



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Glauber de Souza Melengate

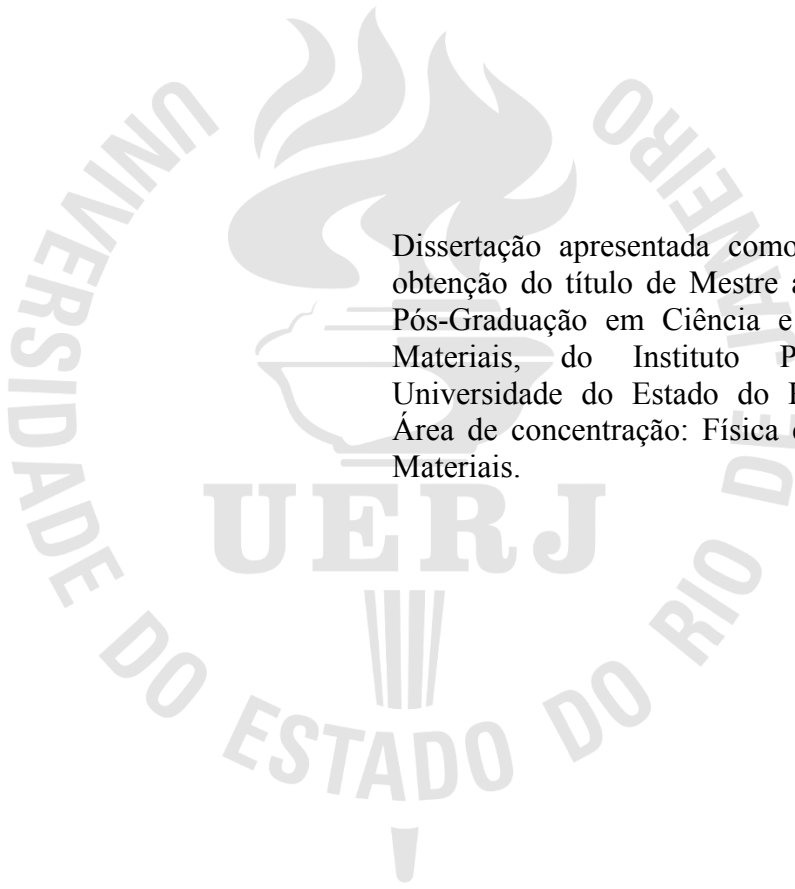
Corrosão de aços inoxidáveis empregando mapas de impedância

Nova Friburgo

2014

Glauber de Souza Melengate

Corrosão de aços inoxidáveis empregando mapas de impedância



Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos

Nova Friburgo

2014

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

M519 Melengate, Glauber de Souza.
Corrosão de aços inoxidáveis empregando mapas de impedância / Glauber de Souza Melengate.- 2014.
83 f. : il.

Orientador: Ivan Napoleão Bastos.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Aço inoxidável – Corrosão – Teses. 2. Corrosão e anticorrosivos – Teses. 3. Polarização (Eletricidade) – Teses. 4. Impedancia (Eletricidade) – Teses. I. Bastos, Ivan Napoleão. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 620.19:669.14

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Glauber de Souza Melengate

Corrosão de aços inoxidáveis empregando mapas de impedância

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais, Linha de Pesquisa: Corrosão

Aprovado em 31 de março de 2014.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos (Orientador)
Instituto Politécnico - UERJ

Prof. Dr^a. Solange Francisco do Nascimento
Instituto Politécnico - UERJ

Prof. Dr. João da Cruz Payão Filho
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Nova Friburgo

2014

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a minha mãe Vera Lúcia Melengate, ao meu irmão Silas Melengate e ao meu Pai Criador Deus, meu Porto Seguro.

AGRADECIMENTOS

Finda esta etapa e ao olhar para este amontoado de folhas como um sinônimo de mais um objetivo cumprido, são inúmeras as pessoas a quem gostaria de agradecer, por terem participado de forma direta ou indireta na elaboração desta dissertação de mestrado.

Quando me propus a realizar este estudo e projeto de investigação fui fortemente incentivado pelas professoras Doutoradas Mônica Calixto de Andrade, Solange Francisco do Nascimento, Tatiana Carestiato, e pelo professor Doutor João da Cruz Payão Filho que no momento certo enviou as amostras que precisava para a realização desse trabalho, a esses, nutro uma profunda admiração e que na ausência de palavras me cinjo ao simples e humilde obrigado.

O meu sincero agradecimento ao meu orientador Doutor Ivan Napoleão Bastos, cuja aceitação, paciência e integração no seu grupo de trabalho permitiram a realização deste estudo. O meu obrigado pela preparação, sem as quais teria sido difícil realizar o estudo e elaborar a dissertação, pelas boas ideias, pelas discussões, pelo bom humor e pelos puxões de orelha, também. Agradeço por ter acreditado em mim (mesmo com tamanha correria), pelo seu incentivo, amizade e por todo o conhecimento transmitido.

Gostaria de agradecer aos meus colegas do Mestrado, Rodrigo Albani, Nancy Acevedo, Geysa Negreiros, Marcenilda Amorim, Igor, Francis Borges, André Colonese, Regildo Batista, Milena Lessa, Lorena Moraes, Ronie Stutz, Paola Ritcher, Tadeu Lisboa, Matheus Ximenes, Danillo Pedro, pelo apoio, amizade e espírito de grupo que permitiu ultrapassar as dificuldades encontradas.

Ao técnico e amigo Denisar Ismério pelo companheirismo, desprendimento e disposição para o trabalho, virtudes que fazem do Laboratório de Corrosão um ótimo local de pesquisa e aprendizado.

A Camille Toscano, por sua dedicação e competência na elaboração e simulação dos dados referentes às curvas de polarização. Ao Jorge Marotte, aluno de graduação em engenharia mecânica, também por sua competência e dedicação na simulação dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica. A Nathalie Barbosa Barbato, bacharel em Engenharia Mecânica (IPRJ/UERJ), por sua amizade e auxílio em parte nos ajustes de parâmetros usando Circuitos Elétricos Equivalentes. Ao doutorando Marco André Abud Kappel pelas diversas atualizações do programa EIS-Mapper usado nessa dissertação.

Não é o mais forte que sobrevive, nem o mais inteligente,
mas o que melhor se adapta às mudanças.

Charles Darwin

RESUMO

MELENGATE, Glauber de Souza. Corrosão de aços inoxidáveis empregando mapas de impedância. 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2014.

Os aços inoxidáveis correspondem a aços com diferenças de composição e microestrutura. Desta forma, o comportamento em corrosão é conseqüentemente diferente. Para avaliar este aspecto, aços com PREN variando de aproximadamente 11 a 35% foram analisados por curvas de polarização. A motivação principal desse trabalho foi avaliar o comportamento de cada aço inoxidável com uso de diferentes técnicas (impedância eletroquímica e circuitos elétricos equivalentes) e também na nova técnica de mapas de impedância, da influência do PREN na corrosão em meio de 3,5% NaCl a 25 °C. A partir dessas curvas, os potenciais de pites e de densidade de corrente de corrosão foram obtidos. Além disto, foram empregados mapas de diagrama de impedância eletroquímica para visualizar o efeito do potencial aplicado, desde o potencial catódico até além do potencial de pite desses aços. Pôde-se observar que o módulo de impedância se reduz abruptamente quando surge o pite. Ademais, há uma alteração do ângulo característico para frequências da ordem de 1 kHz. Para dois aços inoxidáveis, UNS S30400 e UNS S31600, foram utilizados os diagramas de impedância obtidos dos mapas e estimados a evolução dos parâmetros relacionados a um circuito elétrico equivalente para potenciais aplicados.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis. Curvas de polarização. Mapas de impedância. Circuito elétrico equivalente.

