₂O a 25°C para várias concentrações de cloreto a) 10^{-3} mol/kg, b) 0,01 mol/kg e c) 0,1 mol/kg.



Fonte: Adaptado de KING, 2002.

A partir do diagrama também é possível esclarecer a melhor resistência observada no meio de cloreto em comparação à solução mista. O potencial de corrosão do aço na solução mista é mais nobre do que na solução 0,6 mol/L NaCl. O potencial mais ativo observado em 0,6 mol/L NaCl favorece a formação do depósito de Cu e uma vez formado, recobre a superfície anódica de forma mais uniforme.

5.3.1.6 Medidas de Capacitância: Análise Mott-Schottky

A literatura tem demonstrado que a resistência à corrosão, quebra do filme passivo e iniciação da corrosão localizada estão conectados com as propriedades semicondutoras do filme passivo. Devido à presença de defeitos pontuais nos filmes passivos, estas camadas nanométricas de proteção comportam-se como semicondutores extrínsecos quando expostas a soluções aquosas. Dependendo do defeito predominante presente na camada passiva do aço inoxidável, observa-se o comportamento do tipo *p* ou do tipo *n* (DEAN; STIMMING, 1989; SUNSERO; PIAZZA; DI QUARTO, 1990; CRAIG, 1991).

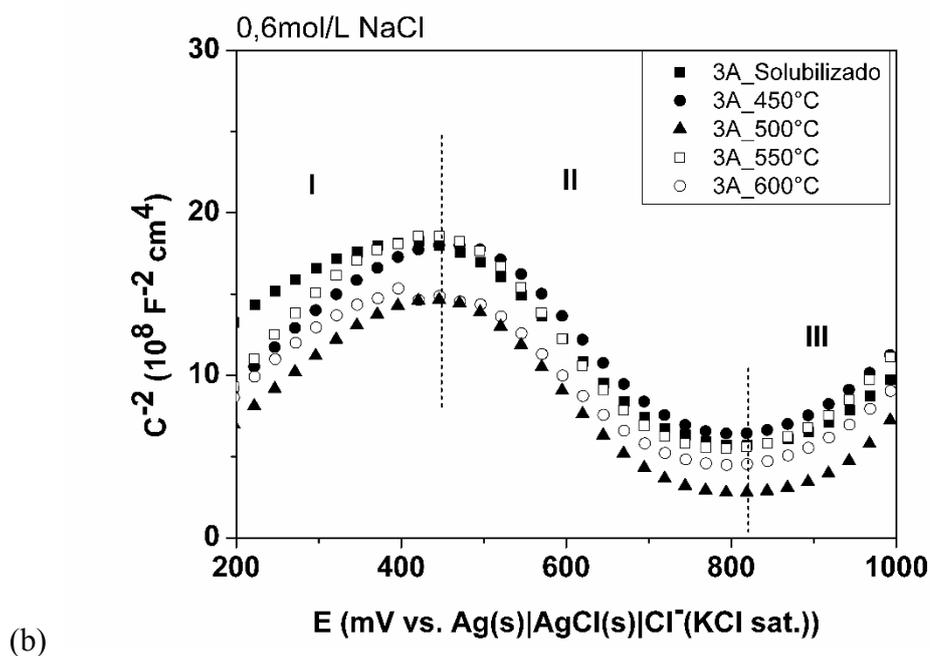
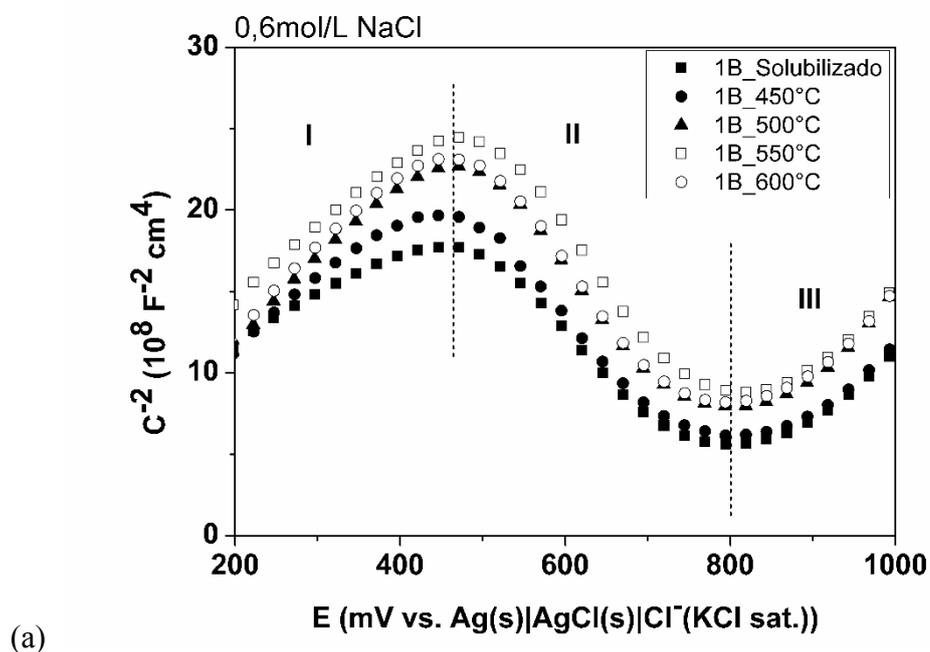
As características semicondutoras e propriedades eletrônicas do filme passivo formado na superfície dos materiais estudados foram investigadas pela abordagem Mott-Schottky. As Figuras 38 a 40 apresentam os resultados obtidos nas diferentes condições do tratamento térmico, realizados nos diferentes meios estudados a 25 °C, com frequência de 10 Hz, na faixa de potencial de 0,2 a 1,0 V x Ag|AgCl|Cl⁻(KCl sat.) e com perturbação de 25 mV. A frequência de 10 Hz foi escolhida com base nos diagramas de impedância que mostraram que essa frequência corresponde a região passiva dos aços estudados.

É possível notar que ambos os materiais apresentaram um comportamento semelhante em cada um dos meios estudados. Dessa forma, podemos inferir que o filme passivo formado nas duas ligas exibe as mesmas características eletrônicas. Os gráficos C^{-2} vs. E em 0,6 mol/L NaCl exibem três regiões distintas para ambos os AID, duas inclinações positivas indicadas pelas regiões I e III e uma inclinação negativa indicada como região II. Para os meios de 0,3 mol/L H₂SO₄ e 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄ os dois materiais apresentaram duas regiões distintas. Na faixa de potencial entre 200 mV e em torno de 600 mV x Ag|AgCl|Cl⁻(KCl sat.) 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|Cl⁻(KCl sat.), observa-se linhas retas com inclinações negativas. Essas inclinações positivas e negativas observadas são devido à variação da largura da região de carga espacial 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*. Uma inclinação linear positiva indica uma região com portadores de carga do tipo *n*, enquanto 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.

Assim, os estudos de capacitância deste trabalho indicaram que o filme passivo formado em ambos o AID se comportam como semicondutores do tipo n e do tipo p acima e abaixo do potencial de banda plana, respectivamente. Esse fenômeno pode ser atribuído à composição e estrutura do filme passivo. Os resultados estão de acordo com a literatura onde é assumido que o comportamento semiconductor de aços inoxidáveis reflete o caráter duplex do filme passivo, consistindo essencialmente de uma região interna 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/eletrólito. 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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /eletrólito do tipo n . Geralmente, a heterojunção é formada entre um semiconductor de gap estreito do tipo n e um semiconductor de gap largo do tipo p (HAKIKI *et al.*, 1995).

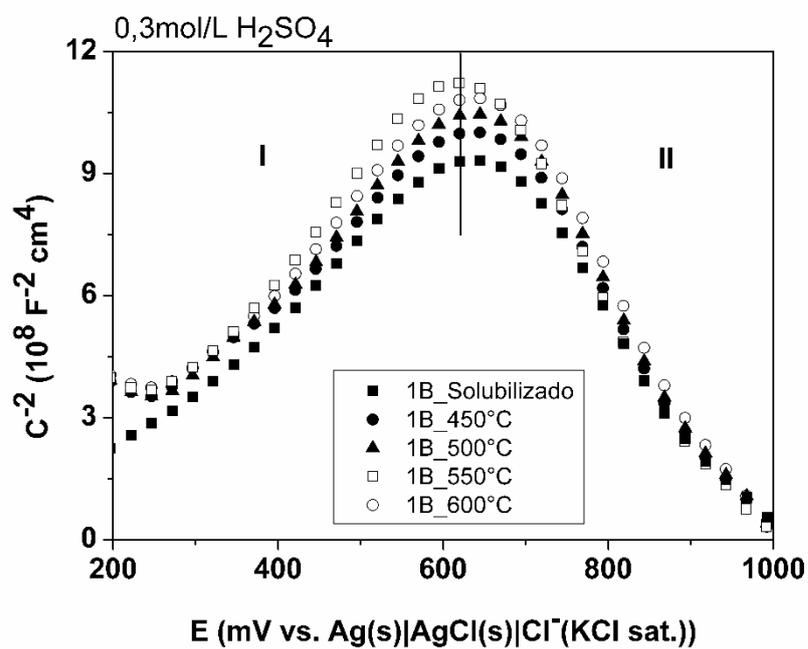
Apesar das semelhanças qualitativas no comportamento das medidas de Mott Schottky das amostras com e sem adição de cobre, são observadas diferenças quantitativas nos resultados de capacitância. É possível notar que a adição de Cu diminuiu a resposta da capacitância em ambas as regiões (abaixo e acima do potencial de banda plana) em todos os meios estudados. A maior resposta observada para o aço 3A resulta de uma redução na camada empobrecida de elétrons (ou buraco) e um aumento na população de portadores de carga, o que pode ser considerado prejudicial à estabilidade do filme passivo (OGUZIE *et al.*, 2010).

Figura 38 - C^{-2} em função do potencial aplicado nas diferentes condições de tratamento térmico em meio 0,6 mol/L NaCl para o AID (a) 1B e (b) 3A.

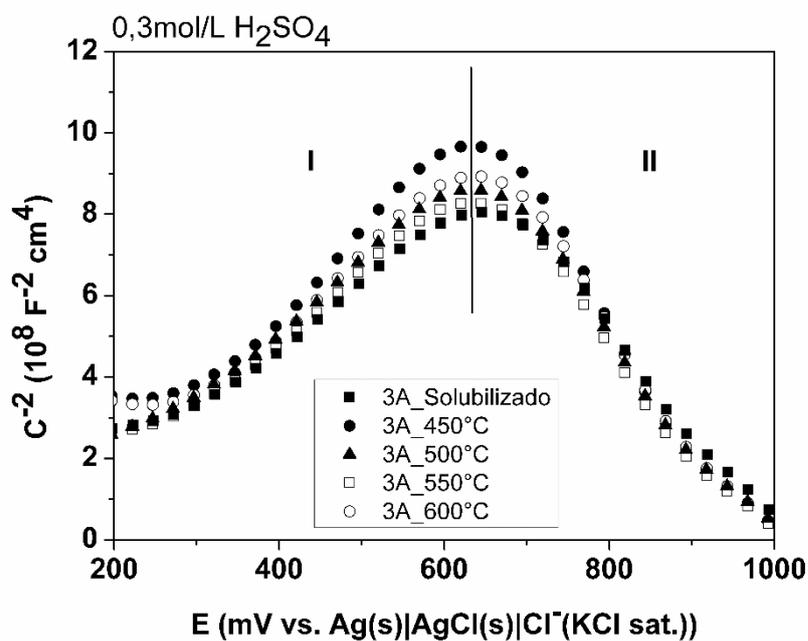


Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 39 - C^{-2} em função do potencial aplicado nas diferentes condições de tratamento térmico em meio 0,3 mol/L NaCl para o AID (a) 1B e (b) 3A.



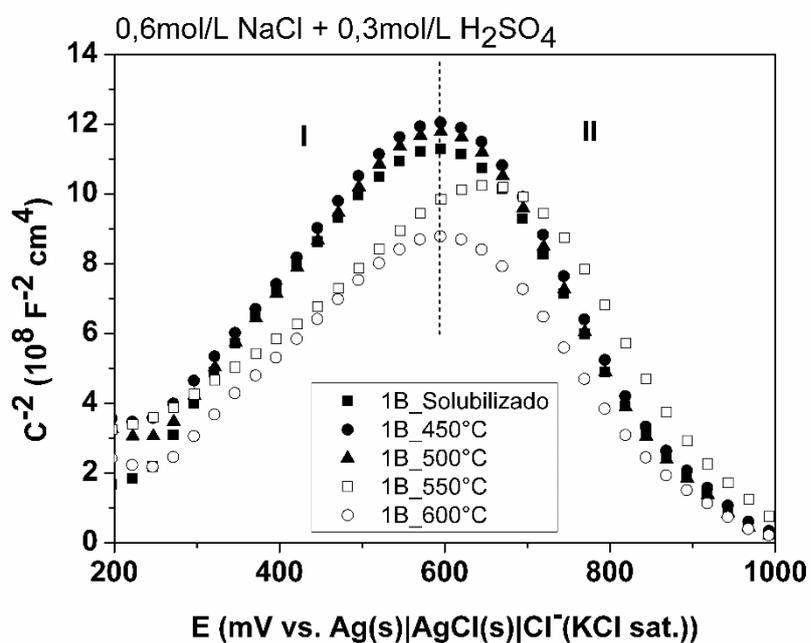
(a)



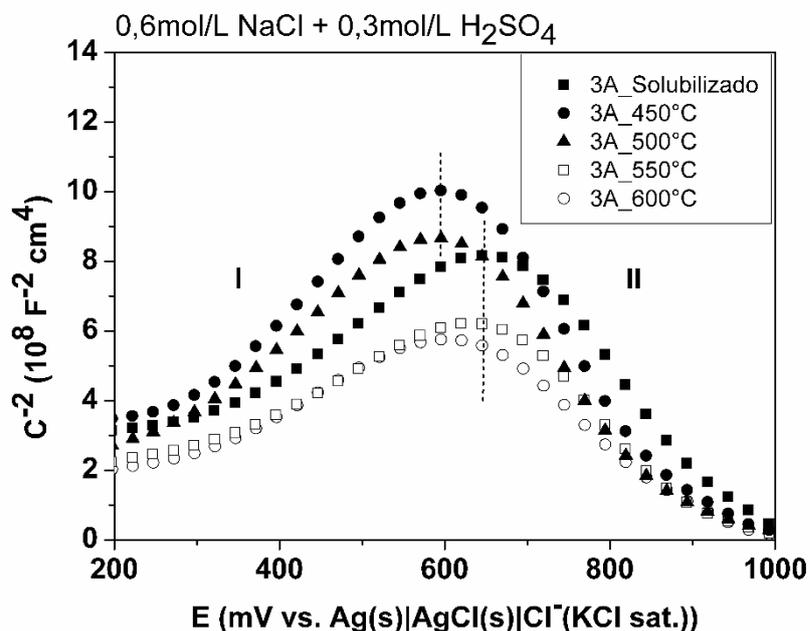
(b)

Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 40 - C^{-2} em função do potencial aplicado nas diferentes condições de tratamento térmico em meio 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L NaCl para o AID (a) 1B e (b) 3A.



(a)



(b)

Fonte: própria da autora, 2019.

As regiões de carga espacial desenvolvidas são do tipo depleção e acumulação, como pode ser observado pela presença de inclinações positivas e negativas nas curvas C^{-2} vs. E. Sob aplicação de potencial, elas podem ser descritas pela relação Mott-Shottky (Equações 2.14 e 2.15, do tópico 2.5 na seção “Revisão de Literatura”), onde as inclinações positivas

estão relacionadas com a densidade de espécies doadoras (N_D) e as inclinações negativas com a densidade de espécies aceptoras (N_A) e com a constante dielétrica do óxido.

As Tabelas 19 a 21 apresentam os valores para as densidades de aceptores e doadores, bem como os respectivos desvios padrão para o filme passivo do AID 1B e 3A nos três meios estudados a 25°C. De acordo com a relação de Mott-Shottky, os valores de N_A e N_D para as respectivas camadas interna (Cr_2O_3) e externa (Fe_2O_3) dos filmes passivos formados, foram calculados a partir das inclinações das curvas C^{-2} vs. E. Os resultados mostram que as concentrações de dopantes são elevadas e foram da ordem de 10^{21} dopantes.cm⁻³, caracterizando um filme passivo altamente dopado, e estão de acordo com os valores obtidos por outros autores (MARQUES, 2014; HAKIKI *et al.*, 1995; MONTEMOR *et al.*, 2000).

É possível observar que a densidade de portadores de carga foi maior para o aço sem adição de cobre em cada um dos meios investigados. Essa maior quantidade de portadores de carga não reflete necessariamente impurezas nos diferentes óxidos que compõem o filme passivo, mas apontam para modificações na concentração de defeitos na região de carga espacial ou na natureza não estequiométrica e/ou desordenada do filme passivo. Essa diferença se deve ao fato de que doadores e aceptores nas camadas passivas semicondutoras são defeitos, incluindo vacâncias de cátions, ânions e cátions intersticiais que atuam como dopantes conferindo caráter tipo *n* ou tipo *p*. Tais dopantes são fortes indicações de uma não estequiometria ou alta desordem no filme passivo (NINGSHEN *et al.*, 2007; CARMEZIM *et al.*, 2002) e governam o transporte de carga a partir do substrato da liga e penetração de íons insidiosos como Cl^- e SO_4^- do eletrólito, influenciando diretamente na resistência à corrosão. Dessa forma, densidades reduzidas de doadores ou aceptores indicam um filme passivo mais estável e menos susceptível à penetração de íons insidiosos. Esse resultado confirma o efeito benéfico da adição de cobre ao AID fundido.

Adicionalmente, é possível notar que para cada condição, ambos os aços apresentaram a quantidade de doadores maior que a quantidade de aceptores. Isso mostra que a camada mais externa do filme passivo, rica em óxido de ferro, apresentou características mais favoráveis à movimentação de cargas no seu interior. Em outras palavras, é a camada mais defeituosa, corroborando com o ajuste por CEE das medidas de impedância que mostraram um menor valor de resistência para essa camada. Enquanto que a camada mais interna do filme passivo, rica em óxido de cromo, que apresentou uma menor densidade de

aceptores de carga é a camada mais estável. Este resultado está de acordo com as medidas de impedância que mostraram que a contribuição da camada mais externa para as propriedades eletroquímicas é pequena e a resposta da impedância é dominada pela camada interna de óxido de cromo.

Os resultados para o meio de NaCl e H₂SO₄ mostram que para ambos os materiais, as amostras na condição solubilizada apresentaram maior concentração de doadores de carga em relação às amostras envelhecidas mostrando que para essas amostras, a camada rica em óxido de ferro é mais defeituosa, provavelmente devido ao preenchimento das lacunas eletrônicas por reagentes do meio. Além disso, pode ser um indicativo do efeito benéfico do tratamento de envelhecimento de curta duração. Entre as amostras envelhecidas o pior comportamento observado, foi para a amostra envelhecida a 600°C que apresentou a maior densidade de doadores de carga em ambos os materiais em meio de NaCl. Neste meio, o número de aceptores de carga, relacionados à camada mais interna do filme passivo, sofreu pouca alteração entre as amostras para ambos os AID.

Na solução mista 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄, uma análise entre as amostras envelhecidas mostrou um aumento na densidade de portadores de carga com o aumento da temperatura de envelhecimento em ambos os materiais, indicando que o tratamento térmico criou condições mais favoráveis à movimentação de cargas no interior do filme passivo. Conseqüentemente, o filme passivo nessas condições apresentou uma maior condutividade eletrônica e menor estabilidade com o aumento da temperatura do tratamento térmico. A princípio, o comportamento observado para este meio não era esperado, pois de acordo com as medidas de impedância, o AID 3A apresentou maior R_p em comparação ao AID 1B. Em contrapartida, as análises de Mott-Schottky mostraram que os valores de portadores de carga para o aço 1B foram menores que os valores obtidos para o aço 3A. Entretanto, analisando a resposta das camadas que compõem o filme passivo separadamente, observa-se que assim como os valores de resistência referentes à camada mais externa (R_I) foram cerca de três vezes maiores para o aço 1B, o número de portadores de carga associados à esta camada (N_D) foi pelo menos a metade do que foi observado para o aço 3A, esse fato mostra que os resultados estão de acordo.

Tabela 19 - Densidade de aceptores (N_A) e doadores (N_D) para os AIDs estudados em 0,6 mol/L NaCl.

0,6 mol/L NaCl				
AMOSTRA	1B		3A	
	N_D (10^{21} cm^{-3})	N_A (10^{21} cm^{-3})	N_D (10^{21} cm^{-3})	N_A (10^{21} cm^{-3})
	Região I	Região II	Região I	Região II
Solubilizado	$3,56 \pm 0,087$	$1,33 \pm 0,41$	$3,70 \pm 0,09$	$1,72 \pm 0,29$
450°C	$2,10 \pm 0,21$	$1,37 \pm 0,09$	$2,43 \pm 0,19$	$1,68 \pm 0,19$
500°C	$1,79 \pm 0,26$	$1,34 \pm 0,41$	$2,23 \pm 0,20$	$1,78 \pm 0,10$
550°C	$0,90 \pm 0,24$	$1,30 \pm 0,37$	$1,99 \pm 0,32$	$1,70 \pm 0,16$
600°C	$3,07 \pm 0,072$	$1,34 \pm 0,09$	$2,52 \pm 0,11$	$1,75 \pm 0,10$

Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 20 - Densidade de aceptores (N_A) e doadores (N_D) para os AIDs estudados em 0,3 mol/L H_2SO_4 .

0,3 mol/L H_2SO_4				
AMOSTRA	1B		3A	
	N_D (10^{21} cm^{-3})	N_A (10^{21} cm^{-3})	N_D (10^{21} cm^{-3})	N_A (10^{21} cm^{-3})
	Região I	Região II	Região I	Região II
Solubilizado	$4,37 \pm 0,21$	$2,56 \pm 0,14$	$5,32 \pm 0,13$	$3,03 \pm 0,05$
450°C	$3,62 \pm 0,08$	$2,11 \pm 0,37$	$3,97 \pm 0,42$	$2,38 \pm 0,24$
500°C	$3,39 \pm 0,06$	$2,11 \pm 0,32$	$4,94 \pm 0,07$	$2,84 \pm 0,19$
550°C	$3,72 \pm 0,12$	$2,19 \pm 0,32$	$5,01 \pm 0,13$	$2,99 \pm 0,05$
600°C	$3,87 \pm 0,09$	$2,35 \pm 0,07$	$4,56 \pm 0,11$	$2,69 \pm 0,05$

Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 21 - Densidade de aceptores (N_A) e doadores (N_D) para os AIDs estudados em 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H_2SO_4 .