ABSTRACT

MELENGATE, Glauber de Souza. *Corrosion of stainless steels employing impedance maps*. 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2014.

Stainless steels account for steels with different in composition and microstructure. Thus, the corrosion behavior is consequently different. To assess this, steels with PREN ranging from 11% to 35% were analyzed by polarization curves. The main motivation of this work was the evaluation the behavior of each stainless steel via different techniques (electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuit), as well as the use of the new technique of impedance maps, on the influence of PREN on the corrosion in 3.5% NaCl at 25 °C. From these curves, the pitting potential and corrosion current density were obtained. In addition, maps were used diagram electrochemical impedance to view the effect of the applied potential, from the cathodic potential up to the pitting potential of these steels. It can be observed that the modulus of impedance decays abruptly when pitting take place. Moreover, there is a change in the angle characteristic for frequencies in the order of 1 kHz. For two stainless steels, i.e., UNS S30400 and UNS S31600, the diagrams of maps were used to monitoring the evolution parameters related to an electrical equivalent circuit for the applied potentials.

Keywords: Stainless steels. Polarization curves. Impedance maps. Equivalent electrical circuit.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. 1 - Esquema de curva de polarização.....	29
Figura 1.2 - Quebra da película pela ação de íons cloreto.....	31
Figura 1. 3 - Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto.....	32
Figura 1. 4 - Circuito superexposto.....	34
Figura 2.1 - Exemplo de uma amostra embutida e após o ensaios de corrosão.....	36
Figura 2.2 - Amostra de corpo-de-prova em formato cilíndrico.....	37
Figura 2.3 - Gaiola de Faraday.....	37
Tabela 1 – Composição química dos aços (em massa/massa).....	38
Figura 2.4 - Controlador de temperatura.....	39
Figura 2.5 - Montagem experimental para a medida de EIE.....	41
Tabela 2 - Conversão dos dados para o formato DTA.....	42
Figura 2.6 - Circuito equivalente usado para modelar os parâmetros.....	46
Figura 3.1 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos aços 1F a 15 _{SD}	49
Figura 3.2 - Potencial de pite versus PREN para 20 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	50
Figura 3.3 - Potencial de corrosão versus o PREN.....	51
Figura 3.4 - Efeito do PREN na densidade de corrente de corrosão.....	52
Figura 3.5 - Pite no aço ferrítico (5F).....	54
Figura 3.6 - Pite no aço austenítico (13A).....	54
Figura 3.7 - Pite no aço martensítico (3M).....	55
Figura 3.8 - Pite no aço duplex (14LD).....	55
Figura 3.9 – Diagrama de impedância sob a forma de mapas - (1F) PREN = 11,006.....	57
Figura 3.10 – Diagrama de impedância sob a forma de mapas - (2F) PREN = 11,488.....	59
Figura 3. 11 – Diagrama de impedância sob a forma de mapas - (4F) PREN = 16,457.....	61
Figura 3.12 – Diagrama de impedância sob a forma de mapas - (5F) PREN = 16,483.....	63
Figura 3.13 – Diagrama de impedância sob a forma de mapas (8F _{M0}) PREN = 17,424.....	65
Figura 3.14 – Diagrama de impedância sob a forma de mapas (14LD) PREN = 25,02349....	66
Figura 3.15 - Diagrama de Impedância sob a forma de mapas (aços UNS S30400 e UNS S31600).....	67
Figura 3.16 - Mapa de impedância do aço A11304 – PREN 19,287 com infiltração na borda.....	68

Figura 3.17 - Ângulo de fase para diversos potenciais do aço 11 ₃₀₄ (PREN 19,288).....	70
Figura 3.18 - Ângulo de fase para diversos potenciais do aço 13A (PREN 19,784).....	70
Figura 3.19 - Evolução do parâmetro resistência do eletrólito com o potencial aplicado.....	71
Figura 3.20 - Evolução do parâmetro resistência da interface metal-eletrólito.....	72
Figura 3.21 - Evolução do parâmetro resistência à transferência de carga (R ₂) com o potencial aplicado.....	72
Figura 3.22 - Evolução do parâmetro comportamento capacitivo do filme passivo com o potencial aplicado.....	73
Figura 3.23 - Evolução do parâmetro dispersão em frequência da capacitância do filme passivo com o potencial aplicado.....	74
Figura 3.24 - Evolução do parâmetro comportamento capacitivo na interface do metal com o potencial aplicado.....	75
Figura 3.25 - Evolução do parâmetro dispersão em frequência da capacitância na interface do metal com o potencial aplicado.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIA	Aço inoxidável austenítico
AID	Aço inoxidável duplex
AIF	aço inoxidável ferrítico
ASTM	American Society For Testing And Materials
BTD	baixa taxa de deformação
CEE	circuito elétrico equivalente
DC	sinal de corrente contínua
EB	potencial de ruptura
ECORR	potencial de corrosão
ECS	eletrodo de calomelano saturado
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
EPITE	potencial de pites
EPPP	potencial de passivação primário
ICORR	densidade de corrente de corrosão
LDSS	lean duplex stainless steels
PU	poliuretano
PREN	número equivalente de resistência à corrosão por pite
PTFE	poli(tetrafluretileno)
Q	parâmetro ao elemento de fase constante
R	resistência do eletrodo
R	Resistência à passagem de íons através do filme passivo
R2	resistência de transferência de carga
$R\Omega$ e RS	resistência do eletrólito

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	13
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
1.1.	Corrosão	15
1.2	Corrosão por pite	16
1.3	Aços Inoxidáveis	19
1.3.1	<u>Contexto Histórico dos Aços inoxidáveis</u>	19
1.3.2	<u>Aços Inoxidáveis Ferríticos</u>	20
1.3.3	<u>Aços Inoxidáveis Austeníticos</u>	21
1.3.4	<u>Aços Inoxidáveis Duplex</u>	22
1.3.5	<u>Aços Inoxidáveis Duplex: Aspectos Metalúrgicos</u>	22
1.3.6	<u>Precipitação de Fases Deletérias</u>	23
1.3.7	<u>Aços Inoxidáveis e seu Comportamento Corrosivo</u>	24
1.4	Passivação de Aços Inoxidáveis	26
1.5	Polarização Potenciodinâmica	28
1.6	Polarização Cíclica	30
1.7	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	33
1.8	EIE com Modelagem Via Circuitos Elétricos Equivalentes	34
2	MATERIAIS E MÉTODOS	36
2.1	Corpo de prova	36
2.2	Eletrólito	39
2.3	Equipamento e Sistema Eletroquímico	39
2.4	Ensaio de Potencial de Circuito Aberto e Imersão	40
2.5	Curvas de Polarização e Microscopia Óptica	40
2.6	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	40
2.7	Circuito Elétrico Equivalente (CEE)	43
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
3.1	Curvas de Polarização	47
3.2	Microfotografia da Superfície após o Ensaio de Polarização	53
3.3	Mapas de Impedância Eletroquímica	55
3.4	Ajuste de parâmetros usando um circuito elétrico equivalente para ampla faixa de potencial aplicado	69

CONCLUSÕES	77
REFERÊNCIAS	79

INTRODUÇÃO

A corrosão é a reação de um material com o ambiente em que está inserido. Ela é um fenômeno que pode ser de natureza química ou de natureza eletroquímica, neste caso, é um processo que envolve tanto reações de oxidação como de redução (TOOR, 2011).

As formas de corrosão podem ser separadas em dois tipos: localizada e generalizada. Quando pilhas de corrosão separadas podem ser distinguidas pela variação do potencial sobre a superfície metálica, ou pelo aparecimento de correntes de corrosão ou de produtos de corrosão separados, anódicos e catódicos, tem-se a corrosão eletroquímica localizada.

A corrosão é do tipo generalizada quando ocorre homogeneamente em toda a superfície metálica. Muitos metais e ligas metálicas apresentam uma fina película que fornece proteção contra a corrosão.

Ela é formada pela reação da superfície do metal com o meio ambiente e é responsável pelo fenômeno da passivação. No caso de aços inoxidáveis, cromo e níquel são usados como elementos de liga já que são facilmente passivados. Em teores de cromo entre 12% e 18%, as propriedades do Cr são incorporados ao aço.

A falha na película passiva, resulta em ataque ou corrosão localizada que pode ocorrer na forma de pites, corrosão intergranular, corrosão sob tensão e corrosão associada à fadiga.

A corrosão por pite é um ataque localizado, na grande maioria das vezes sobre uma superfície recoberta com óxido. Um pite é iniciado pela adsorção de ânions ativadores, particularmente, íons cloretos. Quando o potencial de pite é atingido, a força do campo elétrico nas partes mais finas do filme será tão alta que os íons podem penetrar no filme, iniciando a dissolução localizada do filme óxido. Assim, tão logo um pite tenha se formado, este continuará a crescer autocataliticamente.

Nesse trabalho será observado que o mecanismo de corrosão por pite, se dá por nucleação e crescimento.

As condições criadas para a sua propagação, são: o enriquecimento de íons cloreto no pite, geração de uma solução ácida dentro do pite, pela hidrólise de íons metálicos; alta condutividade da solução; pelo suprimento limitado do oxigênio e, na parte externa do pite, a ocorrência de reações catódicas. Esta forma de corrosão é muito comum em aços inoxidáveis em meios de cloreto, podendo ser estudada por meio de polarização eletroquímica.

Os objetivos de estudo no escopo dessa dissertação podem ser citados:

- analisar o comportamento em relação à resistência à corrosão dos aços inoxidáveis propostos no trabalho, principalmente por técnicas de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica, onde serão gerados mapas bi e tridimensionais.
- levantar experimentalmente curvas de polarização para os aços com diversos PRENs.
- obter experimentalmente os mapas de impedância eletroquímica.
- simular para dois aços inoxidáveis (UNS S30400 e UNS S31600) o ajuste de circuito equivalente que se adéqua para o potencial de corrosão.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2. Corrosão

A corrosão é a deterioração, química ou eletroquímica, de um material. Ocorre quando ele está exposto a um ambiente agressivo, e pode estar ou não associada a carregamentos mecânicos. Quando esse fenômeno é citado, normalmente se refere a metais (corrosão metálica), porém não-metais também sofrem este tipo de destruição que pode ocorrer de forma lenta ou rápida, dependendo das condições reinantes. Quase sempre, a corrosão metálica (por mecanismo eletroquímico), está associada à exposição do metal num meio onde existe água, juntamente com o gás oxigênio dissolvido.

A adoção de uma ou mais formas de proteção contra a corrosão dos metais deve levar em conta aspectos técnicos e econômicos. Entre os aspectos técnicos, o meio de exposição é um parâmetro de grande importância. Nesse caso, o uso de inibidores de corrosão ou o controle de agentes agressivos são impraticáveis nos casos em que se deseja proteger um determinado metal contra a corrosão atmosférica, que é um dos mais amplos ambientes de uso de metais. Contudo, os problemas com a corrosão são frequentes e atingem os mais variados ramos de atividade, dentre os quais pode-se destacar as indústrias químicas, petroquímicas, petrolíferas, naval, construção civil, automobilística, de transporte e de comunicação, entre outras.

As consequências econômicas que atingem essas atividades incluem os seguintes aspectos: reposição de equipamentos ou peças corroídas, redimensionamento de equipamentos, manutenção preventiva, desligamento de equipamentos devido às falhas ocasionadas pela corrosão, perda de produtos em produção por contaminação direta de substâncias provenientes da corrosão, perda de produtos em tubulações corroídas, além de prejuízo causado ao meio ambiente.

Pode-se então considerar que a corrosão implica num dos mais importantes fatores econômicos da atualidade, representando um custo de cerca de 4% do produto interno dos países. Em consequência, a crescente demanda de minérios para a obtenção dos metais mais importantes, face ao aumento do consumo, a progressiva industrialização, e a manufatura de produtos de baixa durabilidade e alta rotatividade pressionará o preço dos recursos minerais e de sua transformação, cuja tendência será sempre aumentar. Essas preocupações, há muito

tempo, instigam pesquisadores a combater ou minimizar os problemas causados pela corrosão.

Importante também é analisar algumas formas como a corrosão acontece. Por exemplo, materiais metálicos na presença de meios ácidos se corroem. Já na presença de oxigênio tendem a formar óxidos (Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 , etc).

Considerando a corrosão como sendo a deterioração do material devido à reação com o meio, vale lembrar que certas combinações do metal com o meio que são naturais são desejáveis, como no caso dos aços inoxidáveis expostos ao ar, que é conhecido como passivação. A combinação do metal com o oxigênio produz um óxido protetor formando uma camada superficial fina, que age na proteção do metal, tornando esta superfície mais estável ao meio. A resistência à corrosão do aço inoxidável é devido à oxidação eletroquímica do cromo que forma um filme passivo Cr_2O_3 , estável, aderente e altamente resistente a diferentes meios corrosivos.

O processo de passivação é complexo e, conseqüentemente, as tentativas de explicá-lo são geralmente restringidas às distintas partes do processo. Normalmente pode-se dividir o estudo do processo de passivação nos seguintes estágios: a adsorção química inicial do ar (ou do O_2 puro); o crescimento e a estrutura de uma fina película que pode ou não ser um óxido e a passivação. A passivação implica numa baixa densidade de corrente de corrosão, lembrando que a corrosão sempre ocorre para a maioria dos metais, portanto apenas tenta-se diminuí-la, controlá-la ou preveni-la. O processo corrosivo sempre ocorre devido à tendência natural que o metal processado tem de buscar a sua forma mais estável, diminuindo a sua energia.

Entre as várias formas de corrosão estão a uniforme, a galvânica, a corrosão sob contato, por pite, intergranular, por erosão, sob tensão e seletiva. Normalmente, a partir da observação a olho nu, informa o tipo de corrosão que está ocorrendo, mas em alguns casos, é necessário analisar com outras técnicas.