0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H_2SO_4				
AMOSTRA	1B		3A	
	N_D (10^{21} cm^{-3})	N_A (10^{21} cm^{-3})	N_D (10^{21} cm^{-3})	N_A (10^{21} cm^{-3})
	Região I	Região II	Região I	Região II
Solubilizado	$2,52 \pm 0,58$	$1,64 \pm 0,26$	$5,32 \pm 0,25$	$2,96 \pm 0,13$
450°C	$1,84 \pm 0,19$	$1,33 \pm 0,07$	$3,72 \pm 0,05$	$2,33 \pm 0,03$
500°C	$2,66 \pm 0,06$	$1,86 \pm 0,03$	$4,38 \pm 0,18$	$2,74 \pm 0,07$
550°C	$2,2 \pm 0,04$	$1,52 \pm 0,02$	$6,87 \pm 0,04$	$3,66 \pm 0,06$
600°C	$2,96 \pm 0,05$	$1,93 \pm 0,25$	$6,74 \pm 0,10$	$4,58 \pm 0,13$

Fonte: própria da autora, 2019.

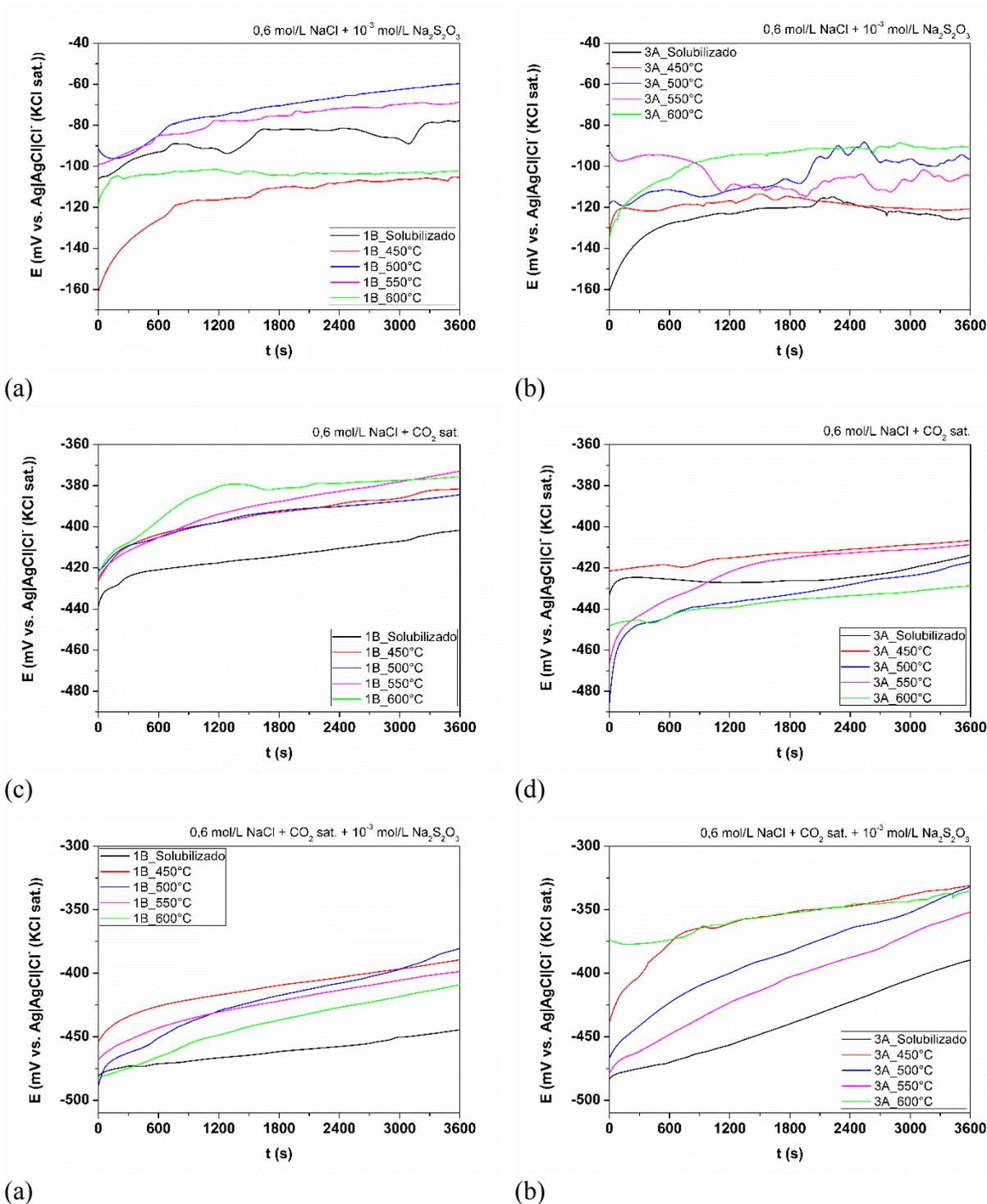
5.3.2 Parte II – Estudos nos meios: (iv) 0,6 mol/L NaCl + tiosulfato de sódio (10^{-3} mol/L); (v) 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.); e (vi) 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) + tiosulfato de sódio (10^{-3} mol/L).

5.3.2.1 Potencial de Circuito Aberto

O resultado do monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo para os AID 1B e 3A nos meios 0,6 mol/L NaCl + 10^{-3} mol/L Na₂S₂O₃, 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) e 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) + 10^{-3} mol/L Na₂S₂O₃ são mostrados na figura 41. Observa-se um comportamento semelhante das amostras em todos os meios, em que os valores de potencial tendem a aumentar imediatamente quando as amostras são imersas no eletrólito e em seguida alcançam valores aproximadamente constantes. De forma que após cerca de 30 min, todas as ligas testadas atingiram a estabilidade, mostrando pouca variação após esse período.

Para os meios de 0,6 mol/L NaCl + 10^{-3} mol/L Na₂S₂O₃, 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.), é possível notar que os valores de potencial para as amostras da liga 1B apresentaram valores de potencial mais positivos do que as amostras da liga 3A. Novamente, a menor atividade eletroquímica observada para as amostras que contêm cobre, pode ser um indício do efeito benéfico desse elemento nesses meios. Esta tendência porém, não é observada para as amostras imersas em 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) + 10^{-3} mol/L Na₂S₂O₃. Neste meio, a maior atividade eletroquímica foi observada para as amostras do AID 1B. Adicionalmente, a partir das medidas de OCP já é possível perceber o efeito prejudicial da presença do CO₂ em ambos os materiais que resultou em valores de potenciais cerca de três vezes mais negativos do que os obtidos nos meios em que ele não estava presente. A presença do CO₂ e a consequente redução do pH do meio, tornou a superfície de ambas as ligas fundidas mais ativa e com maior susceptibilidade à sofrer corrosão.

Figura 41 – Evolução do potencial de circuito aberto das amostra de AID 1B e 3A em (a) 0,6 mol/L NaCl + 10^{-3} mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, (b) 0,6 mol/L NaCl + CO_2 (sat.) e (c) 0,6 mol/L NaCl + CO_2 (sat.) + 10^{-3} mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



Fonte: própria da autora, 2019.

5.3.2.2 Polarização potenciodinâmica cíclica

A Figura 42 mostra as curvas de polarização cíclica nas soluções de 0,6 mol/L NaCl + 10^{-3} mol/L Na₂S₂O₃, 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) e 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) + 10^{-3} mol/L Na₂S₂O₃ a 25°C, obtidas para os aços 1B e 3A nas diferentes condições de tratamento térmico. Foram realizadas três medidas para cada condição, mostrando uma boa reprodutibilidade e os resultados mais representativos são mostrados. As curvas de polarização fornecem informações importantes a respeito da passividade dos materiais tais como potencial de pite, densidade de corrente crítica para passivação (i_{crit}) e densidade de corrente passiva. Quanto menores os valores destas correntes, melhor o comportamento de passivação da liga.

Em cada um dos meios, as amostras de ambas as ligas 1B e 3A apresentam uma ampla faixa de passividade e uma região de histerese pequena. Além disso, todas as amostras apresentaram aumento de corrente em potenciais elevados (acima de 1 V vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻ (KCl sat.)), não sendo possível identificar diferenças significativas na tendência à quebra do filme passivo nessas condições experimentais. O aumento brusco de corrente observado se refere à quebra do filme passivo devido à evolução de oxigênio. Esse fato foi comprovado com a observação da superfície das amostras por microscopia ótica, onde não foi observado a ocorrência de pites. Outro fato que confirma isso é a pequena área da histerese, caracterizando uma alta tendência de repassivação das ligas.

No entanto, em todos os meios, ambos os materiais apresentam na região de passivação um pico anódico, situado aproximadamente entre 300 e 500 mV vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) (ver destaques nos gráficos da figura 42), com uma densidade de corrente associada que parece, a princípio, ser maior para a liga 3A (que não possui cobre em sua composição química). Com o aumento do potencial, entretanto, observa-se uma repassivação ou “passivação secundária”. Parece que o AID 1B apresenta uma maior facilidade de “passivação secundária”, o gráfico ampliado dessa região apoia essa hipótese. Esse resultado, pode indicar o efeito benéfico do cobre na estabilidade do filme passivo nessas condições experimentais. Um outro comportamento comum é a presença de um segundo pico próximo à região de aumento brusco de corrente, em torno de 1 V vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.), seguida pela reação de evolução de oxigênio e quebra da passividade. No meio de NaCl + Na₂S₂O₃ esse segundo pico parece estar sobreposto ao pico de aumento de corrente, nos outros dois meios porém, ele é mais evidente.

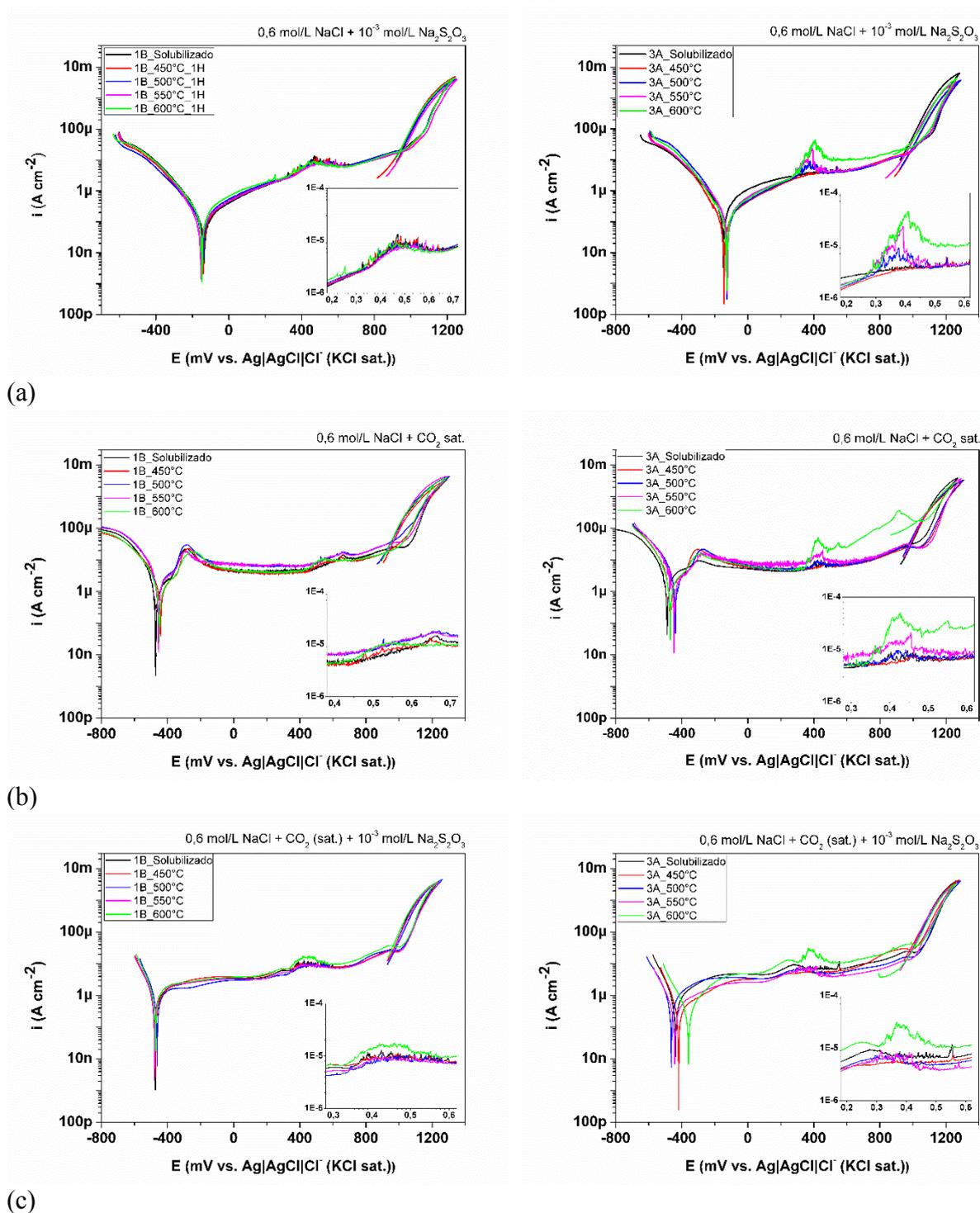
Dos valores de densidade de corrente crítica observados na figura 42 é possível observar a maior dificuldade de passivação de ambos os aços no meio de 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.), onde o pico de transição ativo-passivo foi observado apenas nessa condição. Adicionalmente, os valores de densidade de corrente passiva neste meio foram os maiores observados, variando aproximadamente de 3,6 a 6,5 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para o aço 1B e de 5,6 a 8,0 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para o aço 3A. Esses resultados confirmam o efeito prejudicial da presença do CO₂ dissolvido na solução à passividade das ligas, fato observado inicialmente nas medidas de potencial de circuito aberto. Nesse mesmo meio, a amostra do AID 3A envelhecida a 600°C apresentou o pior comportamento, pois após o segundo pico (entre 300 e 500 mV vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl(KCl sat.)), parece haver uma tentativa de passividade, porém, com alto valor de densidade de corrente associada, não correspondendo a densidade de corrente passiva em aços inoxidáveis. Uma hipótese para a ausência de “passivação secundária” nessa amostra é a ocorrência de ataque localizado que dificultou a repassivação. Para o aço 1B, o segundo pico foi mais discreto em todas as amostras.

Após as medidas de polarização cíclica, as amostras foram observadas por MEV, no entanto não foi observado diferenças significativas na superfície das amostras. O que pode ser devido ao fato de que, com a varredura de potencial no sentido reverso, os pites formados durante o aumento brusco da corrente foram repassivados. Por esse motivo, foram feitas algumas medidas de polarização linear utilizando os mesmos parâmetros da polarização cíclica, porém, a medida foi interrompida quando a densidade de corrente alcançou diferentes valores. O objetivo dessas medidas foi avaliar o processo de iniciação e propagação da corrosão localizada nos materiais, além disso, identificar as regiões preferenciais do ataque. O comportamento foi semelhante em ambas as ligas, dessa forma, são apresentados apenas alguns dos resultados obtidos para amostras do aço 1B.

A figura 43 apresenta os resultados obtidos quando a medida foi interrompida após a densidade de corrente alcançar cerca de 6 mA cm⁻². Na figura 43-a) é mostrado duas das inclusões presentes no material, onde é possível observar os estágios iniciais da corrosão localizada a partir da interface inclusão/matriz metálica. Nas figuras 43-b) e 43-c) as imagens de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados permitem analisar a distribuição aleatória dessas inclusões em ambas as fases ferrita e austenita. Nas figuras 44 e 45 as medidas de polarização foram interrompidas quando o valor da corrente alcançou os valores de 13 e 26 mA cm⁻², respectivamente. Nota-se que a dissolução do material aumenta a partir das inclusões (Fig. 44), continua aumentando com o aumento da corrente e segue atacando

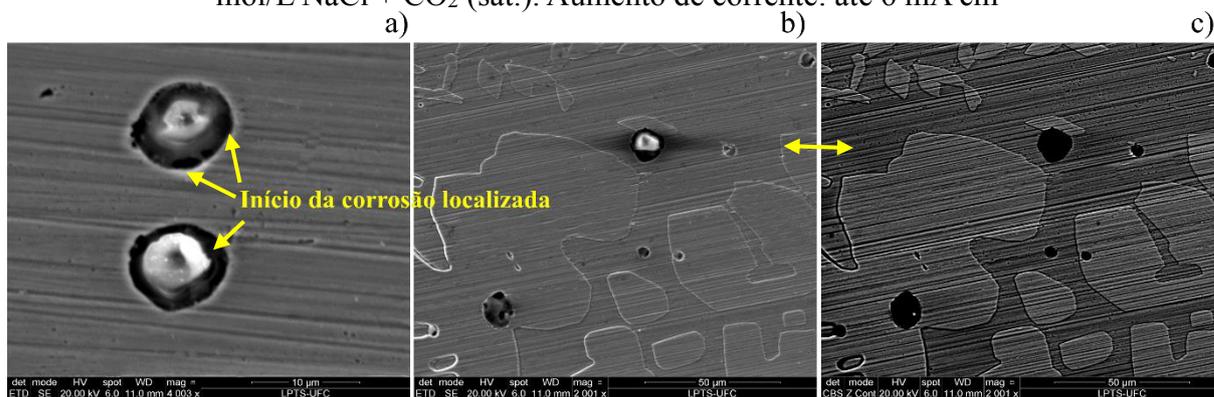
preferencialmente a fase ferrita até atingir a fase austenita, indicando que o crescimento do pite foi restringido pela fase austenita. Esse resultado tem demonstrado que o mecanismo característico da corrosão por pite nesse material foi a dissolução seletiva da fase ferrita. A figura 45-d) evidencia esse fato.

Figura 42 – Curvas de polarização cíclica das amostras 1B e 3A em (a) 0,6 mol/L NaCl + 10^{-3} mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, (b) 0,6 mol/L NaCl + CO_2 (sat.) e (c) 0,6 mol/L NaCl + CO_2 (sat.) + 10^{-3} mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



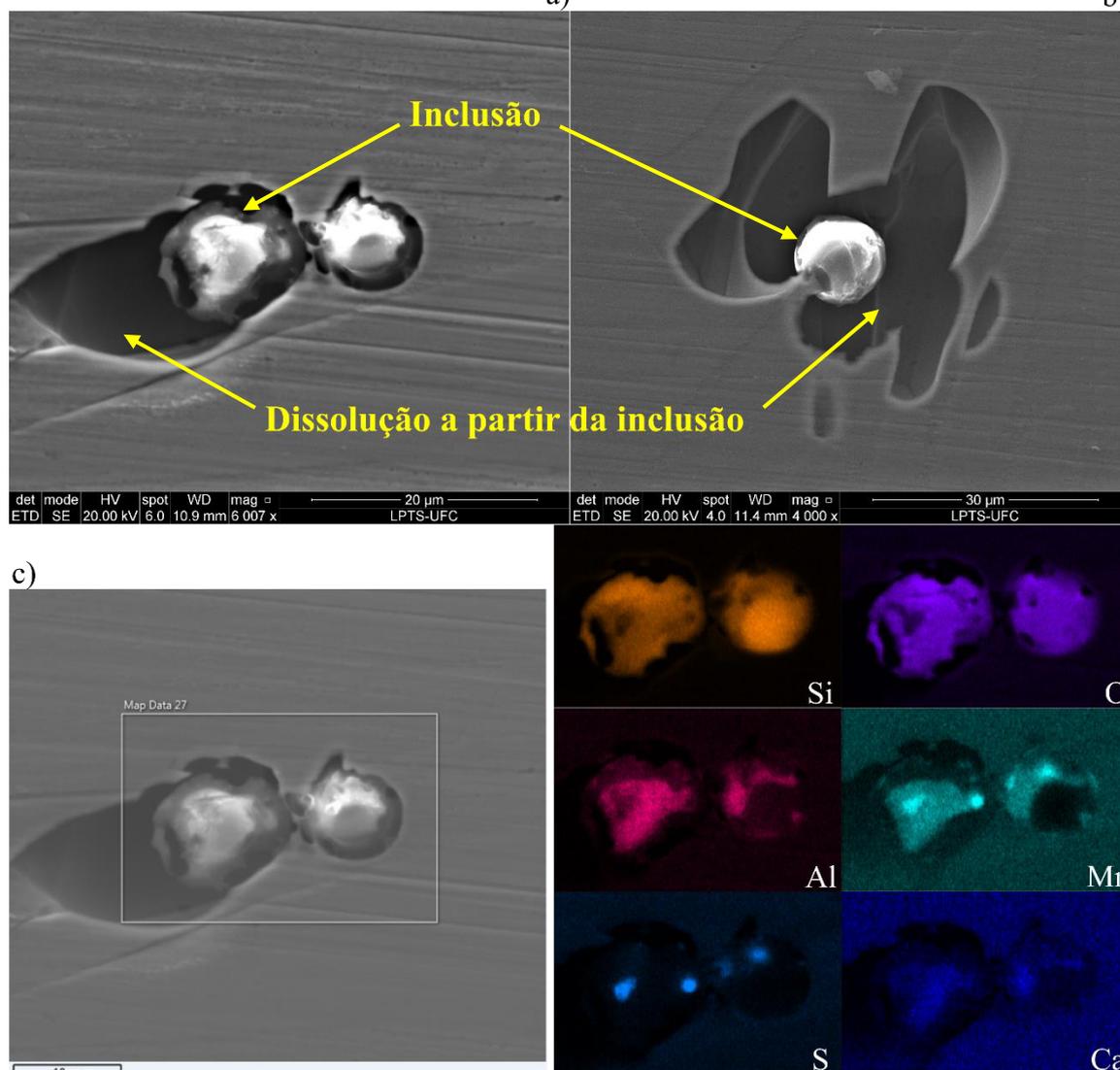
Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 43 – Amostra de aço 1B na condição solubilizada após a polarização linear em 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.). Aumento de corrente: até 6 mA cm⁻²



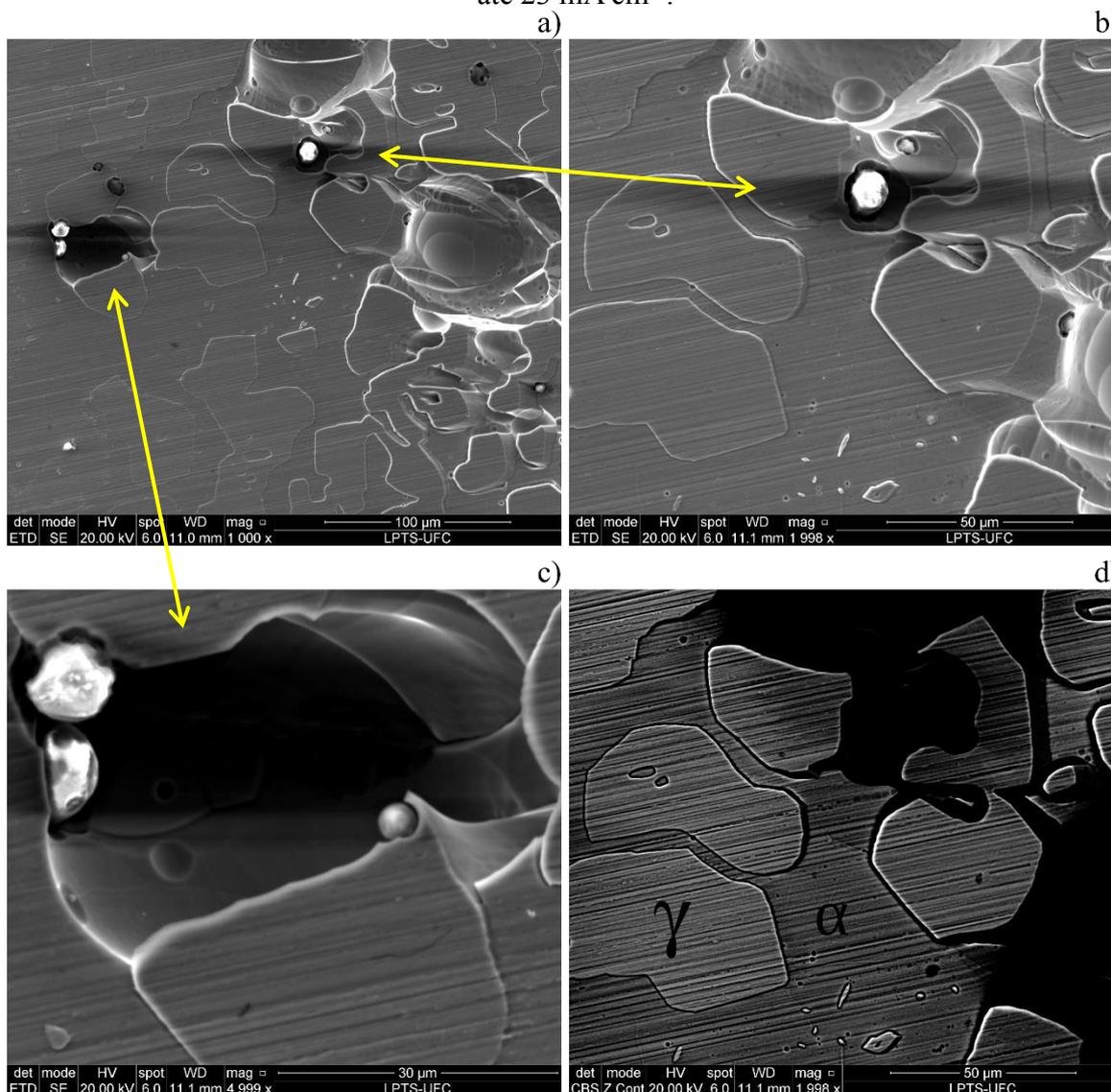
Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 44 – Regiões de dissolução para amostras do aço 1B após a polarização linear em 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) a) na condição solubilizada e b) envelhecida a 550 °C c) mapeamento de EDS da região observada em a). Aumento de corrente: até 13 mA cm⁻².



Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 45 – a), b), c) Amostra de aço 1B na condição envelhecida a 550°C após a polarização linear em 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) destacando as regiões de dissolução; d) imagem de elétrons retroespalhados mostrando o ataque preferencial da fase ferrita. Aumento de corrente: até 23 mA cm⁻².



Fonte: própria da autora, 2019.

5.3.2.3 Cronoamperometria

As figuras 46 a 51 apresentam os resultados da evolução da corrente com o tempo no potencial onde foi observado a instabilidade na região anódica das curvas de polarização (400 mV x Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.)) para as amostras de AID 1B e 3A em 0,6 mol/L NaCl + 10⁻³ mol/L Na₂S₂O₃, 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) e 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) + 10⁻³ mol/L Na₂S₂O₃. Os testes potenciostáticos foram conduzidos para estudar a formação e repassivação de pites metaestáveis.

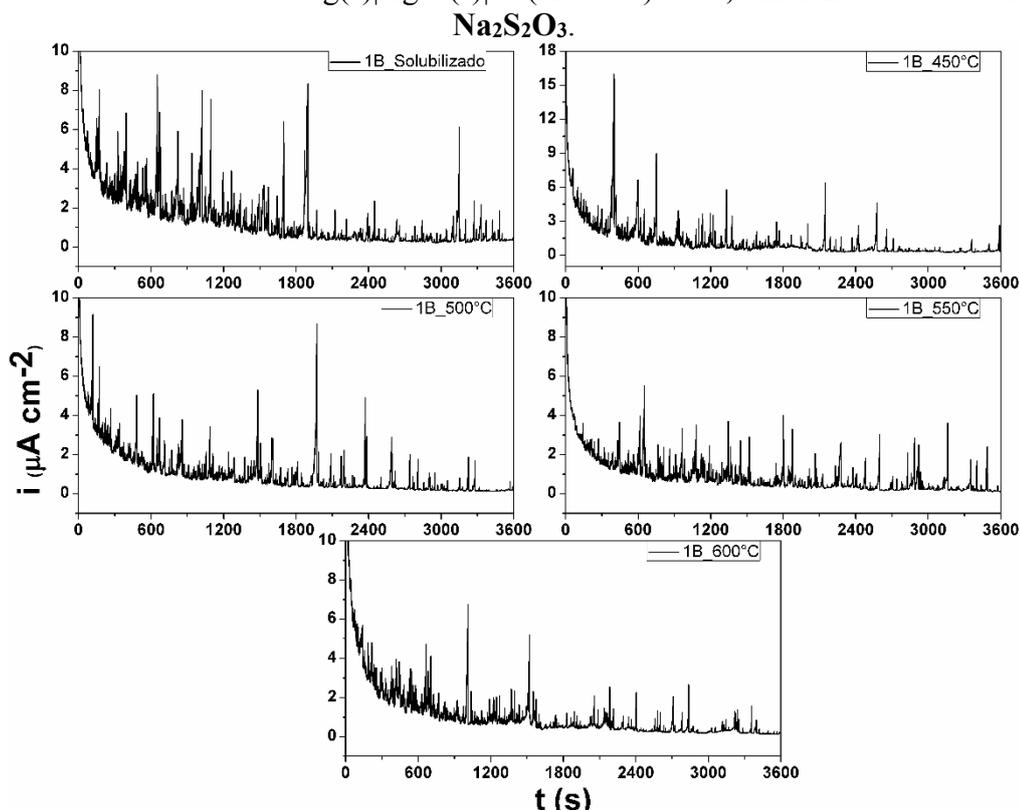
Em todos os meios investigados, fica claro a diferença entre o comportamento do AID 1B e 3A. As medidas para o material 1B são sempre caracterizadas por muitos picos intermitentes de corrente. Esses transientes de corrente são relacionados à nucleação e eventos de pites metaestáveis pois em nenhum estágio durante o experimento a corrente mostrou um aumento permanente com o tempo, o que teria sido um indicativo de ter excedido o potencial de pite (SZKLARSKA-SMIALOWSKA; JANIK-CZACHOR, 1971; OLLEVBARE; BURSTEIN, 2001; 2003). A maioria desses eventos teve uma densidade de corrente máxima entre 8 e 15 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Os transientes obtidos foram semelhantes em todas as condições de envelhecimento. O material 3A, entretanto, apresentou sinais de corrente mais suaves e que tendem a permanecer constantes com tempo em todas as condições. O pior comportamento para esta liga foi observado para a amostra envelhecida a 600°C, na qual são observados valores de densidade de corrente mais altos quando comparados às demais amostras. Esses comportamentos mostram que a resposta eletroquímica dos materiais neste potencial estudado é resultado principalmente da presença de cloreto, visto que um comportamento semelhante foi observado para esse aço em meio contendo apenas NaCl (Ver Figuras 20 e 21, seção 5.3.3.1). Os resultados demonstram o efeito prejudicial do cobre na resistência a iniciação e propagação de pites metaestáveis neste potencial analisado.

A análise da dependência em função do tempo da corrente por meio da equação 5.2 descrita no tópico 5.3.1.3 foi realizada. Os resultados obtidos a partir da inclinação das linhas retas no gráfico em escala logarítmica de ambos os eixos de corrente versus o tempo ($\log i$ x $\log t$) é apresentado nas tabelas 22 e 23. É possível notar que na exposição dos materiais ao meio 0,6 mol/L NaCl + 10^{-3} mol/L Na₂S₂O₃, o aço 1B apresentou os menores valores de k , com valores variando entre 0,41 – 0,54, enquanto o aço 3A apresentou valores entre 0,43-0,92, sendo o pior resultado observado para a amostra envelhecida a 600°C. Valores de k próximos de 0,5 indicam a presença de um filme poroso (LAKATOS-VARSINYI; FALKENBERGB; OLEFJORD, 1997; QIAO *et al.* 2009), o que explica a maior atividade eletroquímica observada para o aço 1B a 400 mV x Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) em 0,6 mol/L NaCl + 10^{-3} mol/L Na₂S₂O₃.

No meio 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.), observa-se novamente que o aço 3A apresenta valores maiores, que variam entre 0,65-0,84, já para o aço 1B, esses valores ficam entre 0,53-0,77 indicando a formação de um filme passivo parcialmente poroso. Essa melhoria nos valores de k para o aço 1B comparado ao meio de cloreto contendo tiosulfato, está provavelmente relacionado à formação de produtos de corrosão que aderem à superfície do

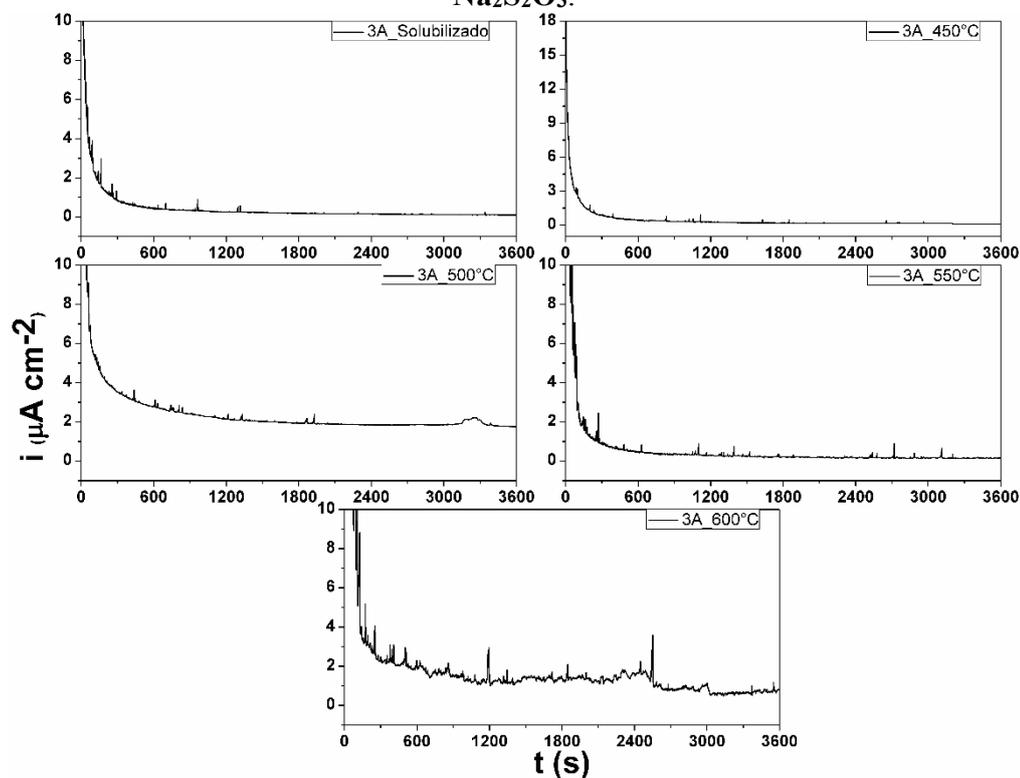
metal e podem atuar como uma barreira protetora contra a difusão de agentes corrosivos (como Cl^- , CO_2 dissolvido na solução) na superfície do metal e, portanto, melhoram a resistência à corrosão. O composto comumente associado com a corrosão por CO_2 é o carbonato de ferro FeCO_3 , o qual sai da solução como um precipitado devido à sua baixa solubilidade e tem potencial de formar um filme passivo. No entanto, o diagrama de Pourbaix apresentado na figura 21 (seção 5.3.1.3) mostra que por volta de 0,4 V, o cobre se dissolve por perda de elétrons para formar Cu^{2+} em pH ácido. Dessa forma, a maior atividade eletroquímica do aço 1B em comparação ao aço 3A resultando na baixa resistência a iniciação de pites metaestáveis observada a 400 mV x $\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{Cl}^-(\text{KCl sat.})$ está relacionada à estabilidade decrescente do filme passivo como resultado da competição entre os fenômenos descritos acima.

Figura 46 - Cronoamperometria para o aço **1B** nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. $\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{Cl}^-(\text{KCl sat.})$ em $0,6 \text{ mol/L NaCl} + 10^{-3} \text{ mol/L}$



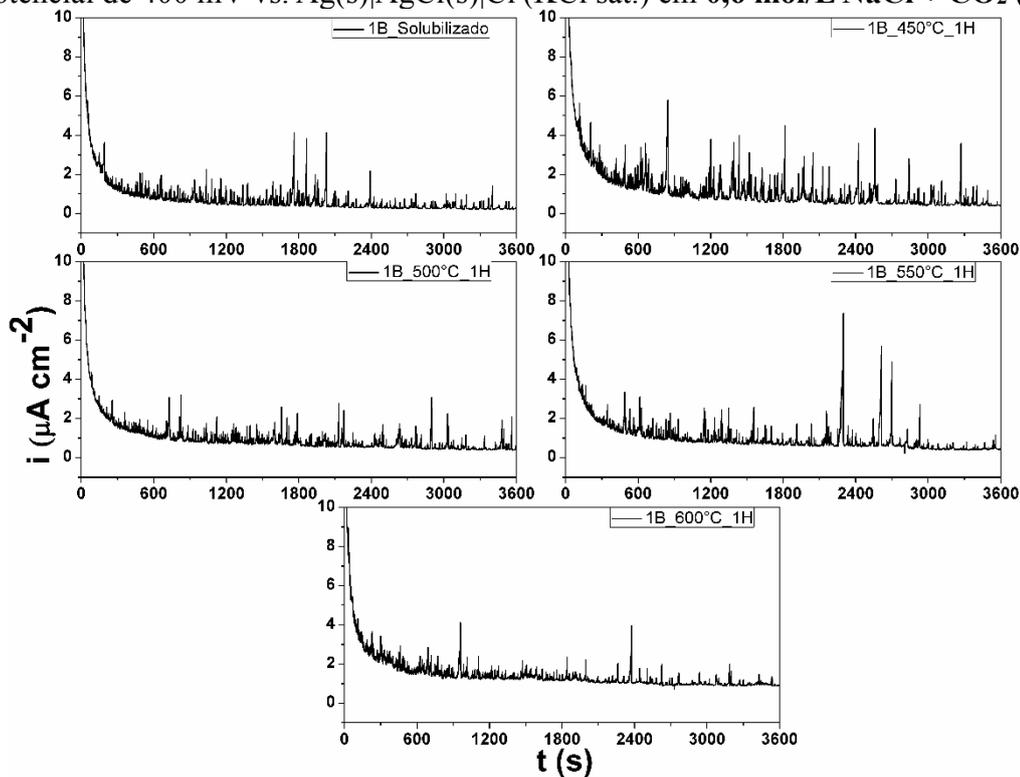
Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 47 - Cronoamperometria para o aço **3A** nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) em 0,6 mol/L NaCl + 10⁻³ mol/L Na₂S₂O₃.



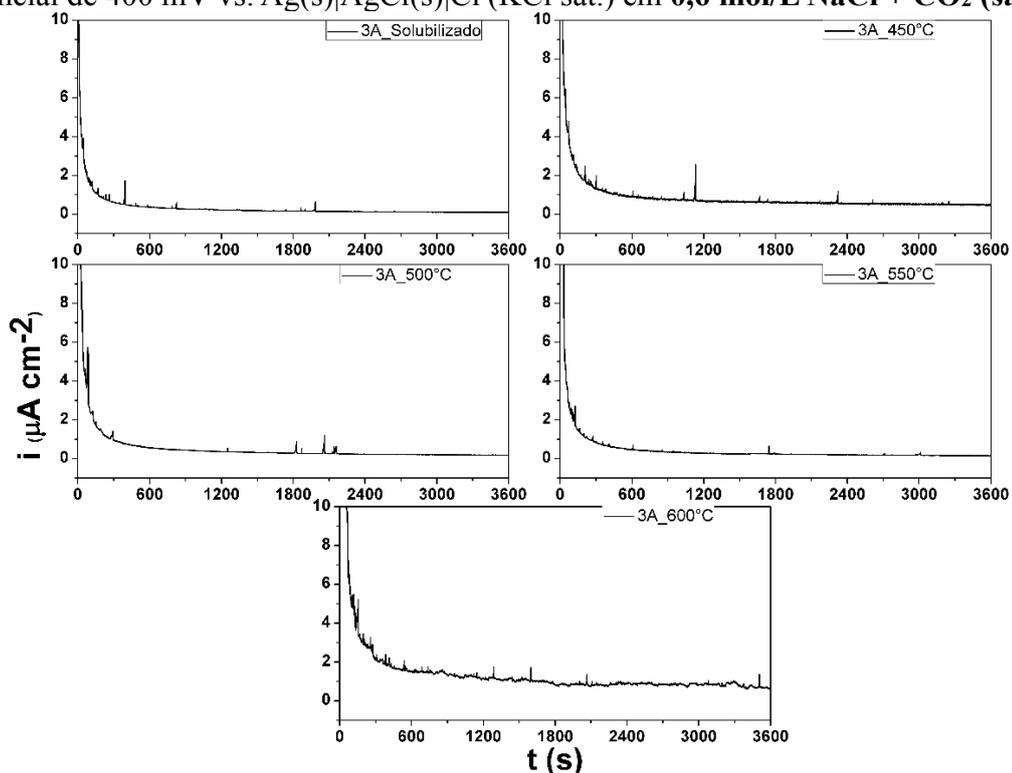
Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 48 - Cronoamperometria para o aço **1B** nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) em 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.).



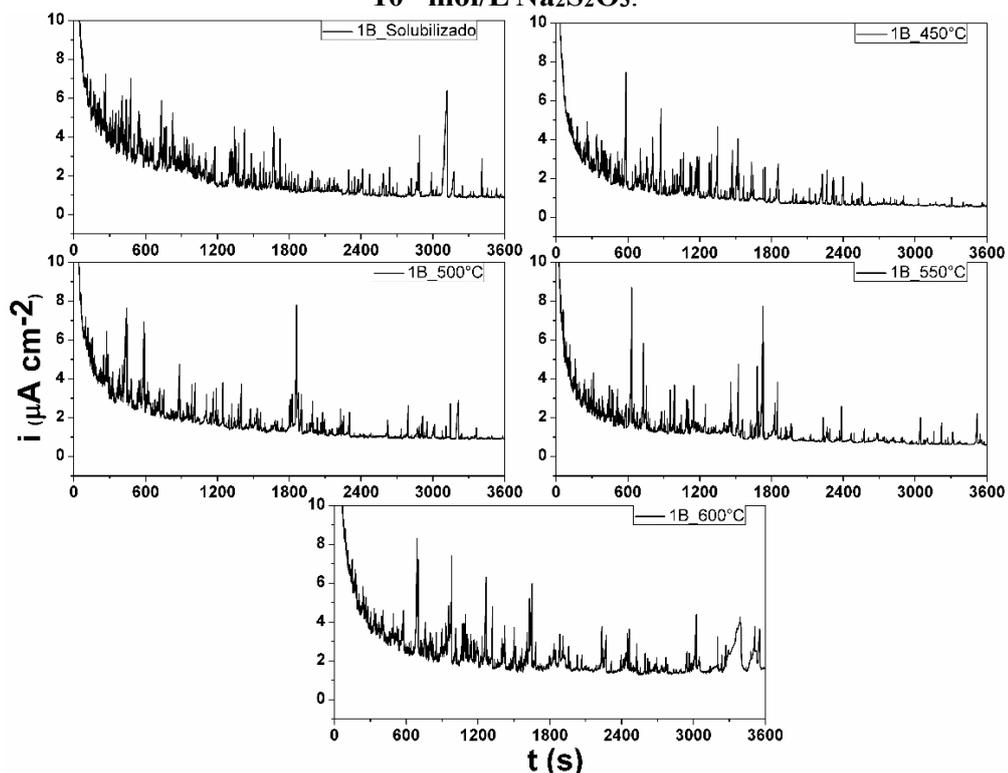
Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 49 - Cronoamperometria para o aço **3A** nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) em 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.).



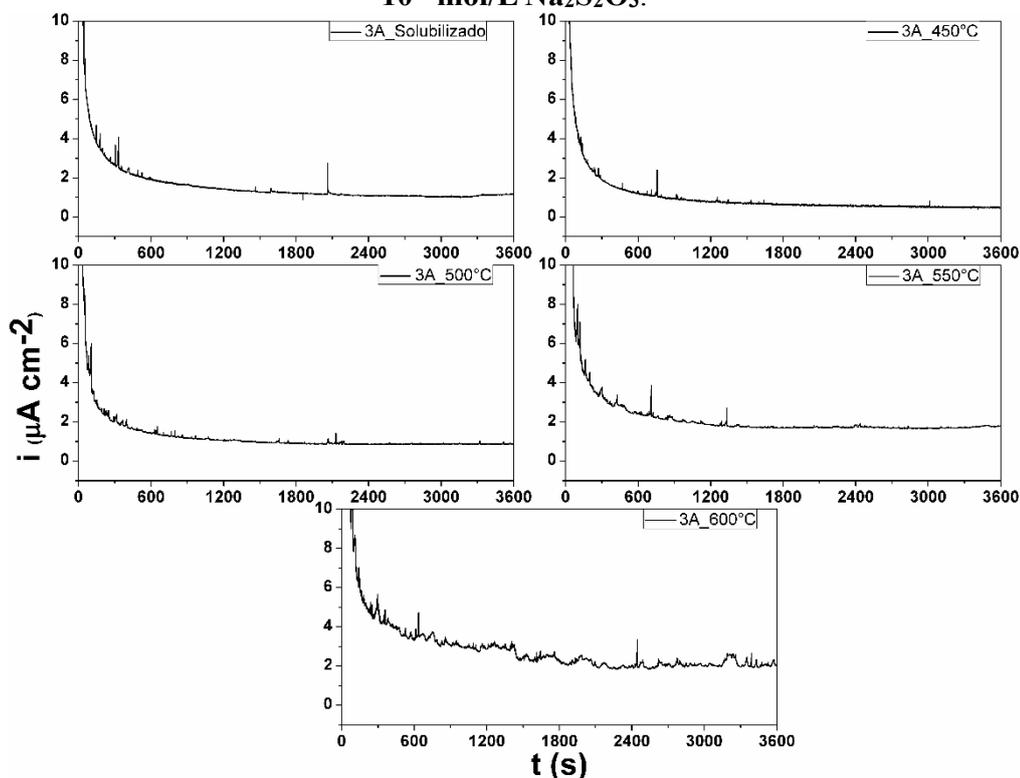
Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 50 - Cronoamperometria para o aço **1B** nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) em 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) + 10⁻³ mol/L Na₂S₂O₃.



Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 51 - Cronoamperometria para o aço **3A** nas diferentes condições de envelhecimento, no potencial de 400 mV vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) em **0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) + 10⁻³ mol/L Na₂S₂O₃**.



Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 22 – Valores do parâmetro k obtidos a partir do gráfico ($\log i \times \log t$) das amostras de AID **1B** nas soluções de teste.