1.2 Corrosão por pite

O pite é uma forma de ataque localizado, que provoca furos na peça e é uma das formas mais destrutivas de corrosão. Ela é caracterizada pela quebra localizada do filme passivo ocasionada pela ação de ânions agressivos, principalmente o cloreto, gerando

pequenos pontos na superfície metálica. Um pite, uma vez nucleado, poderá crescer e propagar-se em função da acidificação do meio e do consumo do oxigênio dissolvido, aumentando a dissolução anódica do metal e dificultando a regeneração da camada passiva. As cavidades formadas são angulares e a relação entre o diâmetro e a profundidade da cavidade costuma ser igual ou menor que um. É difícil de ser detectada e pode causar sérios danos aos equipamentos. Esta forma de corrosão não provoca perdas de massa significativas, portanto testes dessa natureza não são satisfatórios para a avaliação, entretanto, degrada a propriedade mecânica.

Um pite pode ser iniciado por um defeito de superfície localizado, como um arranhão ou pequena variação na composição. Uma aplicação importante, no qual temos que considerar a corrosão por pite, é em trocadores de calor que utilizam água do mar com meio de refrigeração.

A corrosão por pite é originada por áreas pequenas, mas com uma profundidade considerável. A densidade de pites (pite/cm²) depende da razão área anódica/área catódica o que resulta num valor muito elevado da densidade galvânica dentro dos pites. A quebra ou perda da passividade associada à nucleação de ponto de ataque corrosivos pode ocorrer quando fatores eletroquímicos, mecânicos ou químicos produzem a remoção localizada da película passiva. A quebra eletroquímica pode ocorrer se a película passivante tiver pontos fracos onde áreas anódicas locais poderiam se desenvolver na ausência de agente oxidante na solução. A presença de trincas ou poros no óxido pode causar a entrada de solução e ataque do metal abaixo do óxido.

Os pites apresentam uma reação anódica típica caracterizada pelo processo autocatalítico, isto é, o processo de corrosão no interior do pite produz condições necessárias que são tanto estimulantes como essenciais para a atividade contínua do pite (FREIRE, 2001).

A quebra mecânica da película passiva pode ocorrer devido ao curvamento, riscos, impactos ou à tração do substrato. Uma vez que os óxidos ou outras películas passivantes são geralmente frágeis. A auto-regeneração da película é possível sob condições eletroquimicamente apropriadas, mas não se regenera a parte corroída. Em diversas circunstâncias, a formação de pites no metal segue a quebra da passividade.

Com relação aos aços inoxidáveis esses são ligas suscetíveis de sofrerem corrosão por pite na presença principalmente de halogenados (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, etc). A corrosão por pite ocorre em geral num metal ou liga, protegidos por um filme passivo. É aceito que a corrosão por pite ocorra a um potencial crítico, designado por potencial de pite, ou potencial de ruptura da passivação. O potencial de pite é o potencial a partir do qual, durante uma polarização

anódica em solução contendo íons agressivos, ocorrem os pites na superfície metálica. Porém, mesmo no potencial de corrosão o pite pode ocorrer com tempo mais longo.

A presença de certos ânions no meio corrosivo, que são considerados agressivos, é necessária para o aparecimento dos pites. O mais frequente é o Cl^- (cloretos). Para que haja pites, no entanto, é necessário que a concentração de ânion agressivo seja superior a uma dada concentração do limite. A formação de pites está associada também a condições de líquidos estagnados como, por exemplo, tanques. Aumentando-se a velocidade de fluxo, frequentemente decresce o ataque por pites.

Entretanto, quando o material em análise é um aço inoxidável, o fenômeno de maior interesse investigativo é a corrosão localizada, seja por pite ou por crêvice. A corrosão por crêvice ocorre quando há frestas, cantos ou entalhes na superfície do metal, como o que se verifica em juntas flangeadas ou conexões.

O metal é rapidamente dissolvido na cavidade do pite enquanto há uma redução do gás oxigênio na cavidade. Esta região de dissolução tende a concentrar íons positivos que atraem mais íons cloreto com a finalidade de estabelecer um equilíbrio elétrico. Uma das formas de prevenção ao aparecimento de pites nos aços inoxidáveis é a adição de molibdênio resultando em uma superfície mais passiva.

A presença principalmente de íons cloretos inibe a passivação do local afetado, tendo esta alta taxa de dissolução através de reação anódica; para compensar a presença dos cátions metálicos, os ânions cloreto migram. Para a região afetada, balanceando as cargas elétricas envolvidas. O aumento da concentração local de cloretos leva à hidrólise da água, resultando na formação de ácido clorídrico. Quando há diminuição do pH local, a taxa de corrosão aumenta, levando a aumento da concentração de cloretos localmente, fazendo da corrosão por pite um processo autocatalítico.

A presença de pites pode não só provocar vazamentos em tanques, tubulações e recipientes, como também levar a outras causas de falha como corrosão por tensão, fragilização por hidrogênio, ou fadiga associada à corrosão. Assim como nos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, teores elevados de cromo e adições de molibdênio e nitrogênio resultam em aumento da resistência à corrosão por pite. Por isso criou-se o PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*) que infere o grau de resistência dos aços ao ataque por pites. Além disso, nota-se que os pites iniciam-se normalmente pela presença de sulfeto de manganês na ferrita, cuja dissolução mais fácil leva a formação de sítios para nucleação de pites, ou pelos baixos teores de cromo e molibdênio da austenita, se comparada a ferrita.

De modo geral, no entanto, Solomon e Devine (1982) afirmaram que a resistência à corrosão por pite nos aços dúplex solubilizados é, sem dúvida, função da composição química. De fato, a resistência à corrosão por pite (ou a modificação do potencial de início destes valores mais nobres) cresce com o aumento do “índice de pite”, dado normalmente por PREN (SEDRIKS, 1989).

Sriram e Thomans (1989) afirmaram que em aço inoxidável dúplex solubilizados pode ocorrer pite tanto na austenita como na ferrita. Se o aço contém nitrogênio, que se apresenta na austenita, a resistência à formação por pite será maior nesta fase. Em aços sem nitrogênio, a ferrita tem maior resistência à formação de pites por apresentar teores mais altos de cromo.

Alonso-Falleiros et al (1999), em seu estudo de determinação de potencial de pite em dois aços inoxidáveis dúplex sem adição de nitrogênio, constataram que, se o potencial de pite estiver acima de 800 mV vs ECS, o mecanismo de nucleação de pite envolve tanto a ação de íons cloreto quanto a oxidação da água, formando gás oxigênio, que evoluem em soluções neutras acima do potencial citado. Os pites, quando da evolução de oxigênio, nucleariam na interface tripla metal-solução-gás.

1.3 Aços Inoxidáveis

1.3.1 Contexto Histórico dos Aços inoxidáveis

A siderurgia foi o ramo da metalurgia que mais se desenvolveu ao longo da história do homem. No entanto, o problema da corrosão do ferro e do aço ficou insolúvel até o início do século XX. Nas décadas de 1910 e 1920, pesquisadores em vários países, conseguiram obter os aços inoxidáveis, diz a história, por acaso (MOREAU, 1998).

O aço inoxidável é uma liga de ferro e cromo, podendo conter também níquel, molibdênio e outros elementos, que apresenta propriedades físico-químicas superiores aos aços comuns. A alta resistência de aços inoxidáveis, classificados segundo a sua microestrutura, são: ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação e duplex.

Em 1912, Harry Brearley na Inglaterra obteve os primeiros aços martensíticos com cerca de 12,8% de cromo e 0,24% de carbono justamente quando tentava fazer algumas observações metalográficas. Ele verificou que a liga resistia à maior parte dos reagentes que se utilizava na época em metalografia. Brearley deu o nome à liga, chamando-a de “*stainless steel*”, que traduzido quer dizer “aço que não mancha” (LEFFLER, 1998).

Nos Estados Unidos, Christian Dantsizen, em 1911, produziu aços ferríticos com cerca de 14 a 16% de cromo e com carbono entre 0,007 e 0,015%. Na tradicional siderurgia alemã Krupp, Maurer desenvolveu, entre 1908 e 1910, diversos aços austeníticos tendo a Krupp entrado com um pedido de patente, em Berlin, no final de 1912. Esta patente era um inox contendo 20% de cromo, 7% níquel e 0,25% de carbono (MOREAU, 1998).

Os elementos de liga, em particular o cromo, conferem aos aços inoxidáveis uma excelente resistência à corrosão quando comparados aos aços ao carbono. Eles são aços inoxidáveis, porque, o cromo presente na liga, oxida-se em contato com o oxigênio do ar, formando uma película, muito fina e estável, composta de óxido de cromo e óxidos mistos (Cr_2O_3 , $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$, FeCr_2O_4), que se formam na superfície do aço contra processos corrosivos.

Para isto é necessário uma quantidade mínima de cromo de cerca de 11% em massa. Esta película é aderente e impermeável, isolando o metal abaixo dela do meio agressivo. De acordo com Deoteronio (2010), a camada tende a se tornar mais estável e uniforme com o aumento do teor de cromo em solução sólida, mas deve-se ter cuidado para não reduzir localmente o teor de cromo dos aços inoxidáveis durante o processamento. Este processo é conhecido em metalurgia como passivação. Por ser muito fina, cerca de 10 nm, a película tem pouca interação com a luz e permite que o material continua a apresentar o seu brilho característico.

Observa-se que a baixa resistência dos aços carbonos à corrosão e à oxidação limita a utilização desses aços em ambientes agressivos.

1.3.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos

São considerados ferríticos os aços inoxidáveis com mais de 11% em cromo e que são empregados com a estrutura essencialmente ferrita (ferrita + carbonetos) em todas as temperaturas inferiores ao ponto de fusão (LAUFGAND, 2003).

A boa resistência à corrosão sob tensão, elevada condutividade térmica e baixa expansão térmica são algumas das propriedades mais importantes dos aços inoxidáveis ferríticos (AIFs), em relação aos aços inoxidáveis austeníticos (AIAs) (TOMARI, et al.1982). No entanto, a suscetibilidade à sensitização, fragilização e pobre soldabilidade, têm sido algumas das limitações para sua utilização (SEDRICKS,1996).

Dentro dos AIFs, o aço UNS S43000 é um dos mais fabricados e utilizados. Esse aço contém entre 16 -18% em cromo e dependendo do teor de elementos intersticiais, carbono e nitrogênio, pode se transformar parcialmente em austenita entre 900°C e 1200 °C (TAKESHITA et al, 1987, SEPHTON et al, 1997). Na temperatura ambiente, sua microestrutura consiste geralmente de carbonetos de cromo dispersos na matriz ferrítica (Campbell, 1992).

Os AIFs se caracterizam por apresentarem rápida cinética de precipitação, quando comparado com os AIAs (ARAI et al, 1987). A presença desses precipitados depende tanto de sua história térmica quanto de sua composição química, o que influencia consideravelmente as propriedades mecânicas e principalmente as corrosivas (LEE et al, 1985, SERNA-GIRALDO, 2006).

1.3.3 Aços Inoxidáveis Austeníticos

Estes são classificados em austeníticos estáveis e austeníticos metaestáveis. Os austeníticos estáveis são os que retêm estrutura austenítica, mesmo após considerável deformação a frio. Os austeníticos metaestáveis podem apresentar transformação martensítica induzida por deformação a frio. Nos aços metaestáveis AISI 301 e 304, após 10% a 15% de deformação, ocorre um encruamento acelerado, associado à formação de martensita (COSTA et al , 1988).

A base de todos os aços austeníticos é o AISI 304, também conhecido com 18-8 (18% de Cr e 8% de Ni). A adição de Mo aumentou a resistência à corrosão em diversos meios agressivos, dando origem ao aço AISI 316. A retirada de carbono para aumentar a resistência à corrosão resultou nos aços AISI 304L e 316L. Adicionalmente ao nióbio e tântalo, estão presentes nos aços AISI 347 e AISI 348 e o titânio está na composição do aço AISI 321 (PADILHA; GUEDES, 1994).

1.3.4 Aços Inoxidáveis Duplex

A classe de Aços Inoxidáveis Duplex (AIDs) contém mistura de grãos de ferrita e austenita. Em geral, uma microestrutura completamente ferrítica é formada durante a solidificação. A transformação parcial para austenita ocorre durante o resfriamento, com a precipitação da austenita na matriz ferrítica. Durante a laminação a quente e recozimento, a microestrutura conserva-se dentro do campo bifásico de um diagrama de fases Fe-Cr-Ni, constituindo-se de lamelas alternadas de ferrita e austenita. Os AIDs são processados por laminação a quente ou forjamento, posteriormente são laminados a frio seguidos por um cozimento de recristalização, com resfriamento rápido para evitar a precipitação de fases indesejáveis (CHARLES, 1995).

O UNS S32205 é o aço inoxidável duplex mais amplamente utilizado e conhecido no mercado. Este material supera o desempenho do aço inoxidável austenítico AISI 316L na maioria das aplicações.

O UNS S32304 tem baixo teor de Mo, e é por isso chamado de lean duplex. Sua resistência à corrosão é similar a do aço UNS S316L, sendo mais resistente mecanicamente, fato que justifica sua utilização crescente em relação aos austeníticos.

Os AIDs são utilizados em um grande número de aplicações devido às suas boas propriedades mecânicas e resistência a pite. A alta resistência à corrosão destes aços é devido à presença dos elementos de liga como Cr, Mo e N, mas também depende da microestrutura. As melhores propriedades são obtidas com quantidades aproximadamente iguais de austenita e ferrita, e na ausência de terceira fase, como σ (Fe-Cr-Mo), (MUTHUPANDI et al, 2003), (HSIEH et al, 2001).

1.3.5 Aços Inoxidáveis Duplex: Aspectos Metalúrgicos

A previsão da microestrutura dos aços inoxidáveis duplex é bastante difícil devido à grande quantidade de elementos de liga presentes, já que estes modificam o diagrama de fases do sistema binário básico Fe-Cr-Ni. O que se pode observar é que o cromo expande o campo ferrítico e o níquel expande o campo austenítico.

Esta alteração na microestrutura que os elementos citados introduzem no aço também ocorre com outros elementos de liga. De uma maneira geral, elementos que provocam um comportamento semelhante ao cromo são denominados elementos ferritizantes, como o Si e Mo, e os que se assemelham ao níquel são elementos austenitizantes, como o Cu, C, Mn e N (MOREAU, 1998).