Amostra	Parâmetro k		
	0,6 mol/L NaCl + 10 ⁻³ mol/L Na ₂ S ₂ O ₃	0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.)	0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.) + 10 ⁻³ mol/L Na ₂ S ₂ O ₃
1B_Solubilizado	0,52 ± 0,00	0,77 ± 0,01	0,53 ± 0,00
1B_450 °C	0,54 ± 0,06	0,76 ± 0,05	0,63 ± 0,02
1B_500 °C	0,45 ± 0,01	0,68 ± 0,01	0,74 ± 0,01
1B_550 °C	0,43 ± 0,01	0,71 ± 0,02	0,62 ± 0,04
1B_600 °C	0,41 ± 0,01	0,53 ± 0,00	0,48 ± 0,07

Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 23 – Valores do parâmetro k obtidos a partir do gráfico ($\log i \times \log t$) das amostras de AID 3A nas soluções de teste.

Amostra	Parâmetro k		
	0,6 mol/L NaCl + 10 ⁻³ mol/L Na ₂ S ₂ O ₃	0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.)	0,6 mol/L NaCl + CO ₂ (sat.) + 10 ⁻³ mol/L Na ₂ S ₂ O ₃
3A_Solubilizado	0,92 ± 0,03	0,82 ± 0,01	0,71 ± 0,01
3A_450 °C	0,85 ± 0,01	0,71 ± 0,05	0,69 ± 0,04
3A_500 °C	0,83 ± 0,03	0,84 ± 0,01	0,70 ± 0,01
3A_550 °C	0,70 ± 0,01	0,83 ± 0,02	0,48 ± 0,01
3A_600 °C	0,43 ± 0,02	0,65 ± 0,00	0,35 ± 0,06

Fonte: própria da autora, 2019.

5.3.2.4 Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIE)

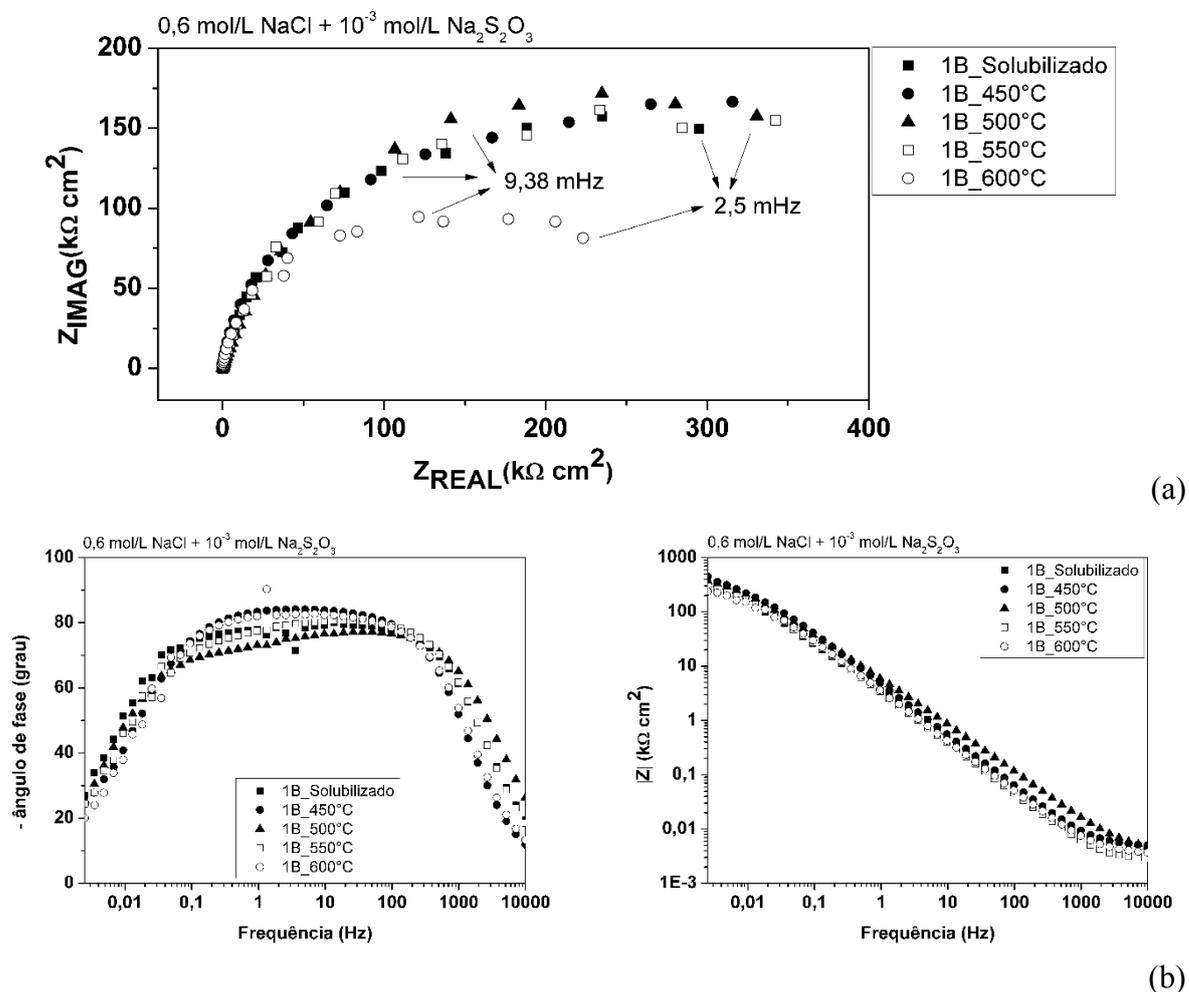
Os ensaios por EIE foram utilizados para investigar a interface eletrodo-eletrólito dos materiais nas diferentes condições experimentais. A EIE permite a separação de diferentes processos eletroquímicos que ocorrem com cinéticas distintas, o que a faz uma técnica muito utilizada em diversos estudos de corrosão (MANSFELD E SHIN, 1988). A seguir são mostrados os resultados de EIE na forma de diagramas de Nyquist e de Bode, na sequência são apresentados os ajustes dos dados por circuitos elétricos equivalente.

Pode-se observar nas figura 52-a e 53-a em meio 0,6 mol/L NaCl + 10⁻³ mol/L Na₂S₂O₃ que os diagramas de Nyquist de ambos os materiais apresentam o início da formação de um arco capacitivo incompleto na faixa de frequência estudada. Outra característica para esses diagramas é o achatamento dos arcos, ou seja, os semicírculos encontram-se centrados abaixo do eixo real. É possível notar que o aço 1B apresenta valores de impedância maiores que o aço 3A. Esse resultado mostra o efeito benéfico do cobre na estabilidade do filme passivo das amostras imersas neste meio. Para o AID 1B as amostras apresentaram comportamento semelhante, com exceção da amostra envelhecida a 600°C, que apresentou o menor valor de impedância. As amostras do AID 3A apresentaram uma redução nos valores de impedância com o envelhecimento comparadas à amostra na condição solubilizada, sendo o pior comportamento observado para a amostra envelhecida a 500°C. Os diagramas de Bode de ambas as ligas exibem um comportamento tipicamente capacitivo, com uma inclinação da reta $\log |Z|$ versus $\log (f)$ menor do que -1 e um ângulo de fase máximo próximo de 90°.

Os diagramas de Nyquist sofrem uma grande variação em meio de 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.), como mostrado nas figuras 54-a e 55-a. É possível notar, em ambos os materiais, a presença de um arco capacitivo com o centro abaixo do eixo real na região de altas frequências, correspondendo aos processos de transferência de carga interfacial, seguido por um comportamento linear, uma reta com determinado valor de coeficiente angular no intervalo de baixas frequências. É possível notar que os valores de impedância medidos são muito baixos para ambos os materiais. Esse efeito prejudicial da presença de CO₂ foi ainda pior para o AID 3A. A queda acentuada dos valores de impedância observados, evidencia uma maior deterioração da capacidade protetora da camada passiva nesse meio. Entre as amostras envelhecidas, observa-se uma redução no diâmetro do arco capacitivo com o aumento da temperatura de envelhecimento para o aço 1B, enquanto que as amostras do aço 3A apresentaram um comportamento semelhante. Relativo a reta pode-se observar uma redução da inclinação com o aumento da temperatura de envelhecimento para o aço 1B, enquanto que para o aço 3A praticamente não houve mudança de inclinação. O gráfico de Bode do ângulo de fase, corrobora com os diagramas de Nyquist, onde são observadas duas constantes de tempo, a primeira na região de média frequência e uma segunda na região de mais baixa frequência.

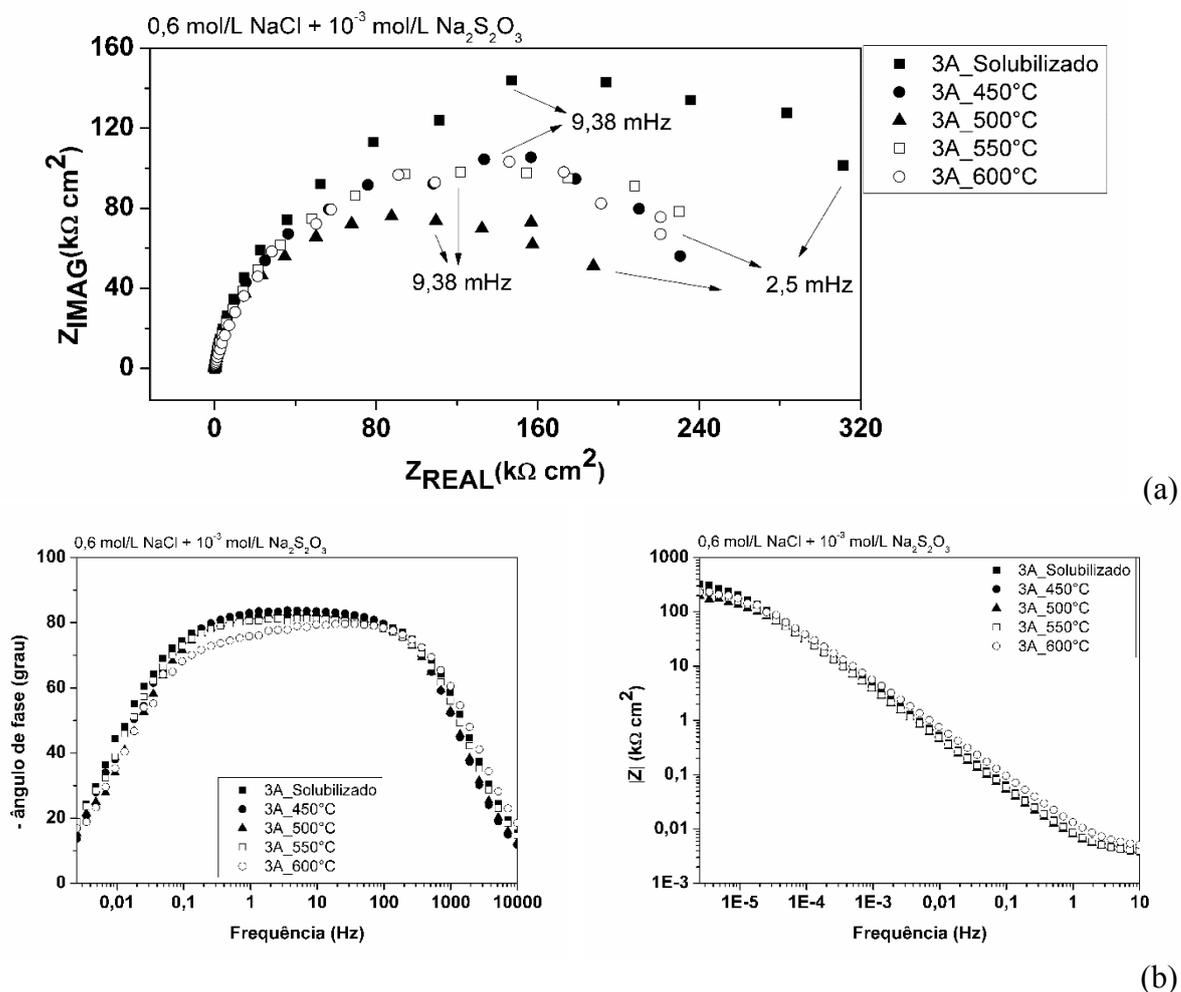
Em meio de 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) + 10⁻³ mol/L Na₂S₂O₃ um comportamento interessante é observado. A adição de Na₂S₂O₃ à solução saturada com CO₂ foi benéfica para ambos os aços. No entanto, o efeito benéfico foi mais pronunciado para o aço 3A (Fig. 57), no qual nota-se a presença de um arco capacitivo incompleto na região de altas frequências com altos valores de impedância associado. Além disso, a presença da linha reta observada nas figuras 54 e 55 foi suprimida com a adição de Na₂S₂O₃. Enquanto que para o AID 1B, embora tenha ocorrido uma melhoria nos valores de impedância comparada à solução de NaCl + CO₂ (sat.), esse comportamento ainda é observado (Fig. 56).

Figura 52 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode em $0,6 \text{ mol/L NaCl} + 10^{-3} \text{ mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para o AID **1B** nas diferentes condições de tratamento térmico.



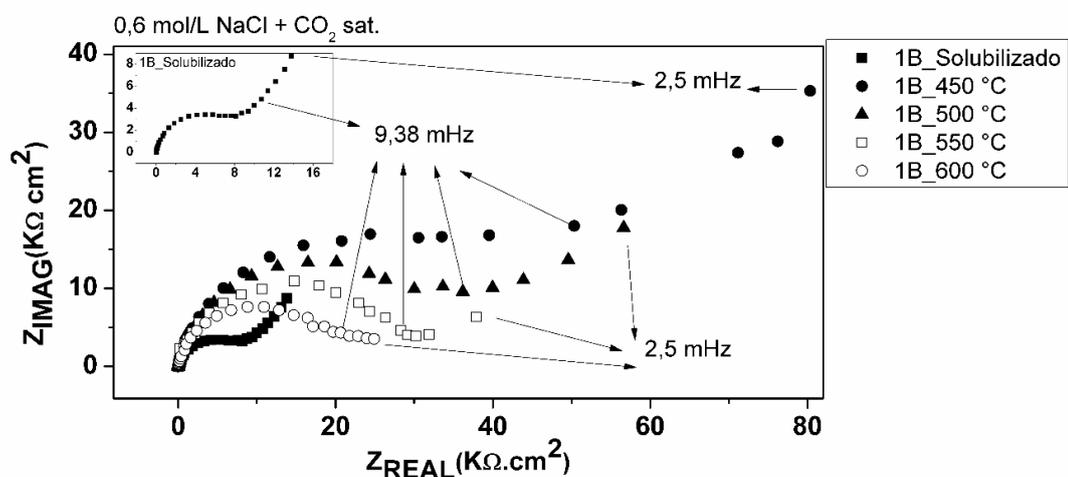
Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 53 – Diagramas de Nyquist e Bode em $0,6 \text{ mol/L NaCl} + 10^{-3} \text{ mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para o AID 3A nas diferentes condições de tratamento térmico.

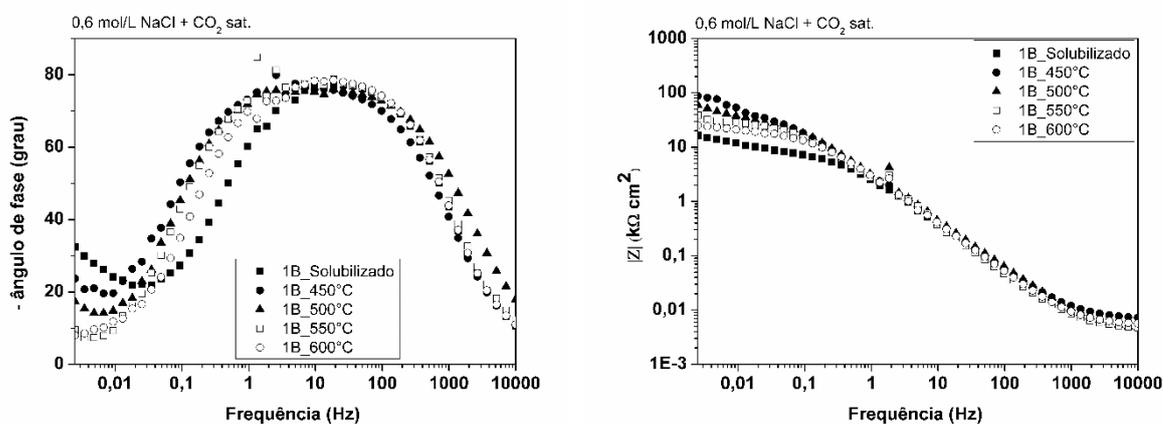


Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 54 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode em 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) para o AID 1B nas diferentes condições de tratamento térmico.



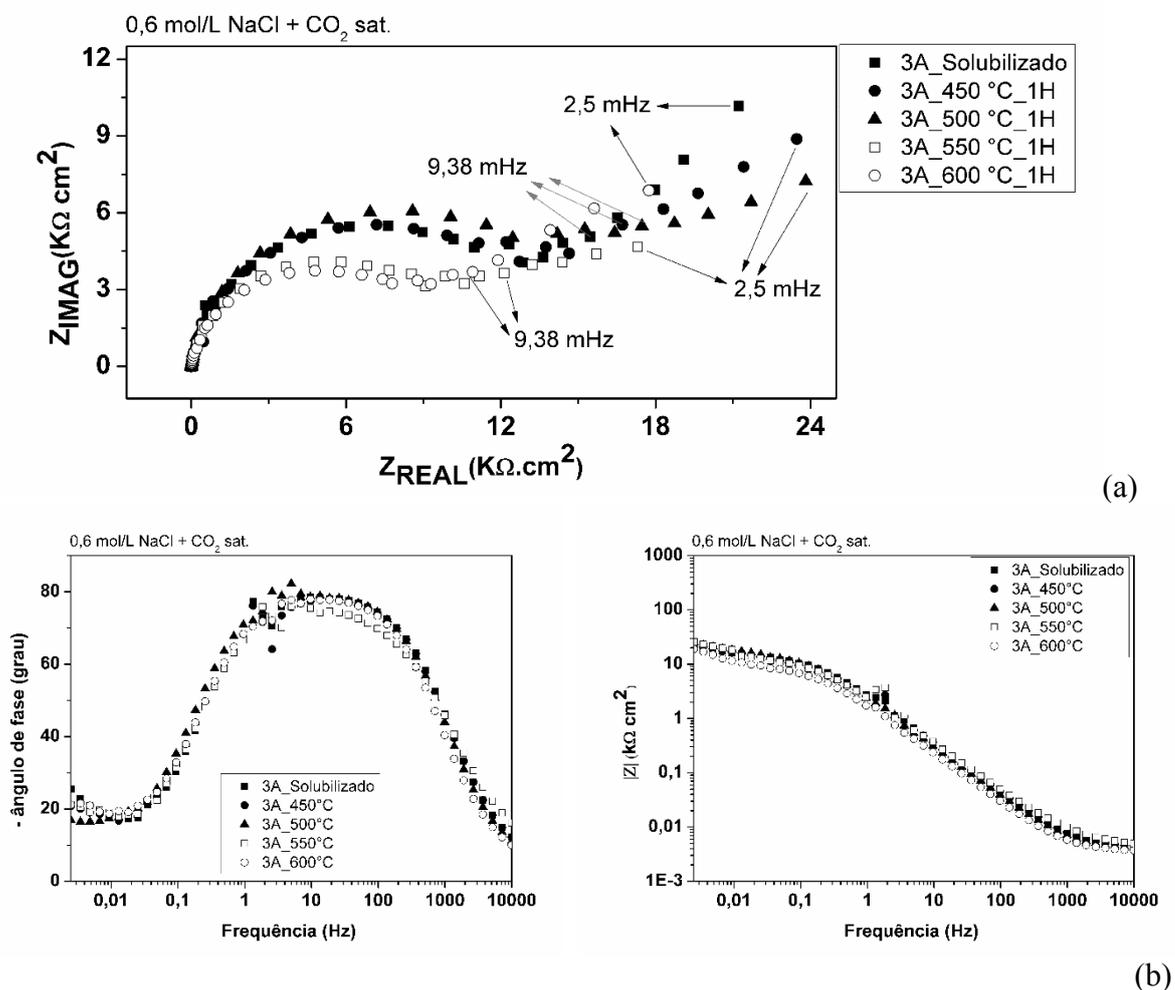
(a)



(b)

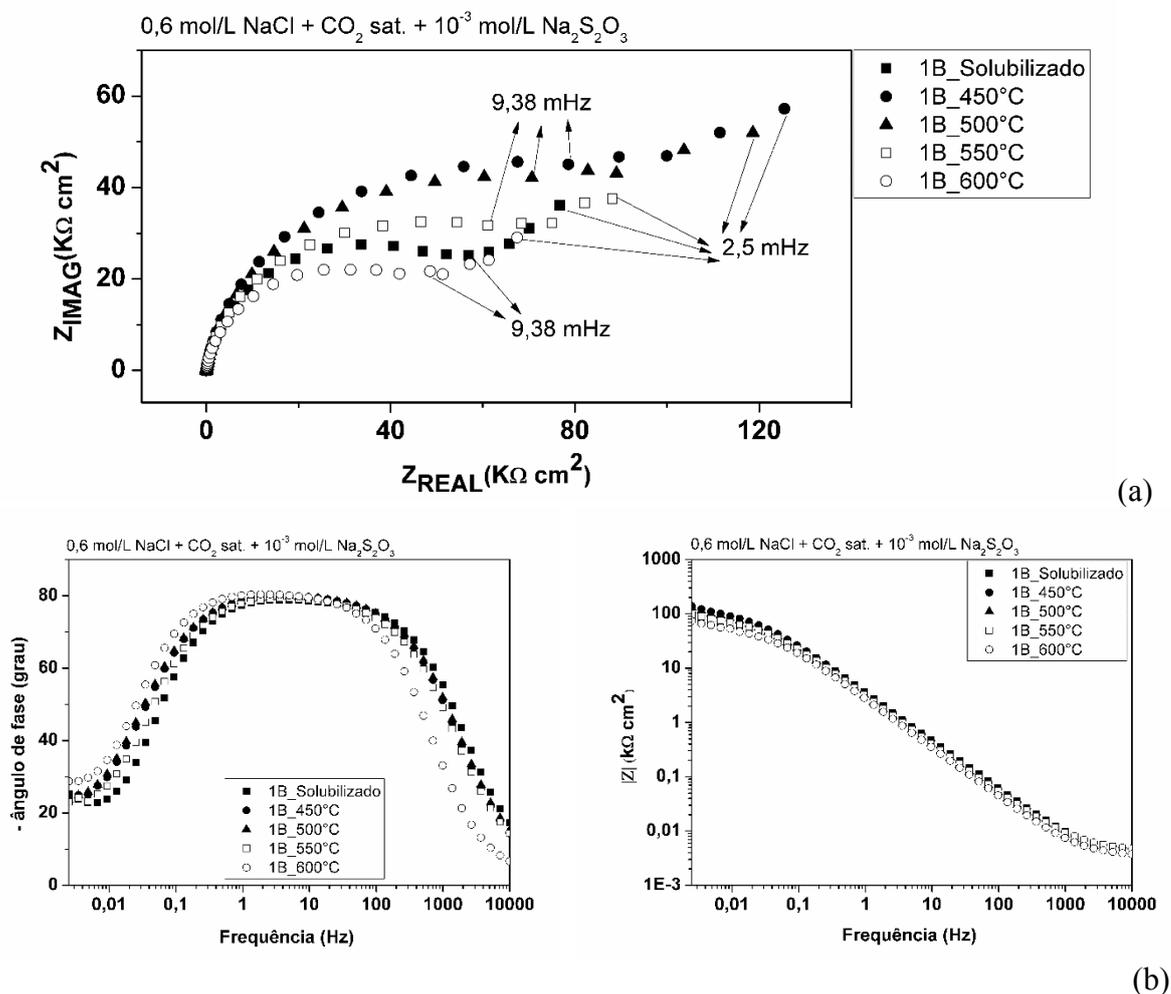
Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 55 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode em 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) para o AID 3A nas diferentes condições de tratamento térmico.



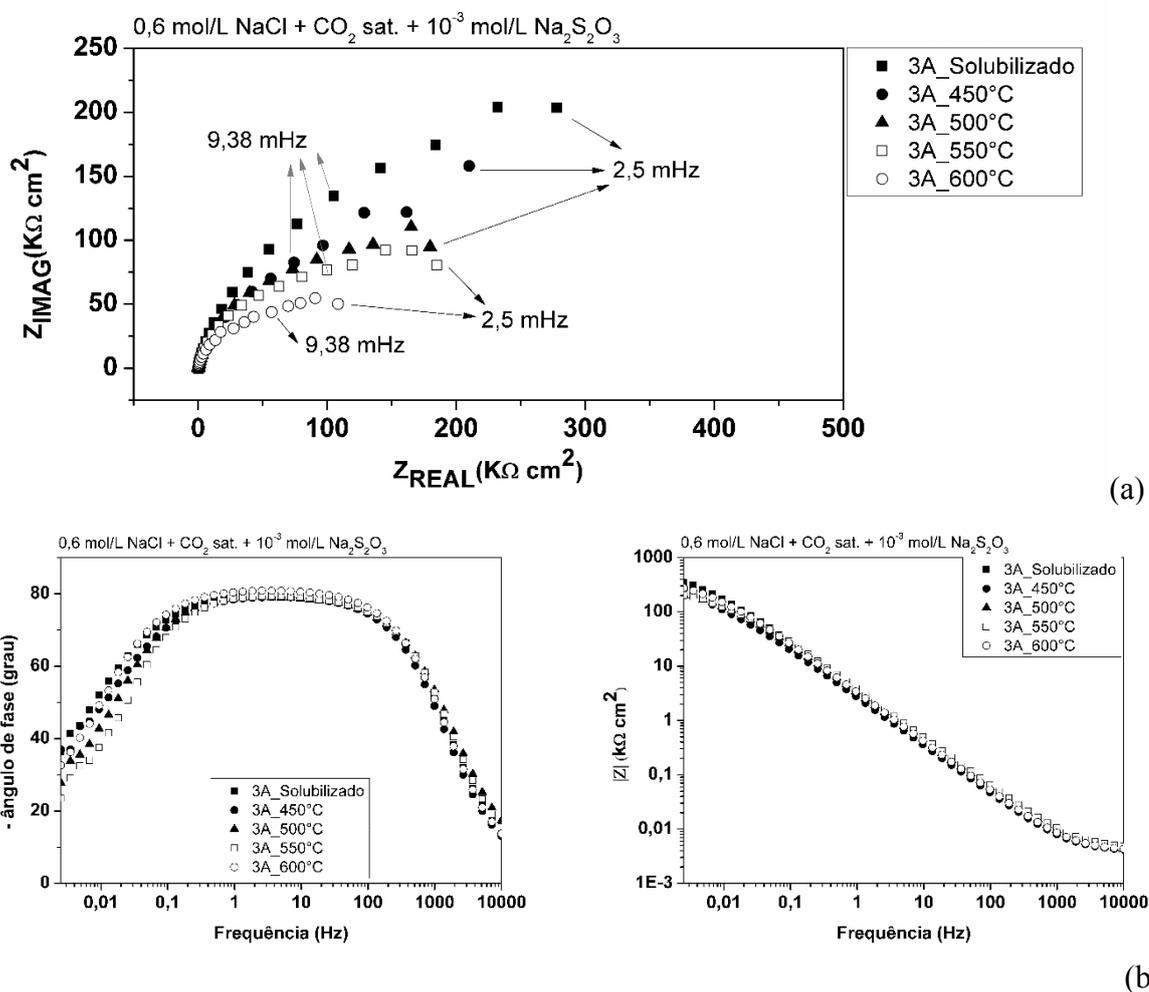
Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 56 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode em $0,6 \text{ mol/L NaCl} + \text{CO}_2 \text{ (sat.)} + 10^{-3} \text{ mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para o AID 1B nas diferentes condições de tratamento térmico.



Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 57 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode em $0,6 \text{ mol/L NaCl} + \text{CO}_2 \text{ (sat.)} + 10^{-3} \text{ mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para o AID 1B nas diferentes condições de tratamento térmico.



Fonte: própria da autora, 2019.

5.3.2.4 Ajuste dos dados de EIE através de circuitos elétricos equivalentes

Para uma análise quantitativa e mais detalhada dos resultados obtidos através dos ensaios de EIE, foram realizados ajustes através do circuito elétrico equivalente (CEE) indicado na figura 34, cuja descrição é apresentada na seção 5.3.1.5. Os dados experimentais mostraram uma boa concordância entre as previsões do CEE, com valores de qui-quadrado, χ^2 , em torno de 10^{-2} . Em seguida, nas tabelas 24 a 29 são apresentados os valores médios e o desvio padrão dos parâmetros obtidos com o ajuste dos dados experimentais nos três meios estudados.

Tabela 24 – Parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 1B em 0,6 mol/L NaCl + 10⁻³ mol/L Na₂S₂O₃.

AMOSTRA	R_s $\Omega.cm^2$	CPE 1		R_1 $k\Omega.cm^2$	R_2 $k\Omega.cm^2$	CPE 2	
		Y_0	N1			Y_0	N2
Solubilizado	3,825 ± 0,065	30,5 ± 18,00	0,907 ± 0,004	82,4 ± 4,60	266,0 ± 13,27	31,8 ± 2,88	0,849 ± 0,115
1B_450°C	4,156 ± 0,032	38,3 ± 1,29	0,851 ± 0,180	127,0 ± 4,39	227,0 ± 4,65	62,4 ± 1,71	0,931 ± 0,005
1B_500°C	4,163 ± 0,027	33,4 ± 1,81	0,866 ± 0,008	72,8 ± 7,32	229,0 ± 5,03	47,2 ± 4,54	0,925 ± 0,059
1B_550°C	3,373 ± 0,087	44,7 ± 1,41	0,919 ± 0,017	162,0 ± 8,65	171,0 ± 15,66	31,4 ± 1,57	0,692 ± 0,057
1B_600°C	3,65 ± 0,127	29,2 ± 9,31	0,978 ± 0,088	74,5 ± 10,24	155 ± 10,76	49,8 ± 2,79	0,922 ± 0,004

Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 25 – Parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 3A em 0,6 mol/L NaCl + 10⁻³ mol/L Na₂S₂O₃.

AMOSTRA	R_s $\Omega.cm^2$	CPE 1		R_1 $k\Omega.cm^2$	R_2 $k\Omega.cm^2$	CPE 2	
		Y_0	N1			Y_0	N2
Solubilizado	4,010 ± 0,039	23,7 ± 1,21	0,950 ± 0,212	71,2 ± 1,98	157,0 ± 9,04	51,2 ± 5,64	0,921 ± 0,003
3A_450°C	3,547 ± 0,043	277,0 ± 24,59	0,961 ± 0,035	69,2 ± 8,91	201,0 ± 15,3	53,8 ± 3,02	0,928 ± 0,003
3A_500°C	3,710 ± 0,000	47,9 ± 5,95	0,931 ± 0,035	53,0 ± 2,10	167,0 ± 6,74	52,3 ± 2,41	0,920 ± 0,005
3A_550°C	3,740 ± 0,005	97,6 ± 0,608	0,998 ± 0,034	38,6 ± 12,9	221,0 ± 2,82	49,6 ± 5,00	0,919 ± 0,010
3A_600°C	4,420 ± 0,042	184,0 ± 0,000	0,923 ± 0,030	24,3 ± 3,02	193,0 ± 3,22	51,9 ± 3,53	0,919 ± 0,000

Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 26 – Parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 1B em **0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat)**.

AMOSTRA	R_s $\Omega.cm^2$	CPE 1		R_1 $k\Omega.cm^2$	R_2 $k\Omega.cm^2$	CPE 2	
		Y_0	N1			Y_0	N2
Solubilizado	$4,04 \pm 0,02$	$45,1 \pm 1,9$	$0,87 \pm 0,02$	$5,19 \pm 1,32$	$19,6 \pm 1,01$	$57,0 \pm 0,45$	$0,90 \pm 0,00$
1B_450°C	$3,97 \pm 0,23$	$63,9 \pm 4,5$	$0,87 \pm 0,03$	$15,0 \pm 1,62$	$18,4 \pm 0,96$	$64,1 \pm 0,00$	$0,985 \pm 0,16$
1B_500°C	$4,87 \pm 0,10$	$70,8 \pm 6,6$	$0,88 \pm 0,00$	$17,5 \pm 1,99$	$18,0 \pm 1,58$	$69,6 \pm 2,30$	$0,938 \pm 0,08$
1B_550°C	$4,48 \pm 0,08$	$53,0 \pm 3,26$	$0,88 \pm 0,02$	$15,3 \pm 0,49$	$15,4 \pm 2,16$	$75,2 \pm 0,44$	$0,90 \pm 0,05$
1B_600°C	$4,41 \pm 0,25$	$70,5 \pm 8,12$	$0,89 \pm 0,01$	$12,2 \pm 2,93$	$15,3 \pm 0,08$	$81,6 \pm 7,43$	$0,88 \pm 0,00$

Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 27 – Parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 3A em **0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat)**.

AMOSTRA	R_s $\Omega.cm^2$	CPE 1		R_1 $k\Omega.cm^2$	R_2 $k\Omega.cm^2$	CPE 2	
		Y_0	N1			Y_0	N2
Solubilizado	$4,91 \pm 0,55$	$51,4 \pm 9,3$	$0,90 \pm 0,00$	$3,35 \pm 1,97$	$14,2 \pm 3,59$	$3,70 \pm 0,10$	$0,82 \pm 0,00$
3A_450°C	$4,03 \pm 0,29$	$73,6 \pm 3,0$	$0,88 \pm 0,00$	$13,80 \pm 3,45$	$15,7 \pm 0,14$	$1,69 \pm 0,05$	$0,846 \pm 0,03$
3A_500°C	$3,54 \pm 0,27$	$85,6 \pm 5,5$	$0,96 \pm 0,10$	$5,37 \pm 0,38$	$11,4 \pm 3,35$	$0,073 \pm 0,71$	$0,891 \pm 0,01$
3A_550°C	$4,97 \pm 0,58$	$85,4 \pm 3,8$	$0,89 \pm 0,00$	$9,68 \pm 0,97$	$12,4 \pm 1,22$	$2,40 \pm 0,01$	$0,873 \pm 0,02$
3A_600°C	$3,28 \pm 0,22$	$77,1 \pm 1,9$	$0,89 \pm 0,00$	$7,30 \pm 2,96$	$8,4 \pm 0,60$	$4,59 \pm 0,00$	$0,819 \pm 0,00$

Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 28 – Parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 1B em $\text{NaCl} + \text{CO}_2$ (sat) + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

AMOSTRA	R_s $\Omega.cm^2$	CPE 1		R_1 $k\Omega.cm^2$	R_2 $k\Omega.cm^2$	CPE 2	
		Y_0	N1			Y_0	N2
Solubilizado	$3,66 \pm 0,10$	$85,3 \pm 6,6$	$0,895 \pm 0,003$	$54,8 \pm 2,9$	$78,0 \pm 1,0$	$46,8 \pm 3,0$	$0,897 \pm 0,016$
1B_450°C	$3,95 \pm 0,15$	$47,3 \pm 6,3$	$0,901 \pm 0,010$	$24,1 \pm 4,6$	$57,9 \pm 2,4$	$34,5 \pm 3,3$	$0,894 \pm 0,001$
1B_500°C	$3,93 \pm 0,02$	$47,6 \pm 0,0$	$0,894 \pm 0,023$	$18,9 \pm 0,3$	$49,2 \pm 5,8$	$68,9 \pm 8,2$	$0,870 \pm 0,027$
1B_550°C	$4,27 \pm 0,19$	$28,8 \pm 4,0$	$0,917 \pm 0,015$	$54,1 \pm 1,4$	$84,7 \pm 3,9$	$62,6 \pm 9,0$	$0,907 \pm 0,001$
1B_600°C	$3,62 \pm 0,00$	$49,2 \pm 5,8$	$0,898 \pm 0,005$	$11,4 \pm 1,4$	$65,1 \pm 2,5$	$77,2 \pm 9,5$	$0,917 \pm 0,059$

Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 29 – Parâmetros ajustados utilizando o CEE apresentado na figura 34 para o aço 3A em $\text{NaCl} + \text{CO}_2$ (sat) + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

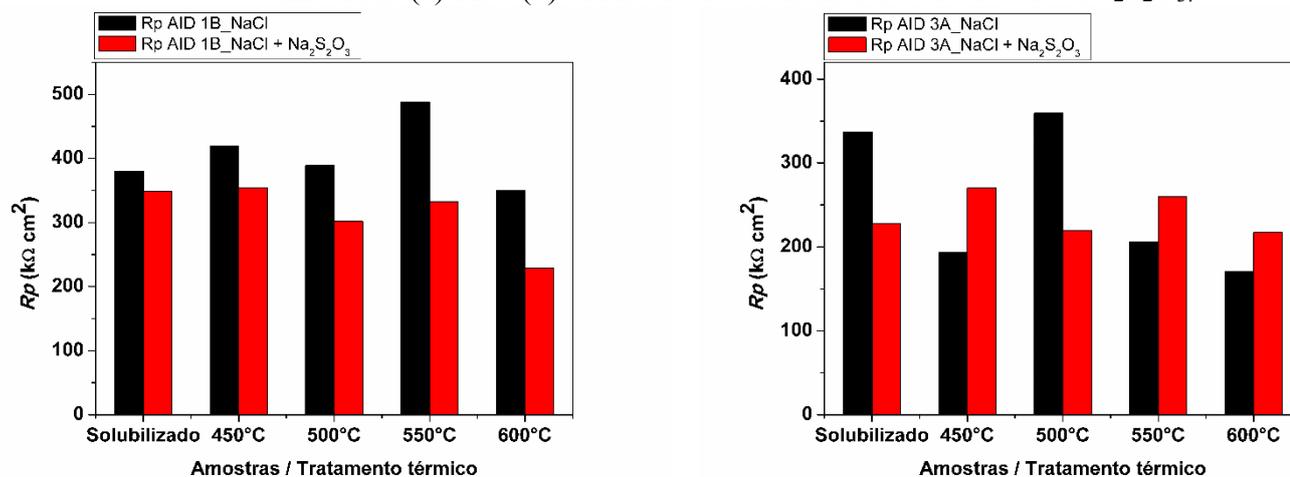
AMOSTRA	R_s $\Omega.cm^2$	CPE 1		R_1 $k\Omega.cm^2$	R_2 $k\Omega.cm^2$	CPE 2	
		Y_0	N1			Y_0	N2
Solubilizado	$3,46 \pm 0,07$	$120,0 \pm 2,2$	$0,919 \pm 0,013$	$151,0 \pm 6,3$	$224,0 \pm 9,3$	$87,2 \pm 0,7$	$0,892 \pm 0,003$
3A_450°C	$4,25 \pm 0,34$	$54,5 \pm 3,8$	$0,880 \pm 0,020$	$134,0 \pm 1,33$	$182,0 \pm 6,4$	$56,2 \pm 0,0$	$0,877 \pm 0,008$
3A_500°C	$3,48 \pm 0,30$	$59,6 \pm 0,0$	$0,881 \pm 0,002$	$60,6 \pm 1,4$	$80,9 \pm 1,7$	$78,1 \pm 0,0$	$0,885 \pm 0,002$
3A_550°C	$3,75 \pm 0,20$	$72,2 \pm 6,1$	$0,994 \pm 0,051$	$46,9 \pm 1,3$	$79,4 \pm 8,5$	$78,0 \pm 7,4$	$0,885 \pm 0,006$
3A_600°C	$3,94 \pm 0,25$	$57,9 \pm 0,1$	$0,898 \pm 0,002$	$78,6 \pm 4,4$	$137,0 \pm 1,0$	$286,0 \pm 4,3$	$0,958 \pm 0,107$

Fonte: própria da autora, 2019

De forma geral, é possível observar em todas as tabelas que os valores de R_1 são sempre menores que os valores de R_2 , confirmando novamente que a contribuição da camada externa mais porosa para as propriedades eletroquímicas é menor, e a resposta da impedância é dominada principalmente pela camada mais interna de barreira rica em óxido de cromo.

Entre os três meios investigados nesta seção do trabalho, é possível observar que os valores de resistência de ambos os materiais foram maiores no meio contendo NaCl + Na₂S₂O₃. Comparando os dois materiais nota-se que os maiores valores de resistência e os menores valores de capacitância foram obtidos para o aço 1B, indicando possivelmente uma boa estabilidade do filme passivo para esse material nessa condição. No entanto, foi feita uma comparação entre os valores de resistência à polarização (R_1 e R_2) dos materiais neste meio com os valores obtidos no meio contendo apenas cloreto (Tabelas 13 e 14, seção 5.3.1.5). O resultado é mostrado na figura 58.

Figura 58 – Valores de R_p obtidos a partir dos valores médios R_1 e R_2 ajustados para os materiais (a) 1B e (b) 3A nos meios contendo NaCl e NaCl + Na₂S₂O₃.



(a)

(b)

Fonte: própria da autora, 2019.

Para o aço 1B, o efeito sinérgico do Cl⁻ e tiosulfato em solução reduziu os valores de resistência à polarização para todas as amostras. Esse resultado mostra que o tiosulfato e cloreto tiveram um efeito combinado no aumento da degradação do filme para essa liga. De acordo com a literatura (ZANOTTO *et al.*, 2014; CHOUDHARY; MACDONALD; ALFANTAZI, 2015; SCHVARTZMAN, 2018), o íon tiosulfato sozinho não tem nenhum efeito deletério sobre a corrosão localizada por não promover a quebra do filme passivo. No entanto, em soluções contendo Cl⁻, o enfraquecimento local do óxido provocado pelo cloreto, permite que o tiosulfato possa ser reduzido a sulfeto nas áreas ativas quando o filme passivo

é danificado. O enriquecimento de enxofre nas áreas ativas do filme facilita a dissolução anódica local impedindo a repassivação e como consequência, diminuindo a estabilidade do filme passivo. Já no aço 3A, esse comportamento não foi observado completamente. As amostras envelhecidas a 450, 550 e 600 °C apresentaram um aumento na resistência à polarização com a adição de tiosulfato à solução de cloreto. Esse resultado distinto entre os materiais, parece estar diretamente relacionado à dois fenômenos: presença do cobre no AID 1B e sua ausência no 3A, visto que é a principal diferença entre os materiais, e à própria estrutura do tiosulfato. O mecanismo pelo qual o cobre e o tiosulfato influenciaram neste resultado será discutido a seguir.

A menor resistência observada para os materiais em meio 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) sugere que nessa condição houve a formação de um filme passivo poroso e com baixas características de proteção. Esse efeito foi mais pronunciado para o aço 3A, no qual, além dos baixos valores de resistência, observa-se altos valores de capacitância. A capacitância geralmente aumenta com o aumento da rugosidade e da porosidade superficial. Dessa forma, a diminuição da capacidade protetora facilita o transporte de íons através do filme passivo, reduzindo a estabilidade do filme passivo. O que explica o pior resultado para ambos os materiais neste meio.

Com a adição de Na₂S₂O₃ à solução 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.), também temos a difusão de íons cloreto através dos poros do filme promovendo a criação de sítios ativos, porém com a presença do tiosulfato, este pode ser facilmente reduzido a sulfeto e resultar na formação de filmes de sulfeto de ferro (Fe_xS_y), como tem sido defendido por vários autores (FRANKEL, 1998; SCHVARTZMAN, 2018). Esse mecanismo do efeito combinado de Cl⁻ - CO₂ - H₂S também foi defendido por outros autores (MARCUS, 1995; 1998; MARCUS; MAURICE; STRHEBLOW, 2008; HE; KNUDSEN; DIPLAS, 2009). As características desse filme dependem do pH, presença e concentração de cloreto, etc.

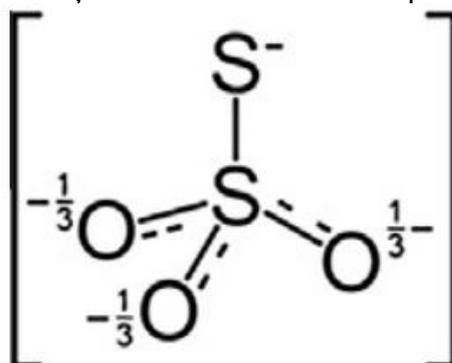
Dessa forma, o mecanismo pelo qual a presença do tiosulfato no meio de 0,6 mol/L NaCl + CO₂ (sat.) foi benéfica para o AID 3A pode ser explicado partindo do princípio que o CO₂ dissolvido em NaCl resultou na formação de filmes passivos porosos favorecendo a penetração de íons cloreto. A decomposição local do filme passivo causada pelos íons cloreto cria sítios ativos no filme e fornece condições de adsorção de S nessas regiões. A adsorção de enxofre à superfície do aço causa o enfraquecimento das ligações metal-metal e formação de filmes de sulfetos metálicos. De forma que pode-se concluir que a presença do

íon sulfato SO_4^{2-} em solução foi capaz de reduzir o efeito prejudicial do cloreto e do CO_2 dissolvido através da adsorção competitiva de sulfato e cloreto na superfície do eletrodo de AID 3A.

Para o aço 1B, no entanto, embora seja possível observar uma melhoria nos valores de resistência para todas as amostras com a adição do $Na_2S_2O_3$ à solução de $NaCl + CO_2$ (sat.), esses valores foram menores do que os observados no aço 3A. Além disso, a impedância de Warburg ainda pode ser observada. Diante desse resultado, dois mecanismos são propostos para explicar o comportamento do aço 1B na presença de tiosulfato.