Assim, a introdução de elementos com o intuito de aumentar a resistência à corrosão leva a estabilização de outra fase, resultando em diferentes comportamentos (SOLOMON et al, 1982).

A introdução de novas tecnologias principalmente de refino de aço e o seu contínuo aprimoramento tem permitido a redução de elementos residuais e controle das composições incluindo o nitrogênio. Isto permitiu também um domínio bastante preciso das frações de ferrita e austenita no material, além de melhoramento da resistência a corrosão (CHARLES, 1991).

Porém, nenhum material é completamente inoxidável, no sentido da palavra, e muita atenção deve ser dada à correta seleção do material para aplicações em meios corrosivos. Um aço-carbono comum, por exemplo, pode apresentar resultados superiores a um aço inoxidável, inadequadamente selecionado (COSTA et al, 1998).

Como principais características, os aços inoxidáveis duplex apresentam excelente resistência à corrosão, conferida pelas adições de Mo e Ni e pela elevação do teor de Cr. Esses elementos aumentam a resistência à corrosão por pites. Além disso, por conter cerca de 50% de ferrita, os aços inoxidáveis duplex possuem melhor resistência à corrosão sob tensão do que os aços austeníticos.

1.3.6 Precipitação de Fases Deletérias

Apesar de boas propriedades mecânicas, os aços inoxidáveis duplex podem ser fragilizados quando aquecidos em determinadas faixas de temperatura. Pode-se dizer que a temperatura de serviço dos aços inoxidáveis duplex não deve ultrapassar os 300 °C (TAVARES, 2001).

A grande maioria das fases que precipitam nos aços inoxidáveis duplex é rica em cromo e/ou molibdênio. Esta precipitação pode causar diminuição dos teores destes elementos na matriz, e o que é mais sério ainda, a formação à sua volta de regiões estreitas, altamente

empobrecidas nestes elementos. Assim, estas precipitações de fases têm grande influência nos processos de corrosão dos aços inoxidáveis duplex (RAMIREZ-LONDONO, 1997).

Os aços inoxidáveis duplex são suscetíveis à corrosão por pite, similares aos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos. A nucleação dos pites ocorre em locais preferenciais como as interfaces α/β . Nestes locais, podem estar presentes sulfetos ou ocorrer a precipitação de fases que produzem regiões empobrecidas em cromo. A presença de sulfetos pode ser controlada pelo processo de fusão, já a precipitação de fases depende da história térmica.

1.3.7 Aços Inoxidáveis e seu Comportamento Corrosivo

Aços inoxidáveis são ligas compostas por cromo (Cr) e ferro (Fe), que possuem um mínimo de 10,5% de cromo. Outros elementos metálicos como o níquel, molibdênio, nióbio e titânio também podem ser adicionado. A escolha, tanto do elemento como da porcentagem que a liga deve conter, depende de quais propriedades físicas e mecânicas são esperadas para sua aplicação final.

O cromo é elemento mais importante no que diz respeito à resistência à corrosão dos aços. Ele aumenta a resistência tanto à corrosão, como ao calor e ao desgaste. O molibdênio também aumenta a resistência à corrosão. O níquel pode provocar mudanças microestruturais melhorando algumas propriedades tais como, ductilidade e resistência mecânica a quente.

Os aços inoxidáveis estão dispostos em três grupos: Os martensíticos, os ferríticos e os austeníticos. Os martensíticos e os ferríticos são ambos magnéticos. O primeiro passa por tratamentos térmicos para adquirir uma elevada dureza e é bastante utilizado em instrumentos de medidas, cutelaria, etc. Já o segundo é conformado a frio e usado normalmente em eletrodoméstico, moedas, sistemas de exaustão de gases, etc. O grupo dos austeníticos não é magnético em seu estado recozido.

Os aços austeníticos são mais resistentes à corrosão devido à adição de níquel. Por este motivo são utilizados em equipamentos de indústrias petrolíferas, químicas, petroquímicas entre outros, em ambientes mais agressivos. Esses aços apresentam microestrutura cúbica de face centrada (austenita ou fase γ) estabilizada à temperatura ambiente pela presença do níquel (mínimo 7%), manganês e/ou nitrogênio em sua

composição, conferindo-lhe comportamento não-magnetizável. Além da estabilização da austenita, a presença de elementos gamagênicos (Ni, C, Ni e Mn) melhora a ductilidade, a soldabilidade e a resistência à corrosão ao influir nas propriedades dos filmes passivos.

A microestrutura também confere aos aços austeníticos excelente tenacidade a baixas temperaturas, posto que não se verifica a transição frágil-dúctil observada em outros materiais (em ausência de precipitação que os fragilizem). Tais características fazem com que os aços austeníticos sejam os de uso mais difundido, desde a produção de artefatos domésticos até equipamentos industriais e de construção civil, embora recentemente outras composições estejam sendo consideradas em função do valor de mercado dos elementos de liga.

Os aços austeno-ferríticos apresentam as fases α e \square , em proporções aproximadamente iguais, a fim de explorar a sinergia entre suas propriedades, produzindo um material de desempenho superior aos aços austeníticos e ferríticos. O custo mais elevado destes materiais restringe, por enquanto, sua aplicabilidade a ambientes muito agressivos, nos quais a menor vida útil dos aços tradicionais proporciona competitividade aos aços duplex, notadamente nos setores de extração de petróleo e gás, em águas profundas e ultra-profundas, petroquímica, dutos e construção naval.

Uma alternativa muito promissora é o emprego dos aços duplex com teores mais baixos de níquel e molibdênio (*lean duplex stainless steels* – LDSS) de forma a diminuir o preço mantendo a resistência à corrosão em patamares comparáveis aos aços austeníticos (ALVAREZ et al., 2011). A análise custo-benefício comparativa entre diferentes aços necessita portanto, de um parâmetro de comparação que viabilize uma previsibilidade da resistência à corrosão localizada, como por pites e, com isso, uma estimativa de desempenho e vida útil dos materiais em estudos.

No aços inoxidáveis austeníticos, equações matemáticas podem ser utilizadas para estudar a influência dos elementos de liga na corrosão por pite. As Equações 1-2 são uma das mais utilizadas industrialmente e mostram o equivalente de resistência a pite (PREN – *Pitting Resistance Equivalent Number*). Essas equações devem ser usada qualitativamente apenas com o objetivo de se estabelecer um limite aproximado entre os aços. O PREN ou número equivalente de resistência à corrosão por pite permite a hierarquização dos AID, em função da sua resistência à corrosão por pites, com base na influência dos elementos de liga mais preponderantes para o efeito: o cromo, molibdênio e o nitrogênio. Quanto maior o valor do PREN, melhor o comportamento do material à corrosão por pites, se devidamente processado.

Com base nos teores ponderais de cada elemento de liga, a partir da composição química do material, pela determinação do PREN podem ser conduzidas interpretações

equivocadas na seleção de materiais. O parâmetro é baseado na composição química do material, assim sendo, quanto maior for esse parâmetro, maior a resistência a pite oferecida ao aço.

$$\text{PREN (aços austeníticos)} = C_{\text{Cr}} + 3,3 C_{\text{Mo}} + 16 C_{\text{N}} \quad (1)$$

$$\text{PREN (aços duplex)} = C_{\text{Cr}} + 3,3 C_{\text{Mo}} + 30 C_{\text{N}} \quad (2)$$

A Equação 1 é normalmente usada nos aços inoxidáveis austeníticos, mas pode ser usado com cautela nos AIDs. Como a austenita é a fase menos resistente à corrosão por pite nos AIDs, a Equação 2 foi formulada levando-se em conta o efeito benéfico do N elemento fundamental para a austenita. De acordo com a Equação 2 o Mo melhora a resistência à corrosão.