- (i) Os sítios ativos presentes no filme, a presença de cloreto e o baixo pH também podem favorecer que o Cu presente no aço seja depositado na forma de cobre metálico ou seja dissolvido como $CuCl_2^-$, como mencionado anteriormente. A precipitação de cobre forma um filme protetor. Dessa forma, os menores valores de resistência observados para o aço 1B podem ser o resultado da competição entre deposição do cobre e adsorção de enxofre. Essa competição de íons também pode ter um efeito galvânico negativo na superfície das amostras.
- (ii) Além disso, outro aspecto que deve ser considerado é a própria estrutura do tiosulfato, mostrada na figura 59. O tiosulfato tem uma cadeia de enxofre onde as extremidades não limitadas são radicais livres contendo elétrons não pareados que os torna bastante reativos, podendo reagir com quase todos os metais de transição, desde que a configuração da espécie adsorvida permita o acesso da extremidade “livre” ao átomo do metal (XIA *et al.*, 2014; MACDONALD; SHARIFI, 2014). Adicionalmente, apresentam uma forte afinidade especialmente na presença de íons de metais como o Cu. Reações adicionais ocorrendo no filme levará a uma resistência reduzida à transferência de carga. O efeito prejudicial deste último é confirmado pela redução de R_p observada para o aço 1B com a adição de $Na_2S_2O_3$ à solução contendo apenas $NaCl$. Como consequência, ambos os mecanismos acontecendo, possuem um efeito combinado com potencial elevado na redução da estabilidade do filme passivo deste aço.

Figura 59 – Ilustração da estrutura de Lewis para o tiosulfato.



Fonte: XIA *et al.*, 2014.

5.3.2.6 Medidas de Capacitância: Análise Mott-Shottky

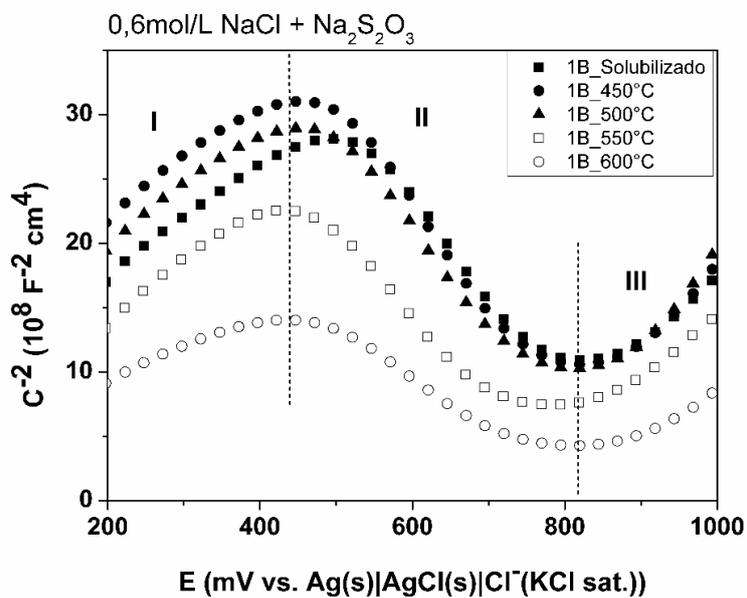
Sabe-se que a resposta eletroquímica do filme passivo é relacionada à cinética de dissolução e suas propriedades eletrônicas. Partindo disso, o comportamento eletrônico do filme formado nos AID estudados foi investigado pelo método clássico de análise Mott Schottky. As Figuras 60 a 62 apresentam os resultados obtidos para cada dos materiais nas diferentes condições do tratamento térmico nos meios investigados nesta seção.

Os gráficos C^{-2} vs. E apresentaram um comportamento semelhante em cada um dos meios estudados, ambos são caracterizados por três regiões distintas: duas inclinações positivas indicadas pelas regiões I e III no gráfico, e uma inclinação negativa indicada como região II. O mesmo resultado foi observado para ambos os materiais no meio contendo apenas cloreto (Figura 38, seção 5.3.1.6). Isso indica que o cloreto determina as características semicondutoras do filme passivo. Também revela que a adsorção de Cl^- na superfície do filme passivo era dominante determinando a estrutura eletrônica do filme. Adicionalmente, esse resultado mostra que o filme passivo formado nessas condições em ambos os materiais apresentam características eletrônicas semelhantes. Na faixa de potencial entre 200 mV e em torno de 450 mV x Ag|AgCl|Cl⁻(KCl sat.) e na faixa entre 800 a 1000 mV observa-se a existência de linhas retas com inclinações positivas referentes à uma região com portadores de carga do tipo *n* e na faixa de potencial em torno de 450 e 700 mV x Ag|AgCl|Cl⁻(KCl sat.), observa-se linhas retas com inclinações negativas referentes à condutividade do tipo *p*.

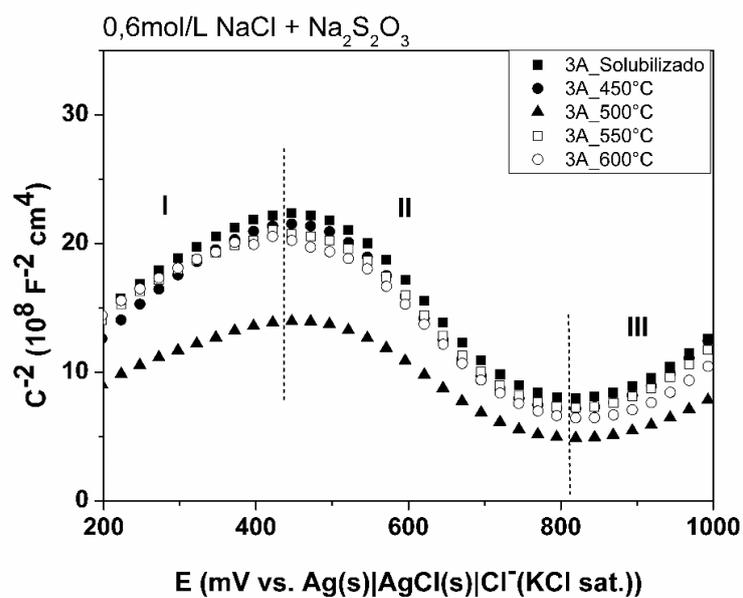
Novamente, como observado anteriormente na seção I, os resultados da abordagem Mott Schottky têm demonstrado que o comportamento semicondutor de aços inoxidáveis está diretamente relacionado com as propriedades semicondutoras exibidas pelas

duas diferentes camadas de óxido que formam o filme passivo, consistindo essencialmente de uma região interna rica em óxido cromo (Cr_2O_3) e uma região externa rica em óxido de ferro (Fe_2O_3). No entanto, embora os gráficos sejam semelhantes, é possível notar que a resposta da capacitância em termos qualitativos é diferente em cada material. Nos meios $0,6 \text{ mol/L NaCl} + 10^{-3} \text{ mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e $0,6 \text{ mol/L NaCl} + \text{CO}_2 (\text{sat.})$ é possível notar que o aço 3A apresentou a resposta da capacitância maior que o aço 1B, em ambas as regiões (abaixo e acima do potencial de banda plana). Já no meio $0,6 \text{ mol/L NaCl} + \text{CO}_2 (\text{sat.}) + 10^{-3} \text{ mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pode ser observado que a resposta da capacitância para o aço 1B é ligeiramente maior do que a do 3A. Uma maior resposta da capacitância resulta de uma redução na camada empobrecida de elétrons (ou buraco) e um aumento na população de portadores de carga, o que pode ser considerado prejudicial à estabilidade do filme passivo (OGUZIE *et al.*, 2010). Dessa forma, sendo a principal diferença entre os materiais a presença cobre no aço 1B e sua ausência no 3A, essas análises demonstram novamente o efeito benéfico da adição de cobre ao aço 1B nos meios contendo tiosulfato e dióxido de carbono separadamente e seu efeito prejudicial na mistura deles. Esses resultados estão de bom acordo com as medidas de EIE.

Figura 60 - C^{-2} em função do potencial aplicado nas diferentes condições de tratamento térmico em meio $0,6 \text{ mol/L NaCl} + 10^{-3} \text{ mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para o AID (a) 1B e (b) 3A.



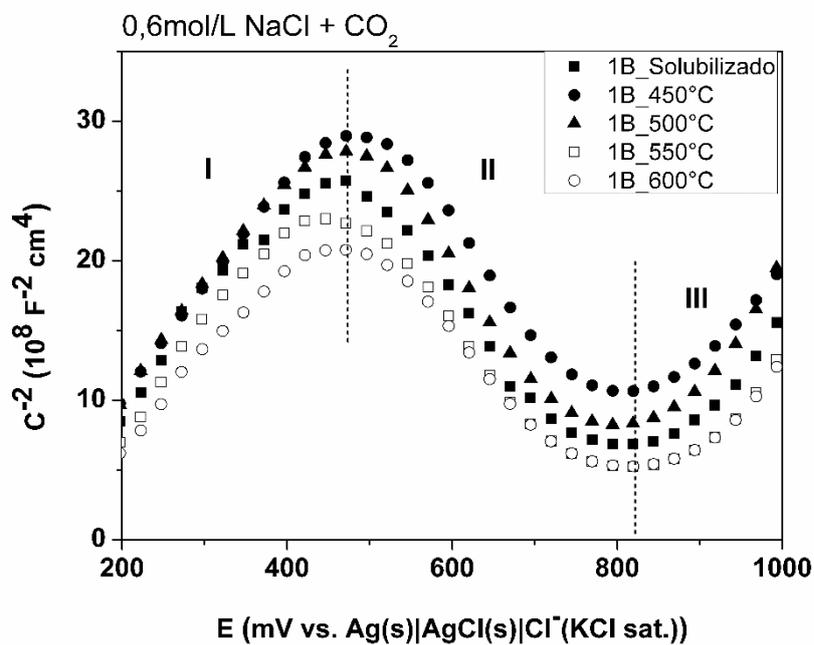
(a)



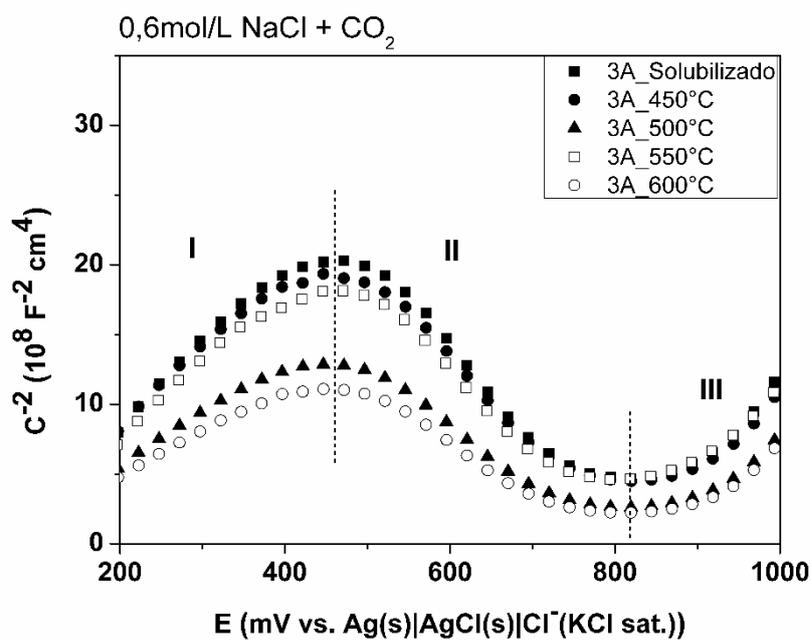
(b)

Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 61 - C^{-2} em função do potencial aplicado nas diferentes condições de tratamento térmico em meio $0,6 \text{ mol/L NaCl} + \text{CO}_2$ (sat.) para o AID (a) 1B e (b) 3A.



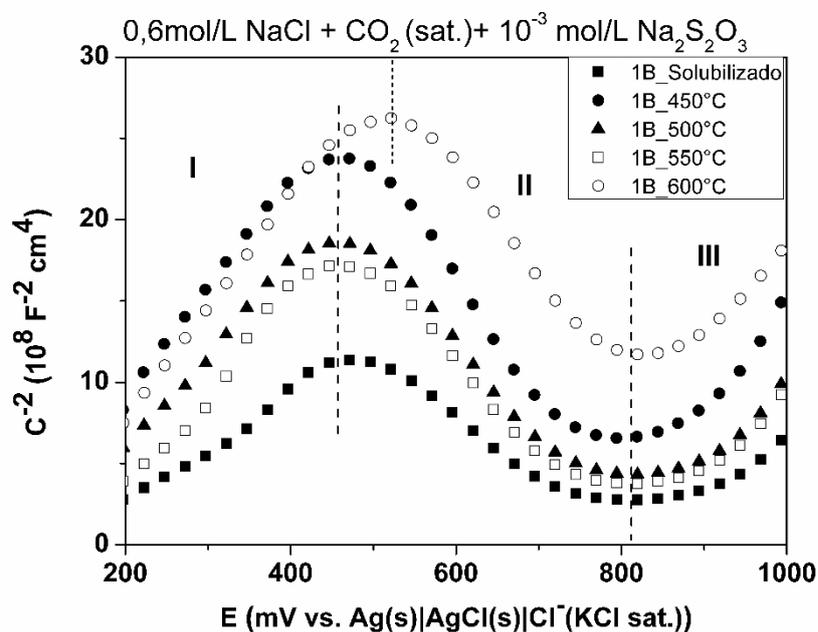
(a)



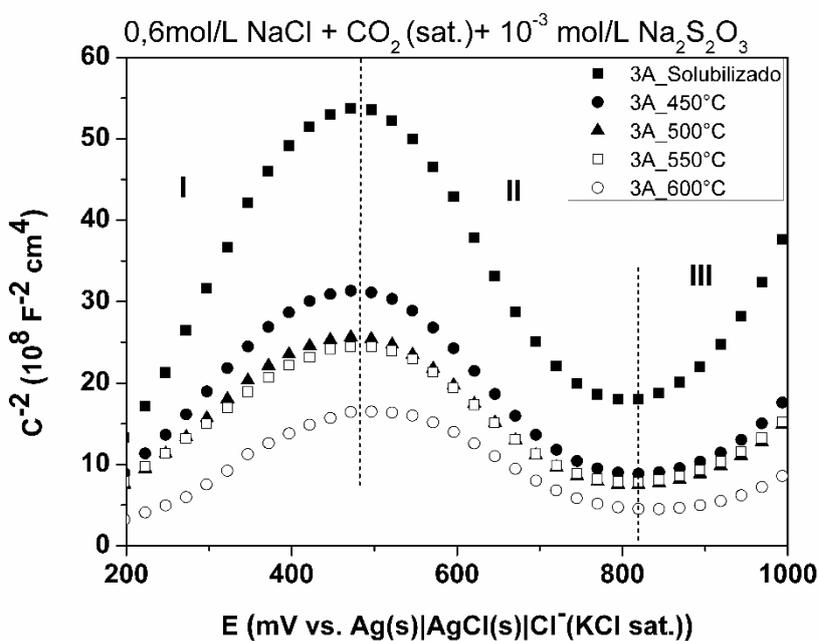
(b)

Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 62 - C^{-2} em função do potencial aplicado nas diferentes condições de tratamento térmico em meio $0,6 \text{ mol/L NaCl} + \text{CO}_2 (\text{sat.}) + 10^{-3} \text{ mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para o AID (a) 1B e (b) 3A.



(a)



(b)

Fonte: própria da autora, 2019.

As tabelas 30 a 32 apresentam os valores médios, bem como o desvio padrão para as densidades de portadores de carga calculados a partir das inclinações das curvas C^{-2} vs. E , e relação de Mott Schottky, nos diferentes meios investigados.

Tabela 30 - Densidade de aceptores (N_A) e doadores (N_D) para os AIDs estudados em 0,6 mol/L NaCl + 10^{-3} mol/L $Na_2S_2O_3$.

AMOSTRA	0,6 mol/L NaCl + 10^{-3} mol/L $Na_2S_2O_3$			
	1B		3A	
	N_D (10^{21} cm $^{-3}$) Região I	N_A (10^{21} cm $^{-3}$) Região II	N_D (10^{21} cm $^{-3}$) Região I	N_A (10^{21} cm $^{-3}$) Região II
Solubilizado	2,24 ± 0,01	1,17 ± 0,00	2,58 ± 0,19	1,53 ± 0,07
450°C	2,20 ± 0,21	1,08 ± 0,02	2,21 ± 0,06	1,49 ± 0,03
500°C	2,17 ± 0,03	1,17 ± 0,03	4,24 ± 0,08	2,40 ± 0,31
550°C	1,59 ± 0,11	1,27 ± 0,05	2,21 ± 0,05	1,17 ± 0,02
600°C	2,63 ± 0,10	2,02 ± 0,14	3,04 ± 0,24	1,65 ± 0,11

Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 31 - Densidade de aceptores (N_A) e doadores (N_D) para os AIDs estudados em 0,6 mol/L NaCl + CO_2 (sat.).

AMOSTRA	0,6 mol/L NaCl + CO_2 (sat.)			
	1B		3A	
	N_D (10^{21} cm $^{-3}$) Região I	N_A (10^{21} cm $^{-3}$) Região II	N_D (10^{21} cm $^{-3}$) Região I	N_A (10^{21} cm $^{-3}$) Região II
Solubilizado	1,34 ± 0,02	1,15 ± 0,01	1,75 ± 0,07	1,31 ± 0,04
450°C	1,53 ± 0,01	1,07 ± 0,04	1,83 ± 0,04	1,36 ± 0,05
500°C	1,65 ± 0,10	1,09 ± 0,06	2,08 ± 0,14	1,22 ± 0,02
550°C	1,99 ± 0,06	1,16 ± 0,05	1,99 ± 0,01	1,44 ± 0,03
600°C	2,08 ± 0,13	1,32 ± 0,04	3,01 ± 0,07	2,34 ± 0,04

Fonte: própria da autora, 2019.

Tabela 32 - Densidade de aceptores (N_A) e doadores (N_D) para os AIDs estudados em 0,6 mol/L NaCl + CO_2 (sat.) + 10^{-3} mol/L $Na_2S_2O_3$.

AMOSTRA	0,6 mol/L NaCl + CO_2 (sat.) + 10^{-3} mol/L $Na_2S_2O_3$			
	1B		3A	
	N_D (10^{21} cm $^{-3}$) Região I	N_A (10^{21} cm $^{-3}$) Região II	N_D (10^{21} cm $^{-3}$) Região I	N_A (10^{21} cm $^{-3}$) Região II
Solubilizado	1,02 ± 0,07	0,93 ± 0,08	0,54 ± 0,02	0,50 ± 0,01
450°C	1,34 ± 0,07	1,81 ± 0,03	0,87 ± 0,01	1,15 ± 0,01
500°C	1,48 ± 0,19	1,42 ± 0,07	1,07 ± 0,08	1,09 ± 0,01
550°C	1,66 ± 0,04	1,49 ± 0,00	1,28 ± 0,02	1,16 ± 0,02
600°C	1,30 ± 0,05	1,28 ± 0,04	1,39 ± 0,09	1,13 ± 0,01

Fonte: própria da autora, 2019.

As tabelas mostram que as densidades de doadores e aceitadores de carga no filme passivo, calculadas através do método de ajuste linear, foram da ordem de 10^{21} cm^{-3} , caracterizando uma estrutura de semicondutores altamente dopada. É possível notar que em todos os meios a densidade de doadores foi maior que a densidade de aceptores de carga. Acredita-se que estabilidade de um filme de óxido tipo n esteja relacionada à densidades de doadores de carga que são principalmente vacâncias de oxigênio. Baseado no modelo sugerido por (AMRI *et al.*, 2008; HE; KNUDSEN; DIPLAS, 2009), o alto nível de densidade de doadores N_D poderia ser gerado por vacância de cátions carregadas negativamente produzidas pela reação dos íons Cl^- com a camada mais externa do filme passivo, usualmente considerada consistindo principalmente de óxidos de Fe. Portanto, a densidade doadora caracteriza a afinidade dos íons cloreto pelo filme passivo. Além disso, pode-se supor que a sensibilidade à nucleação dos pites aumenta com essa afinidade, ou ocorre quando a concentração de vacâncias de cátions excede um valor crítico, de modo que N_D também apresenta a capacidade de nucleação de pites. Dessa forma, o fato dos filmes formados nos dois materiais estudados serem mais dopados por doadores de carga revela uma maior susceptibilidade à nucleação de pites, relacionada a íons cloreto de adsorção mais fáceis nos locais metálicos. Adicionalmente, nas soluções contendo cloreto e tiosulfato, os óxidos e hidróxidos no filme passivo podem reagir com o enxofre formando sulfetos, como mencionando anteriormente. Os sulfeto contém muitas vacâncias de ânions e se comportam como semicondutor do tipo n . O que explica também a maior concentração de doadores de carga.

Os resultados obtidos nos meios de $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e $\text{NaCl} + \text{CO}_2$ (sat.) mostraram que as densidades de portadores de carga foram ligeiramente maiores para o aço 1B comparado ao 3A. Esse resultado confirma novamente o efeito benéfico do Cu na estabilidade do filme passivo neste meio, visto que uma maior concentração de dopantes são fortes indicações de modificações na concentração de defeitos na região de carga espacial ou na natureza não estequiométrica e/ou altamente desordenada do filme passivo, como mencionado anteriormente. Já no meio $\text{NaCl} + \text{CO}_2$ (sat.) + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o material 3A apresentou densidade de dopantes ligeiramente menor que o aço 1B. Corroborando com os resultados de impedância que mostraram o efeito sinérgico prejudicial dos íons Cl^- e SO_4^{2-} na estabilidade do filme passivo do aço 1B.

Uma outra observação pode ser feita com relação ao pH de cada meio. A presença do CO_2 reduziu o pH das soluções para valores em torno de $3,79 \pm 0,01$. É possível notar que

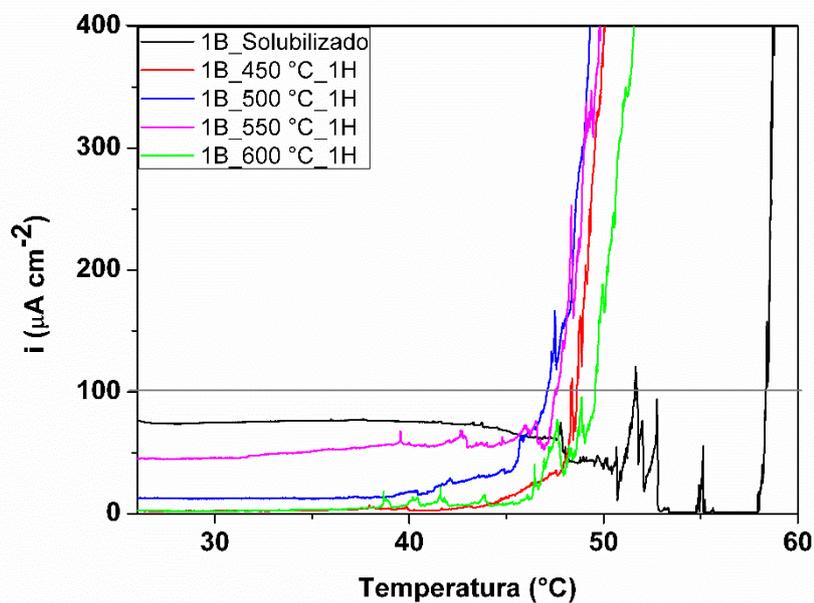
os meios com o pH baixo apresentaram densidade de portadores de carga menores que o meio contendo apenas NaCl e Na₂S₂O₃. Dessa forma, podemos dizer que a menor acidez levou ao esgotamento das espécies tanto aceptoras como doadoras. Para ambos materiais, a densidade de portadores de carga diminui segundo a ordem dos meios (NaCl) > (NaCl + CO₂ (sat.)) > (NaCl + CO₂ (sat.) + Na₂S₂O₃).