1.4 Passivação de Aços Inoxidáveis

O fenômeno da passividade depende da composição química do material, do meio em que se encontra e das condições de sua superfície. Uma superfície limpa, livre de impurezas e defeitos, por exemplo, favorece a passivação. Uma camada de óxido com menos defeitos é mais protetora. A adição de elementos de liga também interfere na proteção da camada protetora, uma vez que influencia o número de defeitos do óxido.

Metais que tendem a exibir uma transição ativo-passiva, condições mais oxidantes, estimulam os processos de formação de óxidos, hidróxidos protetores, ou seja, promove-se a passivação. Verifica-se a redução da taxa de corrosão do metal, que passa a exibir taxas de dissolução muito mais baixas.

Esta tendência de um metal de se manter muito pouco inalterado por longo tempo é chamada de passividade, atribuída geralmente à formação da camada protetora na interface metal/solução, que atua como barreira, evitando o contato do metal com o meio (Cavalcanti et al., 1997).

A tendência de um metal à passivação num dado meio, determina seu comportamento eletroquímico. Com a utilização da técnica de polarização anódica, é possível conhecer em laboratório o comportamento eletroquímico de um metal, ou seja, a sua

tendência a permanecer ativo ou a passivar-se, pela construção de curvas de potencial vs corrente.

Um estado de passivação é caracterizado por apresentar baixas densidades de corrente, constantes ao longo de uma ampla faixa de potencial. Uma corrente de passivação em torno de $1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, corresponde a taxas de corrosão da ordem de alguns milésimos de mm/ano, desprezível, portanto, em termos de vida útil de estruturas e equipamentos. Quanto menor o valor de i_{pas} , menor a taxa de corrosão do filme passivo, e conseqüentemente, maior o seu poder protetor.

Nos aços inoxidáveis, alguns elementos da liga do aço, normalmente o cromo, reagem com agentes oxidantes do ambiente, formando uma camada extremamente fina de óxidos chamada de película passiva. Para esses aços, a camada é formada espontaneamente, e é a responsável por boa parte da resistência à corrosão do aço podendo eliminar a necessidade de revestimentos. Esse comportamento regenerativo pode ser observado na Equação 3. Porém, isso não garante a homogeneidade da camada que, em situações mais agressivas, pode sofrer corrosão localizada (MESQUITA et al, 1997).

Um estudo realizado por Abreu et al (2004) sugere que a presença de molibdênio no UNS S30400 favorece a passivação do aço, promovendo a formação de óxidos de cromo (Cr_2O_3 e CrO_3) na superfície. Já no aço 316, a presença de oxigênio no ambiente promove a inclusão de outros elementos tais como níquel ou ferro na película passiva.



O índice de proteção de uma camada de óxido pode ser dado pelo índice de Pilling-Bedworth, que é a relação entre o volume de óxido e o volume do metal, mostrado na Equação 4.

$$\Phi = \frac{A_0 \cdot \rho_m}{a \cdot A_m \cdot \rho_0} \quad (4)$$

Onde, A_0 é a massa atômica do óxido (por exemplo, Cr_2O_3), a é o número de átomos do metal em um cristal do óxido. A_m é a massa atômica do metal, ρ_m é a massa específica do óxido. Para $\Phi < 1$ e $\Phi > 2-3$ o óxido não é protetor. Já para $1 < \Phi < 2-3$ o óxido é considerado protetor.

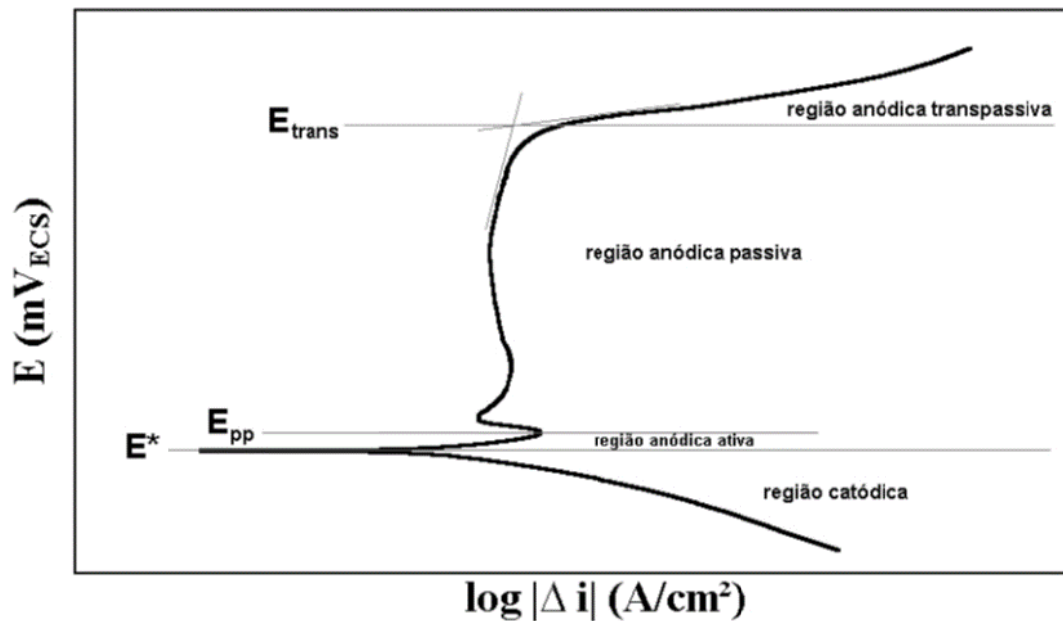
1.5 Polarização Potenciodinâmica

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo de prova dependem do potencial de eletrodo que a superfície está submetida. O estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permite o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material (STANSBURY, 1985, SEDRIKS, 1986). A corrente, nas curvas de polarização é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, criando o conceito de densidade de corrente.

Em contrapartida, a polarização realizada sob um potencial fixo, registrando-se a densidade de corrente em função do tempo de aplicação, é chamada de polarização potencioestática. Esta técnica permite o estudo detalhado dos fenômenos que regem as reações eletroquímicas num dado potencial e permite, em alguns casos, o ataque metalográfico de amostras por ataque seletivo a microconstituintes.

Na Figura 1.1 tem-se um esquema típico de uma curva de polarização de aço inoxidável numa solução de cloreto de sódio (3,5% de NaCl), onde podem ser observadas regiões denominadas catódicas e anódicas, esta última subdividida em regiões: ativa, passiva e transpassiva. Na porção catódica, ou nos potenciais abaixo do potencial de corrosão (E^*), a taxa de dissolução de metal é baixa, devido a predominância de reações catódicas. Com o aumento do potencial há reversão de corrente no potencial de corrosão, e a partir daí tem início o trecho anódico da curva de polarização.

Figura 1. 5 - Esquema de curva de polarização



Legenda: (E^*) - potencial de corrosão; (E_{pp}) - potencial de início da passivação; (E_{trans}) - potencial de início de região anódica transpassiva.