5.3.3 Parte III – Determinação da Temperatura Crítica de Pite

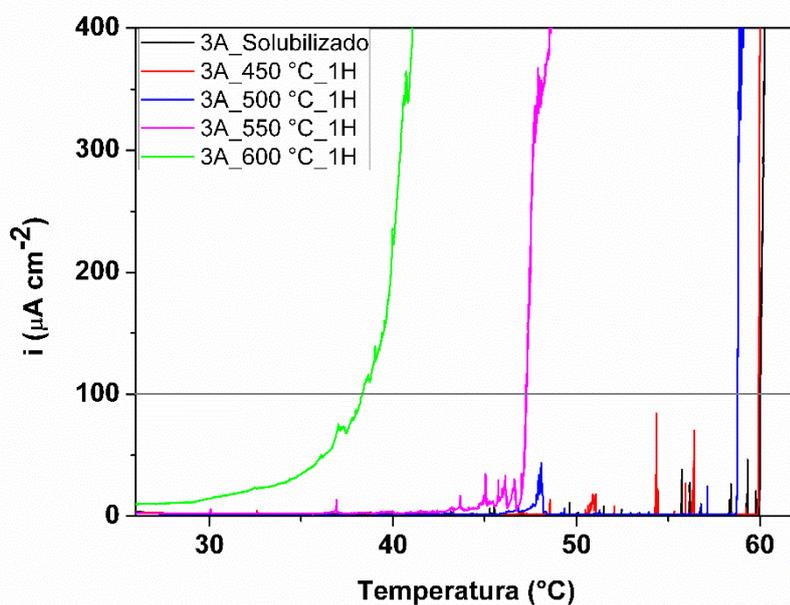
Como pôde ser observado nos resultados anteriores, não foi possível determinar o potencial de pite à temperatura ambiente a partir das medidas de polarização cíclica nas diferentes soluções de cloreto para os dois materiais investigados, devido à ausência de pites estáveis após os ensaios. Além disso, sabe-se que a formação de pites é altamente dependente da temperatura (EBRAHIMI et al, 2012). Dessa forma, com o objetivo de complementar a caracterização da resistência à corrosão localizada de ambas as ligas submetidas à diferentes condições de tratamento térmico, a determinação da temperatura crítica de pite foi realizada.

Os ensaios de temperatura crítica de pite (CPT) foram realizados em ambos os AID 1B e 3A para todas as condições de tratamento térmico, seguindo a metodologia descrita na seção 4.7.4. A figura 63 apresenta as curvas típicas de densidade de corrente versus temperatura para as diferentes amostras. Os resultados para as amostras do aço 1B, mostram que no início do teste as amostras na condição solubilizada e envelhecida a 550 °C apresentam valores de densidades de corrente significativamente maior do que o que é relatado na literatura para densidade de corrente passiva em aços inoxidáveis (BURSTEIN; PISTORIUS; MATTIN, 1993; EBRAHIMI *et al.*, 2012). Esse efeito foi mais pronunciado para a amostra na condição solubilizada. Um comportamento semelhante, porém menos pronunciado, foi observado para a amostra de aço 3A envelhecida a 600°C. Para as demais amostras, verifica-se valores de densidades de corrente baixos (cerca de poucos $\mu\text{A cm}^{-2}$) já no início do aquecimento, indicando uma boa proteção do filme passivo. Com o aumento da temperatura do ensaio, alguns transientes de corrente são observados em todas as amostras, o que é associado a processos de quebra do filme passivo e repassivação (MESIAS; SYKES, 1999; MOAYED; NEWMAN, 2006; BURSTEIN; DAYMOND, 2009; DENG *et al.*, 2009). Por fim, à medida que a temperatura do ensaio aumenta até ultrapassar o valor de CPT do material, a densidade de corrente aumenta significativamente devido a nucleação e crescimento de pites estáveis.

Figura 63 – Curvas de densidade de corrente versus Temperatura obtidas nos testes de CPT para os AID (a) 1B e (b) 3A.



(a)



(b)

Fonte: própria da autora, 2019.

Adicionalmente, os valores médios de CPT encontrados para ambos os materiais, bem como o desvio padrão, são apresentados na tabela 33.

Tabela 33 – Valores de CPT das amostras envelhecidas por 1 hora dos AID 1B e 3A obtidos pelo método potenciostático em 1,0 mol/L NaCl.

AMOSTRA	1B		3A	
	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>
Solubilizado	58,74	0,45	59,87	0,19
450 °C_1h	48,0	0,86	59,56	0,49
500 °C_1h	47,10	0,13	58,93	0,20
550 °C_1h	47,15	0,63	46,09	1,61
600 °C_1h	48,80	0,98	38,45	0,15

Fonte: própria da autora, 2019.

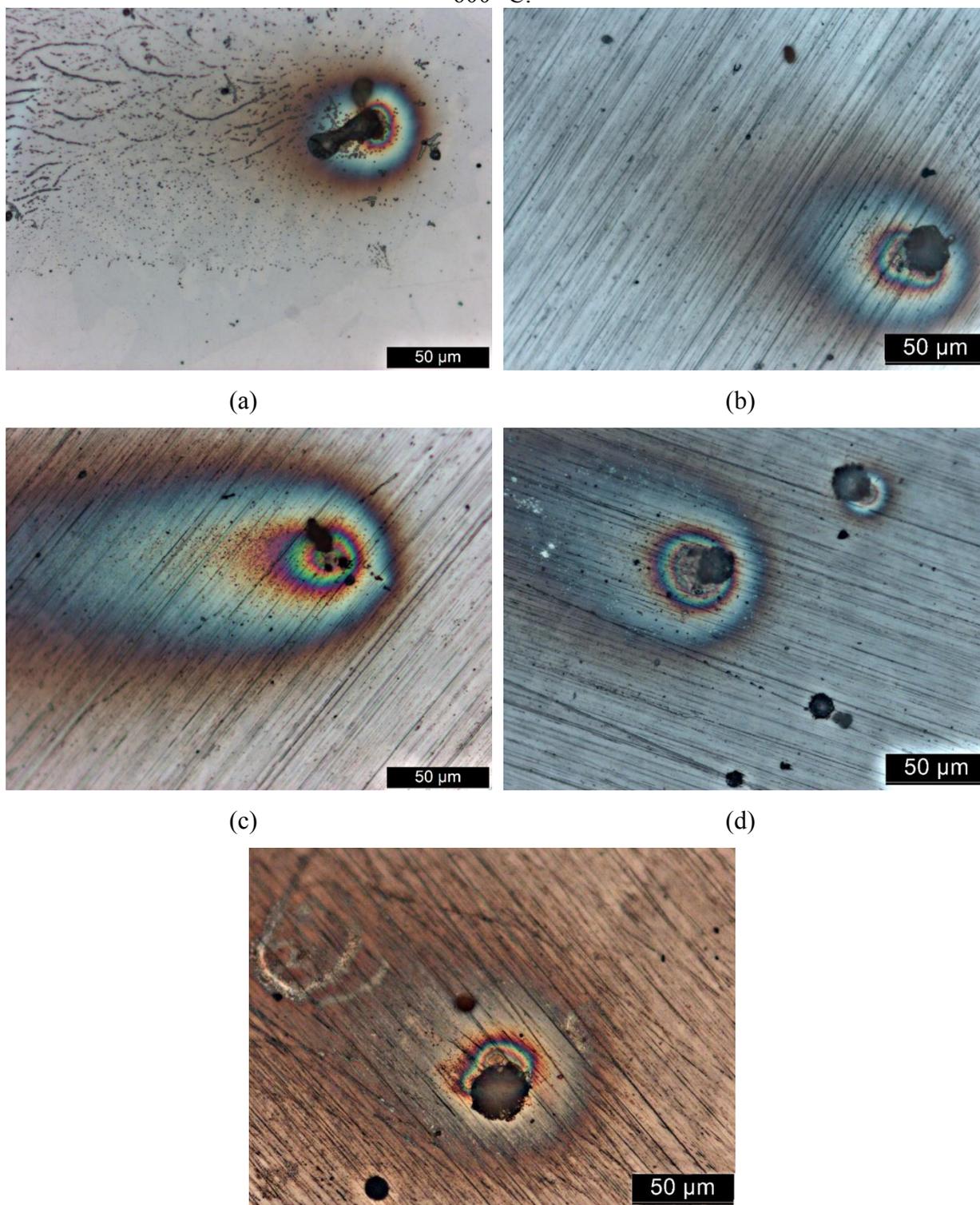
Como pode ser observado, os valores obtidos para as amostras na condição solubilizada foram maiores para o AID 3A do que os obtidos para o AID 1B. Além disso, os valores de CPT de ambos os aços foram maiores para as amostras solubilizadas em comparação com as amostras envelhecidas. Esse resultado mostra o efeito prejudicial do envelhecimento na resistência à corrosão por pites de ambos materiais. Entre as amostras envelhecidas, é possível observar que com o envelhecimento até 500°C, as amostras 3A apresentam valores de CPT maiores do que as amostras 1B. Entretanto, com o aumento da temperatura de envelhecimento, os valores de CPT da liga 3A diminuem, alcançando o menor valor a amostra envelhecida a 600°C, enquanto que para a liga 1B esse comportamento não é observado. Por outro lado, é possível observar também que o aumento da temperatura do envelhecimento de 450 a 600 °C para o aço 1B, parece não prejudicar os valores de CPT, que permanecem aproximadamente constantes entre as diferentes amostras. Esse comportamento é um indicativo do efeito benéfico do cobre na estabilidade do filme passivo mesmo com o aumento da temperatura de envelhecimento.

Os resultados permitem concluir que, entre as amostras envelhecidas, o aumento da temperatura do ensaio influenciou de forma mais significativa a susceptibilidade à corrosão por pites do aço 3A, já que as amostras mostraram um queda significativa nos valores de CPT, variando de 59,56°C ± 0,49 para a amostra envelhecida a 450°C até 38,45°C ± 0,15 para a amostra envelhecida a 600°C. Uma redução de cerca de 35,4% em relação ao maior valor.

Após os testes de CPT, a superfície das amostras foram analisada por microscopia ótica, como mostrado nas figuras 64 e 65. É possível observar uma maior degradação na

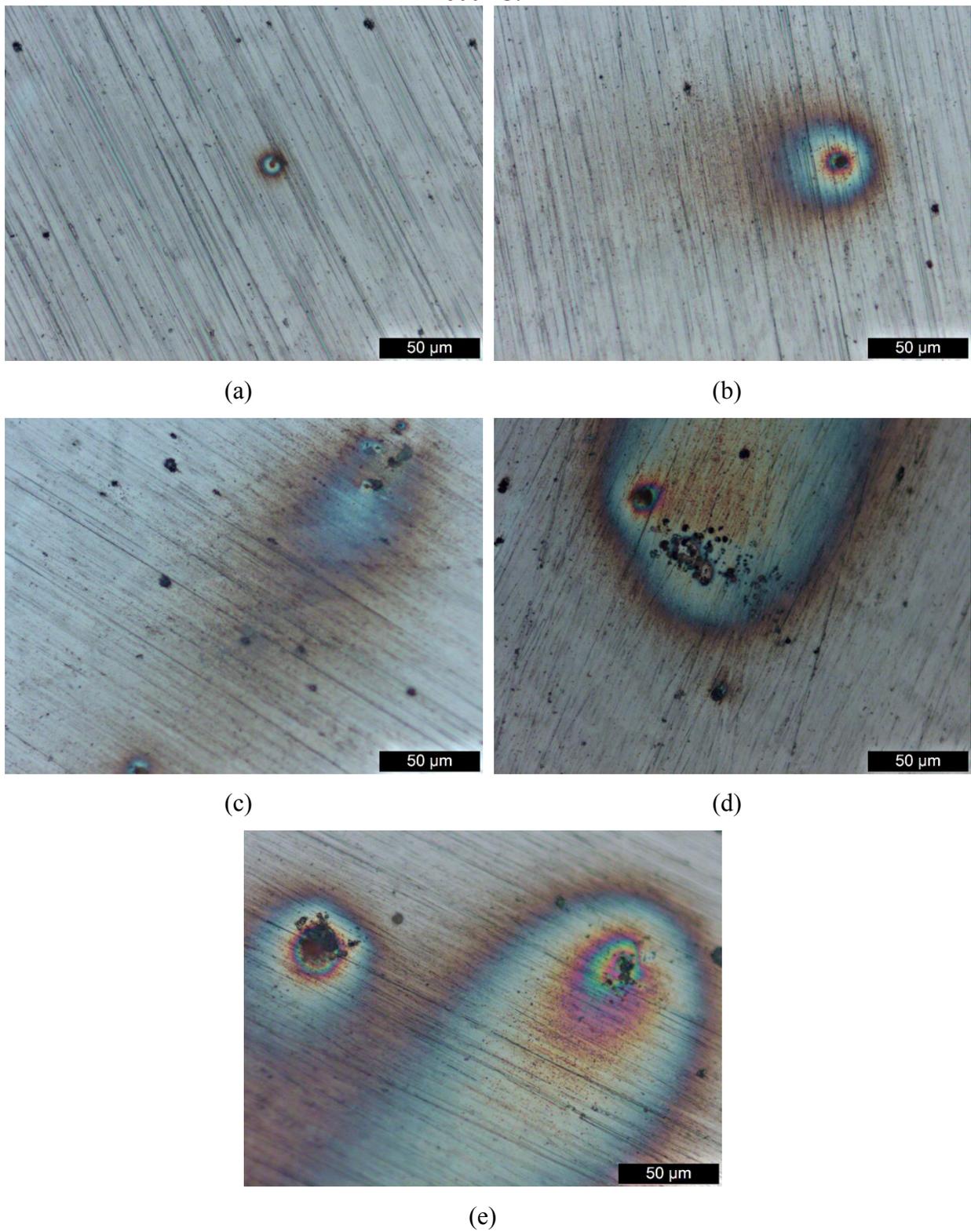
superfície do aço 1B. Novamente observa-se que a corrosão por pites iniciou preferencialmente na interface entre as inclusões não metálica e a matriz metálica.

Figura 64 – Análise superficial por MO após o ensaio de CPT das amostras de aço **1B** na condição (a) solubilizada e envelhecidas por 1 h a (b) 450 °C, (c) 500 °C, and (d) 550 °C (e) 600 °C.



Fonte: própria da autora, 2019.

Figura 65 – Análise superficial por MO após o ensaio de CPT das amostras de aço 3A na condição (a) solubilizada e envelhecidas por 1 h a (b) 450 °C, (c) 500 °C, and (d) 550 °C (e) 600 °C.



Fonte: própria da autora, 2019.

CONCLUSÕES

O efeito do cobre e a influência do envelhecimento de curta duração nas propriedades eletroquímicas, eletrônicas e mecânicas foram avaliados para os aços inoxidáveis duplex fundidos da norma ASTM A 890/A 890M GRAU 1B e 3A em diferentes condições experimentais. O efeito resultante do cobre na liga depende do pH, potencial, presença de cloreto e temperatura. As principais conclusões são descritas abaixo.

1. A análise microestrutural das amostras por microscopia ótica mostrou que ambos os materiais possuem frações volumétricas de ferrita (α) e austenita (γ) próximas de 50% em todas as condições de tratamento térmico.
2. Foi observado por microscopia eletrônica de varredura a presença de inclusões não metálicas em ambos os materiais distribuídas de maneira uniforme nas fases ferrita e austenita, as quais possuem como composição química geral óxidos e oxi-sulfetos de Si, Al, Mn e Ca.
3. As análises por microscopia eletrônica de transmissão do aço 1B envelhecido a 450°C mostraram que o cobre se encontra totalmente dissolvido na fase austenita, enquanto que na fase ferrita foi observado uma intensa precipitação de partículas ricas em cobre (fase ϵ).
4. Os resultados de microdureza mostraram um aumento no valor de ΔH para o aço 1B associado à precipitação da fase ϵ . Fato que foi confirmado pelas medidas de microdureza das fases ferrita e austenita individualmente, onde foi observado um endurecimento mais pronunciado da ferrita para o aço 1B.
5. A energia de ativação para precipitação de partículas ricas em cobre calculada por uma equação do tipo Arrhenius foi de 108,7 kJ/mol.
6. As medidas de potencial de circuito aberto nos meios 0,6 mol/L NaCl, 0,3 mol/L H₂SO₄ e 0,6 mol/L NaCl + 0,3 mol/L H₂SO₄ mostraram valores de OCP mais negativos para as amostras sem Cu (3A) indicando uma superfície eletroquimicamente mais ativa comparada com as amostras que possuem Cu (1B).

7. As curvas de polarização de ambos os materiais mostraram comportamento distintos em função do eletrólito estudado. Em NaCl, ambos os materiais mostraram na região de passivação um pico anódico, situado aproximadamente entre 400 e 500 mV vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) relacionado a processos de quebra do filme e processos de repassivação associados a pites metaestáveis. Em H₂SO₄, observou-se o efeito negativo da adição de Cu no início da passivação. Na solução mista, NaCl + H₂SO₄ o pico anódico observado em NaCl foi suprimido pela adição de H₂SO₄ em ambos os materiais.
8. A observação da superfície das amostras após as medidas mostrou pites metaestáveis nucleando a partir nas inclusões.
9. As medidas cronoamperométricas a 400 mV vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) mostraram que a adição de 3.01%p Cu diminuiu a resistência do material à nucleação e crescimento de pites metaestáveis em soluções de cloreto. Esse fenômeno foi relacionado à perda de estabilidade do filme passivo devido a dissolução do cobre metálico para Cu²⁺.
10. Os resultados de impedância nos meios de NaCl e H₂SO₄ mostraram o efeito benéfico da adição do cobre na resistência à corrosão do aço 1B. O mecanismo proposto para esse resultado foi que dependendo do pH do meio e do potencial, o cobre se deposita como Cu metálico ou se dissolve como $CuCl_2^-$. Uma vez depositado, forma um filme protetor que passa a suprimir a dissolução anódica. Na solução mista, o efeito protetor do cobre não foi tão efetivo como observado nos resultados dos meios individualmente.
11. Os estudos de capacitância indicaram que o filme passivo formado em ambos os AID se comportam como semicondutores do tipo *n* e do tipo *p* acima e abaixo do potencial de banda plana, respectivamente, devido à composição e estrutura do filme passivo. Além disso, esses estudos também mostraram que a adição de Cu diminuiu a resposta da capacitância em NaCl, H₂SO₄ e NaCl + H₂SO₄ o que foi considerado um efeito benéfico.
12. Os resultados da densidade de portadores de carga mostraram que o aço 1B possui densidades reduzidas indicando um filme passivo mais estável e menos susceptível à

penetração de íons insidiosos, confirmando o efeito benéfico da adição de cobre ao AID fundido em NaCl, H₂SO₄ e NaCl + H₂SO₄.

13. As medidas de OCP em NaCl + Na₂S₂O₃ e NaCl + CO₂ (sat.) mostraram uma menor atividade eletroquímica na superfície das amostras do aço 1B. Enquanto que em NaCl + CO₂ (sat.) + Na₂S₂O₃, o aço 3A apresentou os resultados melhores.
14. As curvas de polarização em NaCl + Na₂S₂O₃, NaCl + CO₂ (sat.) e NaCl + CO₂ (sat.) + Na₂S₂O₃ de ambos os aços mostraram novamente na região de passivação um pico anódico, situado aproximadamente entre 300 e 500 mV vs. Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl sat.) e uma tendência a repassivação com o aumento do potencial.
15. A caracterização microestrutural das amostras após polarização em NaCl + CO₂ (sat.) mostrou que a corrosão localizada inicia a partir das inclusões não metálicas do material e que o mecanismo característico da corrosão por pite nesse material foi a dissolução seletiva da fase ferrita.
16. As medidas de cronoamperometria em NaCl + Na₂S₂O₃, NaCl + CO₂ (sat.) e NaCl + CO₂ (sat.) + Na₂S₂O₃ mostraram uma maior atividade eletroquímica para o aço 1B, e novamente o efeito prejudicial do cobre na resistência à iniciação e crescimento de pites metaestáveis foi demonstrado.
17. Os resultados de impedância em NaCl + Na₂S₂O₃ mostraram o efeito sinérgico do Cl⁻ e H₂S em solução reduziu os valores de resistência à polarização para todas as amostras. O mecanismo proposto para esse resultado foi que a presença do cloreto enfraquece a camada de óxido, permitindo o enriquecimento de enxofre nas áreas ativas do filme e facilita a dissolução anódica local impedindo a repassivação e como consequência, diminuindo a estabilidade do filme passivo. Em NaCl + CO₂ (sat.) + Na₂S₂O₃ observou-se um melhor comportamento para o aço 3A, de forma que a presença do íon sulfato SO₄²⁻ em solução foi capaz de reduzir o efeito prejudicial do cloreto e do CO₂ dissolvido através da adsorção competitiva de sulfato e cloreto na superfície deste eletrodo. Dois mecanismos foram utilizados para explicar o pior comportamento do aço 1B neste meio: a) competição entre deposição do cobre e adsorção de enxofre, levando um efeito galvânico negativo na superfície das amostras; b) estrutura do tiosulfato que permite que reações adicionais ocorram no filme reduzindo à transferência de carga.

18. As medidas de capacitância utilizando a abordagem Mott-Schottky demonstraram o efeito benéfico da adição de cobre ao aço 1B nos meios contendo tiosulfato e dióxido de carbono separadamente e seu efeito prejudicial na mistura deles.
19. Os resultados de CPT mostraram valores aproximadamente constantes entre as amostras envelhecidas do AID 1B, enquanto o aço 3A, apresentou uma queda nesses valores com o aumento da temperatura de envelhecimento. Esse comportamento foi relacionado ao efeito benéfico do cobre na estabilidade do filme passivo.

REFERÊNCIAS

ADHE, K. N. *et al.* Influence of Sigma phase formation on the Localized Corrosion Behavior of a Duplex Stainless Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 4, p. 500-506, 1996.

AMRI, J.; SOUIER, T.; BAROUX, M. B. Effect of the final annealing of cold rolled stainless steels sheets on the electronic properties and pit nucleation resistance of passive films. **Corrosion Science**, v. 50, p. 431–435, 2008.

ASTM G150 – **Standard test method for electrochemical critical pitting temperature testing of stainless steels**. West Conshohocken, USA: ASTM, 2013.

ASTM A890-00 — **Standard specification for castings, iron– chromium–nickel–molybdenum corrosion-resistant, duplex (austenitic/ferritic) for general application**. West Conshohocken, USA: ASTM, 2000.

BANAS, J.; MAZURKIEWICZ, A. The effect of copper on passivity and corrosion behaviour of ferritic and ferritic–austenitic stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 277, p 183–191, 2000.

BATAHGY, A. E.; ZAGHLOUL, B. Creep failure of cracking heater at a petrochemical plant. **Materials Characterization**, v. 54, p. 239–245, 2005.

BERTHOMÉ G.; MALKI B.; BARAOUX B. Pitting transients analysis of stainless steels at the open circuit potential. **Corrosion Science**, v. 48, p. 2432-2441, 2006.

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.

BURSTEIN, G.T.; PISTORIUS, P.C.; MATTIN, S.P. The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel. **Corrosion Science**, v. 35, p. 57–62, 1993.

BURSTEIN, G. T.; DAYMOND, B. T. The remarkable passivity of austenitic stainless steel in sulphuric acid solution and the effect of repetitive temperature cycling. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2249–2252, 2009.

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.

CHARLES, J. **Super Duplex Stainless Steel: Structure and Properties**. 2nd. ed. Cambridge,

1991.

CHIEH, Y. *et al.* In-situ transmission electron microscopy investigation of the deformation behavior of spinodal nanostructured δ -ferrite in a duplex stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 125, p. 44–48, 2016.

CHOUDHARY, L.; MACDONALD, D. D.; ALFANTAZI, A. Role of Thiosulfate in the Corrosion of Steels: A Review. **Corrosion**, v. 71, n. 9, p. 1147–1168, 2015.

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.

CRAIG, B. G. **Fundamental Aspects of Corrosion Films in Corrosion Science**. 1. ed. (primeira edição) Plenum Press, New York, 1991, p. 58.

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.

CUI, H. *et al.* Influence of temperature on the electrochemical and passivation behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated desulfurized flue gas condensates. **Corrosion Science**, v. 118, p. 31–48, 2007.

DANOIX, F.; AUGER, P. Atom probe studies of the Fe-Cr system and stainless steels aged at intermediate temperature: a review. **Materials Characterization**, v. 44, p. 177-201, 2000.

DEAN, M. H.; STIMMING, U. The electronic properties of disordered passive films. **Corrosion Science**, v. 29, p. 199-211, 1989.

DELLA ROVERE, C. A. *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.

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.

de WAARD, C.; MILLIAMS, D. E. Carbonic acid corrosion of steel. **Corrosion**, v. 5, p. 177-181, 1975.

de WAARD, C.; MILLIAMS, D. E. Predictive model for CO₂ corrosion engineering in wet natural gas pipelines. **Corrosion**, v. 12, p. 976-985, 1991.

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.

DURNIE, W. *et al.* Harmonic Analysis of Carbon Dioxide Corrosion. **Corrosion Science**, v. 44, p.1213-1221, 2002.

DUTTA, R. S. *et al.* Precipitation-hardening of superalloy 693 and modeling of initial stages of hardening. **Materials Characterization**, v. 138, p. 127-135, 2018.

EBRAHIMI, N.; MOAYED, M. H.; DAVOODI, A. Critical pitting temperature dependence of 2205 duplex stainless steel on dichromate ion concentration in chloride medium. **Corrosion Science**, v. 53, p. 1278–1287, 2011.

EBRAHIMI, N. *et al.* A comparative study of critical pitting temperature (CPT) of stainless steels by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic techniques. **Corrosion Science**, v. 59, p. 96–102, 2012.

EZUBER, H. M. Influence of temperature and thiosulfate on the corrosion behavior of steel in chloride solutions saturated in CO₂. **Materials and Design**, v. 30, p. 3420–3427, 2009.

FARELAS, F. *et al.* Evolution of dissolution process at the interface of carbon steel corroding in a CO₂ environment studied by EIS. **Corrosion Science**, v. 52, p. 509–2017. 2010.

FATTAH-ALHOSSEINI, A.; VAFAEIAN, S. Comparison of electrochemical behavior between coarse-grained and fine-grained AISI 430 ferritic stainless steel by Mott–Schottky analysis and EIS measurements. **Journal of Alloys Compounds**, v. 639, p. 301–307, 2015.

FENG, Z. *et al.* Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott–Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 52, p. 3646 - 3653, 2010.

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, 2012.

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.

FONTES, T. F. **Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UR 52N+**. 93f. 2009. Dissertação (Mestrado em ciências na área de Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2009.

FRANKEL, G. S. Pitting corrosion of metals – a review of the critical factors. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, p. 2186–2198, 1998.

FREIRE, L. *et al.* The electrochemical behaviour of stainless steel AISI 304 in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 5280–5289, 2011.

GE, H.; ZHOU, G.; WU, W. Passivation model of 316 stainless steel in simulated cooling water and the effect of sulfide on the passive film. **Applied Surface Science**, v. 211, n. 1-4, p. 321-334, 2003.

GONZÁLEZ, B. M. *et al.* The influence of copper addition on the formability of AISI 304 stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 343, p. 51-56, 2003.

GUNN, R. N. **Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications.**

Cambridge: Abington Publishing, 2003.

HABIBI-BAJGUIRANI, H. R.; SERVANT, C.; CIZERON, G. TEM investigation of precipitation phenomena occurring in PH 15-5 alloy. **Acta Metallurgica et. Materialia**, v. 41, p. 1613-1623, 1993.

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.

HAN, G. *et al.* Evolution of crystal structure of Cu precipitates in a low carbon steel. **Materials and Design**, v. 135, p. 92-101, 2017.

HATAMI, S. *et al.* On the prediction of CO₂ corrosion in petroleum industry. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 117, p. 108-112. 2016.

HE, W.; KNUDSEN, O. O.; DIPLAS, S. Corrosion of stainless steel 316L in simulated formation water environment with CO₂-H₂S-Cl. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2811-2819, 2009.

HEO, Y. U. *et al.* Phase transformation of Cu precipitates from bcc to fcc in Fe-3Si-2Cu alloy. **Acta materialia**, v. 61, p. 519-528, 2013.

HERMAS, A. A. Effects of alloying additions on corrosion and passivation behaviors of type 304 stainless steel. **Corrosion**, v. 1, n. 51, p. 3-10, 1995.

HULTQUIST, G. *et al.* The dissolution behaviour of iron, chromium, molybdenum and copper from pure metals and from ferritic stainless steels. **Corrosion Science**, v. 27, p. 937-946, 1987.

IACOVIELLO, F.; CASARI, F.; GIANELLA, S. Effect of “475°C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance. **Corrosion Science**, v. 47, p. 909-922, 2005.

IGUAL MUNOZ, A. *et al.* The effect of chromate in the corrosion behavior of duplex stainless steel in LiBr solutions. **Corrosion Science**, v. 48, p. 4127-4151, 2006.

IGUAL MUNOZ, A. *et al.* Inhibition effect of chromate on the passivation and pitting corrosion of a duplex stainless steel in LiBr solutions using electrochemical techniques. **Corrosion Science**, v. 49, p. 3200-3225, 2007.

ITOH, H.; HINO, M.; BAN-YA, S. Thermodynamics on the formation of spinel nonmetallic inclusion in liquid steel. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 28, p. 953-956, 1997.

JEON, S. H. *et al.* Effects of Copper Addition on the Passivity and Corrosion Behavior of 27Cr-7Ni Hyper Duplex Stainless Steels in Sulfuric Acid Solution. **Materials Transactions**, v. 56, p. 78-84, 2015.

JIANG, X. *et al.* Formation of MgO·Al₂O₃ inclusions in high strength alloyed structural steel

refined by CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO slag. **ISIJ International**, v. 48, p. 885–890, 2008.

JIANG, J. *et al.* Effects of aging time on intergranular and pitting corrosion behavior of Cu-bearing 304L stainless steel in comparison with 304L stainless steel. **Corrosion Science**, v. 113, p. 46–56, 2016.

JO, S. K.; KIM, S. H.; SONG, B. Thermodynamics on the formation of spinel (MgO·Al₂O₃) inclusion in liquid iron containing chromium. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 33, p. 703–709, 2002.

JUTTNER, K. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of Corrosion Processes on Inhomogeneous surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 35, p. 1501-1508, 1990.

KANNI RAJ, A.; PADMANABHAN, K. A. Formability of metastable austenitic stainless steel sheets: I experimental. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 51, p. 201, 1998.

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.

KERMANI, M. B.; MORSHED, A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production—A compendium. **Corrosion**, v. 59, p. 659-683, 2003.

KERMANI, B.; MARTIN, J. W.; ESAKLUL, K. A. Materials design strategy: Effects of H₂S/CO₂. **Corrosion on Materials Selection**, NACE International, California, San Diego, 2006.

KINSELLA, Y. J.; TAN, Y. J.; BAILEY, S. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Surface Characterization Techniques to Study Carbon Dioxide Corrosion Product Scales. **Corrosion**, v. 54, n. 10, p.835-842, 1998.

KONG, D. S. *et al.* A study of the passive films on chromium by capacitance measurement. **Corrosion Science**, v. 45, p. 747–758, 2003.

KONG, D. *et al.* Effect of Sulfide Concentration on Copper Corrosion in Anoxic Chloride-Containing Solutions. **Journal of Material Engineering and Performance**, v. 26, n. 4, p. 1741–1750, 2017.

LAKATOS-VARSHYI, M.; FALKENBERGB, F.; OLEFJORDB, I. The influence of phosphate on repassivation of 304 stainless steel in neutral chloride solution. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 187–197, 1998.

LEE, S. *et al.* Flaw Evaluation of Thermally Aged Cast Stainless Steel in Light-Water Reactor Applications. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 72, p. 37-44, 1997.

LEI, X. *et al.* Electrochemical Behaviour of Martensitic Stainless Steel after Immersion in a H₂S-Saturated Solution. **Corrosion Science**, v. 131, p 164–173, 2018.

LEMAY, I.; SCHETKY, L. M. **Copper in Iron and Steel**. New York: John Wiley and Sons,

1982.

LILLERUD, K. P.; 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.

LIMA, H. M. L. F. **Efeito do tratamento térmico na passivação dos aços inoxidáveis superduplex ASTM A890/ A890M grau 5A e 6A**. 100f. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. New York: John Wiley & Sons, 2005.

LOPEZ, D. A.; PEREZ, T.; SIMISON, S. N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steel in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal. **Materials Design**, v. 24, p. 561-575, 2003.

LOPEZ, D. A. *et al.* The influence of carbon steel microstructure and on corrosion layers. An XPS and SEM characterization. **Applied Surface Science**, v. 207, p. 69-85, 2003.

LOUREIRO, A. *et al.* Influence of heat treatments at 475°C and 400°C on the pitting corrosion resistance and sensitization of UNS S32750 and UNS S32760 superduplex stainless steels. **Materials and Corrosion**, v. 63, p. 522-526, 2012.

LUO, H. *et al.* The electrochemical behaviour of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride. **Electrochimica Acta**, v. 64, p. 211-220, 2012.

LUO, H. *et al.* Characterization of passive film on 2205 duplex stainless steel in sodium thiosulphate solution. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 631-639, 2011.

MA, H. *et al.* The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions. **Corrosion Science**, v. 42, n. 10, p. 1669-1683, 2000.

MACDONALD, D. D.; SHARIFI-ASL, S. Volt equivalent diagrams as a means of displaying the electrochemical thermodynamics of the sulfur-water system. **Corrosion Science**, v. 81, p. 102-109, 2014.

MACHADO, I. F. A. P. Precipitation Behaviour of 25% Cr - 5.5 Ni Austenitic Stainless Steel Containing 0.87% Nitrogen. **Steel Research**, v. 67, n. 7, p. 285- 290, 1996.

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.

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.

MARCUS, P.; MAURICE, V.; STREHBLOW, H. H. Localized corrosion (pitting): a model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure. **Corrosion Science**, v.

50, p. 2698–2704, 2008.

MARCUS, P. Surface science approach of corrosion phenomena. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 109–118, 1998.

MARIANO N. A. *et al.* Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas. **Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 1, p. 135-139, 2006.

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.

MATEO, A. *et al.* Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel. **Journal of Material Science**, v. 17, p. 4533-4540, 1997.

MAZURKIEWICZ, A.; BANAS, J. The Influence of Copper Content in Austenitic Stainless Steel LOH 22N23M3 Cu on Its Passive Behaviour. **Metalurgia I Odlewnictwo (Poland) Metall**, v. 18, n. 2, 341-353, 1992.

MBURUA, S. *et al.* Effect of aging temperature on phase decomposition and mechanical properties in cast duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 690, p. 365–377, 2017.

MESIAS, L. F. G.; SYKES, J. M. Metastable pitting in 25Cr duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 41, p. 959–987, 1999.

MISHRA, B. *et al.* Development of a predictive model for activation controlled corrosion of steel in solutions containing carbon dioxide. **Corrosion**, v. 53, p. 852-859, 1997.

MIYATA, Y.; HANDA, T.; TAKAZAWA, H. An analysis of current fluctuations during passive film breakdown and repassivation in stainless alloys. **Corrosion Science**, v. 31, p. 465-470, 1990.

MOAYED, M. H.; NEWMAN, R. C. Evolution of current transients and morphology of metastable and stable pitting on stainless steel near the critical pitting temperature. **Corrosion Science**, v. 48, p. 1004–1018, 2006.

MORA-MENDOZA, J. L.; TURGOOSE, S. Fe₃C Influence on the Corrosion Rate of Mild Steel in Aqueous CO₂ Systems under Turbulent Flow Conditions. **Corrosion Science**, n. 44, p. 1223-1246, 2002.

MUKAI, S. *et al.* Corrosion Behavior of 25 Pct Cr Duplex Stainless Steel in CO₂-H₂S-C₁-Environments. **Journal of materials for energy systems**, v. 5, n.1, p. 59-66, 1983.

MULDER, W. H.; SLUYTERS, J. H. An explanation of depressed semi-circular arcs in

Impedance plots for irreversible electrode reactions. **Electrochimica Acta**, v. 33, p. 303-310, 1988.

MURRAY, J. N.; MORAN, P. J.; GILEADI, E. Utilization of the specific pseudocapacitance for determination of the area of corroding steel surfaces. **Corrosion Science**, v. 44, p. 533-538, 1988.

NACE, TM0177-96. **Standard Test Method Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments**. TM0177-96, NACE International, 1997.

NESIC, S.; POSTLETHWAITE, J.; OLSEN, S. An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions. **Corrosion**, v. 52, p. 280-294, 1996.

NILSSON, J. O.; WILSON, A. Influence of Isothermal Phase Transformation on Toughness and Pitting Corrosion of Super Duplex Stainless Steel SAF 2507. **Materials Science and Technology**, v. 9, p. 545-554, 1993.

NILSSON, J. O. Overview: Super Duplex Stainless Steels. **Materials Science and Technology**, v. 8, n. 8, p. 686-700, 1992.

NILSSON, J. O.; KARLSSON, L.; ANDERSSON, J. O. Secondary Austenite Formation and Its Relation to Pitting Corrosion in Duplex Stainless Steel Weld Metal. **Materials Science and Technology**, v. 11, n. 3, p. 276-283, 1995.

OGUZIE, E. E. *et al.* The effect of Cu addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of stainless steel. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5028–5035, 2010.

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

OLLEVBARE, G.; BURSTEIN, G. T. The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels. **Corrosion Science**, v. 43, p. 485-513, 2001.

OLLEVBARE, G. O.; BURSTEIN, G. T. Inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions. **Corrosion Science**, v. 45, p. 1545–1569, 2003.

PARDAL, J. M. *et al.* Modeling of precipitation hardening during the aging and overaging of 18Ni–Co–Mo–Ti maraging 300 steel. **Journal of alloys and compounds**, v. 393, p. 109-113, 2005.

PARDAL, J. M. **Efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, magnéticas e na resistência à corrosão de aços inoxidáveis superduplex**. 2009. 214f. Tese (Doutorado em engenharia mecânica) -Universidade Federal Fluminense, 2009.

PARDO, A. *et al.* Pitting corrosion behavior of austenitic stainless steels with Cu and Sn additions. **Corrosion Science**, v. 49, p. 510–525, 2007.

PAREIGE, C. *et al.* Kinetics of G-phase precipitation and spinodal decomposition in very

long aged ferrite of a Mo-free duplex stainless steel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 465, p. 383–389, 2015.

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.

PARK, H. J. Formation mechanism of spinel-type inclusions in high-alloyed stainless steel melts. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 38, p. 657–663, 2007.

PUJAR, M. G.; MUDALI, U. K.; SINGH, S. S. Electrochemical noise studies of the effect of nitrogen on pitting corrosion resistance of high nitrogen austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, v. 53, p. 4178-4186, 2011.

QIAO, Y. X. *et al.* Electrochemical behaviour of high nitrogen stainless steel in acidic solutions. **Corrosion Science**, v. 51, p. 979–986, 2009.

QIU, J. H. Passivity and its breakdown on stainless steels and alloys. **Surface and Interface Analysis**, v. 33, p. 830-833, 2002.

RAMMELT, U.; REINHARD, G. The influence of surface roughness on the impedance data for iron electrodes in acid solutions. **Corrosion Science**, v. 27, p. 373-382, 1987.

RAVINDRANATH, K.; MALHOTRA, S. N. Influence of Aging on Intergranular Corrosion of a 25%Cr-5% Ni Duplex Stainless Steel. **Corrosion**, v. 50, n. 4, p. 318-328, 1994.

RIES, L. A. S. **Estudo da passividade da liga 600 em meio ácido**. 152f. 2003. Tese (Pós graduação em ciência de materiais) - Instituto Superior Técnico de Lisboa e Universidade Federal do Rio Grande 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.

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.

SCHVARTZMAN, M. M. A. M. *et al.* Pitting Corrosion of Supermartensitic Stainless Steel in Chloride Solutions Containing Thiosulfate or H₂S. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 27, p. 3723-3730, 2018.

SHOESMITH, D.W; TAYLOR, P; BAILEY, P. M. G; OWEN, D. G. The formation of ferrous monosulfide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogensulfide at 21°C. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 127, n. 5, p. 1007–1015, 1980.

SHU, J. *et al.* The effect of copper and molybdenum on pitting corrosion and stress corrosion cracking behavior of ultra-pure ferritic stainless steels. **Corrosion Science**, v. 57, p. 89–98, 2012.

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.

SILVERMAN, D. C.; CARRICO, J. E. Electrochemical impedance technique – A practical tool for corrosion prediction. **Corrosion**, v. 44, p. 280-287, 1988.

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.

SOUZA, V. M. **Estudo de sequestrantes de H₂S para sistemas de produção de óleo e gás**. 2012. 124f. Dissertação de Mestrado, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SRIRAM, R.; TROMANS, D. Pitting corrosion of duplex stainless steels. **Corrosion**, v. 45, n. 10, p. 804-10, 1989.

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. 2411-2420, 1990.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z.; JANIĆ-CZACHOR, M. The analysis of electrochemical methods for the determination of characteristic potentials of pitting corrosion. **Corrosion Science**, v. 11, p. 901-914, 2000.

TAVARES, S. S. M. *et al.* Failure of superduplex stainless steel flange due to inadequate microstructure and fabrication process. **Engineering Failure Analysis**, v. 84, p. 1-10, 2018.

TERADA, M. **Corrosão de aços inoxidáveis avançados em meios fisiológicos**. 2008. 189f. Tese (Doutorado em ciências na área de tecnologia nuclear) – Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares, 2008.

TIAN, H. *et al.*, Effect of Mo on interaction between a/g phases of duplex stainless steel. **Electrochimica Acta**, v. 267, p. 255-268, 2018.

TSUJIKAWA, S. *et al.* Alternative for Evaluating Sour Gas Resistance of Low-Alloy Steels and Corrosion Resistant Alloys. **Corrosion**, v. 49, n. 5, p. 409–419, 1993.

TUCKER, J. D.; MILLER, M. K.; YOUNG, G. A. Assessment of thermal embrittlement in duplex stainless steels 2003 and 2205 for nuclear power applications. **Acta Materialia**, v. 87, p.15–24, 2015.

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.

VAN STROE, A. J.; JANSSEN, L. J. J. Determination of the diffusion coefficient of oxygen in sodium chloride solutions with a transient pulse technique. **Analytica Chimica Acta**, v. 279, p. 213-219, 1993.

VANNEVIK, H. *et al.* Effect of Elemental Partitioning on Pitting Resistance of High Nitrogen Duplex Stainless Steels. **ISIJ International**, v. 36, n. 7, p. 807-812, 1996.

WAARD, C.; MILLIAMS, D. E. Carbonic Acid Corrosion of Steel. **Corrosion**, v. 31, n. 5, p. 177-181, 1975.

WANG, Y. *et al.* Role of inclusions in the pitting initiation of pipeline steel and the effect of electron irradiation in SEM. **Corrosion Science**, v. 130, p. 252-260, 2018.

WEN, S. **Metallurgical Evaluation of Cast Duplex Stainless Steels and Their Weldments**. 2001. 230p. Master's Thesis, University of Tennessee, Knoxville, 2001.

WILSON, E. A. Quantification of age hardening in an Fe-12Ni-6Mn alloy. **Scripta Materialia**, v. 36, p. 1179-1185, 1997.

WILSON, E. A. Quantification of early stages of age hardening in Fe-12Ni-6Mn maraging type alloy. **Materials Science and Technology**, v. 14, p. 277-282, 1998.

WOLYNEC, S.; ALONSO-FALLEIROS, N.; HAKIM, A. Comparison between potentiodynamic and potentiostatic tests for pitting potential measurement of duplex stainless steels. **Corrosion**, v. 55, n. 5, p. 443-448, 1999.

YAMAMOTO, A.; ASHJURA, T.; KAMISAKA, E. Mechanism of improvement on corrosion resistance by copper addition to ferritic stainless steels. **Boshoku Gijutsu**, v. 35, p. 448-454, 1986.

YAOA, Y. H.; WEIA, J. F.; WANGB, Z. P. Effect of long-term thermal aging on the mechanical properties of casting duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 551, p. 116-121, 2012.

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.

XIA, D. A. *et al.* A mechanistic study on thiosulfate-enhanced passivity degradation of Alloy 800 in chloride solutions Dahai. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 510-525, 2013.

XIA, D. A. *et al.* Semiconductivity conversion of Alloy 800 in sulphate, thiosulphate, and chloride solutions. **Corrosion Science**, v. 87, p. 265-277, 2014.

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.

ZANOTTO, F. *et al.* Stress Corrosion Cracking of LDX 2101 Duplex Stainless Steel in Chloride Solutions in the Presence of Thiosulfate. **Corrosion Science**, v. 80, p 205–212, 2014.

ZHANG, S. H.; LYON, S. B. Anodic processes on Iron Covered by Thin Dilute Electrolyte Layers (II) – A.C. Impedance Measurements. **Corrosion Science**, v. 36, p. 1309-1321, 1994.

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.

ZHANG, G. A.; CHENG, Y. F. On the fundamentals of electrochemical corrosion of X65 steel in CO₂-containing formation water in the presence of acetic acid in petroleum production. **Corrosion Science**, v. 10, p. 87-94, 2009.

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.

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.

ZHOU, T. *et al.* Quantitative electron microscopy and physically based modelling of Cu precipitation in precipitation-hardening martensitic stainless steel 15-5 PH. **Materials and Design**, v. 143, p. 141-149, 2018.

ZIMER, A. M. *et al.* Investigation of AISI 1040 steel corrosion in H₂S solution containing chloride ions by digital image processing coupled with electrochemical techniques. **Corrosion Science**, v. 53, n. 10, p. 3193-3201, 2011.