Nota: Curva de polarização em 3,5% de NaCl.

Fonte: SEDRIKS et al, 1986.

A maior parte do trecho anódico de polarização representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a dissolução anódica (corrosão) do metal ou reações de interface metal/solução, podendo haver redução ou oxidação de compostos da solução utilizada.

Na região anódica ativa a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando a dissolução anódica (corrosão) do metal. Em alguns materiais, como os aços inoxidáveis, atingindo-se um máximo de corrente há, devido à formação de películas aderentes ou a estabilização de um determinado equilíbrio (metal/íon, metal/óxido ou metal/hidróxido) redução da densidade de corrente: tem-se início, então, a região anódica passiva, caracterizada nos aços inoxidáveis por baixa densidade de corrente, e portanto baixa, ou praticamente nenhuma, taxa de corrosão.

A região passiva nos aços inoxidáveis, iniciada no potencial, indicada na Figura 1.1 pelo potencial de início da passivação, se deve à formação de película passiva, caracterizada por excelente aderência à superfície, ausência de condutividade elétrica, pequena espessura e alta capacidade de auto-regeneração.

Segundo Sedriks (1986), um modelo de película passiva, Figura 1.2, há formação de um filme de óxidos hidratados, de estrutura próxima a um gel, protegendo o metal do contato com a solução corrosiva. Na eventualidade de quebra desta película, expondo o metal

base à solução, haverá a formação de íons metálicos, principalmente de cromo, que tendem a formar compostos intermediários do tipo MOH.

Este tipo de composto é solvatado por moléculas de água e se liga ao filme em forma de gel, havendo liberação de íons, e isto marca a regeneração da película passiva.

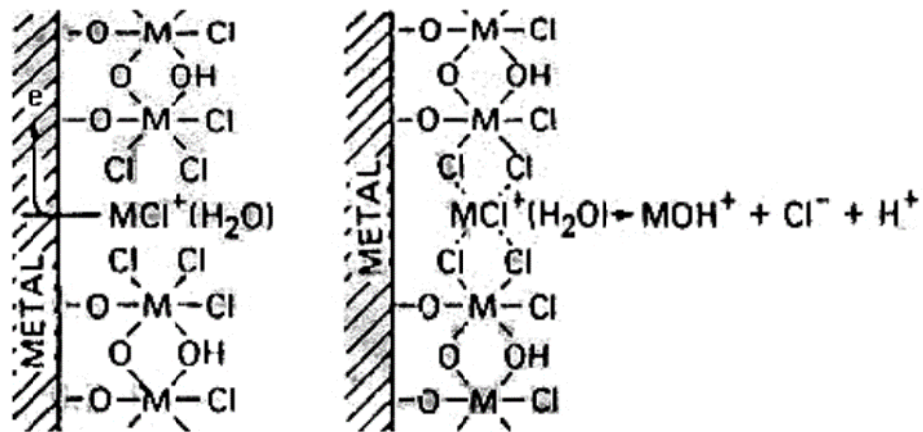
A espessura das películas formadas no trecho passivo pode aumentar, com o aumento do potencial. Alguns pesquisadores, como West, 1987, defendem a teoria de que o espessamento é necessário para manter constante o campo elétrico associado à película. Nos aços inoxidáveis, contudo, a película passiva é muito estável, sendo seu espessamento possível ou em potenciais próximos à transição dos trechos anódicos ativos e passivos, ou ao final da região passiva, onde parte da película começa a se dissolver, permitindo a dissolução do metal e assim, a redeposição da película (STANSBURY,1985).

1.6 Polarização Cíclica

Apesar das excelentes propriedades protetivas das películas passivas dos aços inoxidáveis, pode ocorrer localmente a quebra da passividade, levando os fenômenos de corrosão localizada como a corrosão por pite.

Segundo Sedriks (1986), uma das causas de quebra da película passiva é a presença de íons cloreto, os quais podem substituir as moléculas de água nas regiões não recobertas pela película, criando complexos cloreto/metálico como mostra a Figura 1.2. Estes complexos são solúveis, e são facilmente removidos de película, expondo mais uma vez o metal base ao meio corrosivo e liberando os íons cloreto. Assim tem-se início um processo autocatalítico e localizado de corrosão que origina, por exemplo, os pites.

Figura 1.6 - Quebra da película pela ação de íons cloreto



Fonte: SEDRIKS, 1986.

Não só a presença de íons cloreto pode levar a quebra prematura e localizada da película passiva, gerando corrosão localizada. Na verdade, a quebra da película passiva, deste modo, pode ocorrer em fases precipitadas e nas suas interfaces, zonas empobrecidas em cromo, nas inclusões não metálicas como as de sulfeto de manganês de fácil dissolução, gerando sítios de corrosão localizada e planos de escorregamento ativos que geram defeitos superficiais.

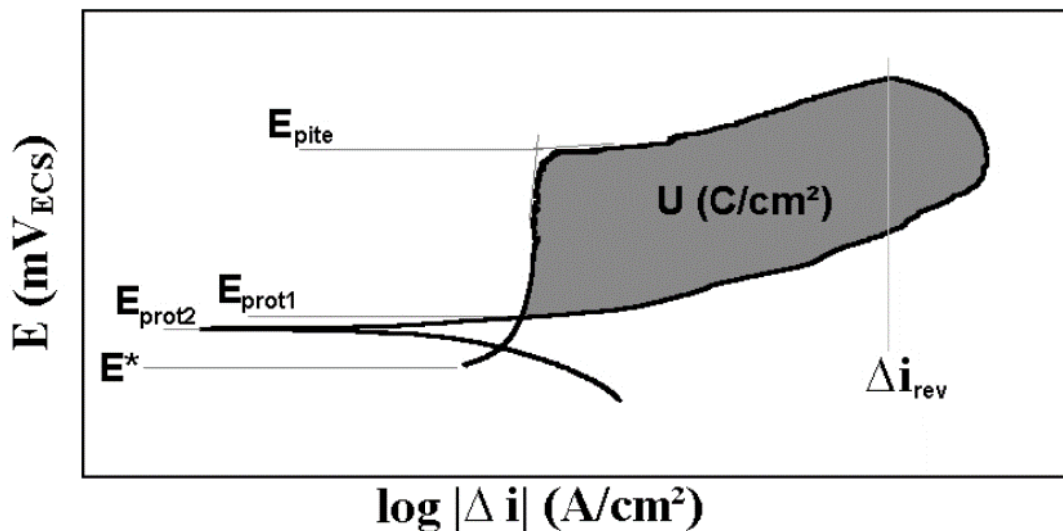
Assim sendo, a região anódica passiva pode ser prematuramente danificada, levando à ocorrência de corrosão por pite. Numa curva de polarização, a ocorrência de pite gera um grande aumento de densidade de corrente. O potencial eletroquímico onde este aumenta é chamado potencial de pite (E_{pite}). Quanto mais elevado for o potencial, maior a resistência do material à formação de pites de corrosão (SEDRIKS, 1986).

No estudo de corrosão localizada, e particularmente da corrosão por pite, utilizam-se as curvas de polarização cíclicas em soluções contendo íons cloreto. A varredura de potencial inicia-se, em geral, no potencial de corrosão, elevando-se o potencial até que uma dada densidade de corrente é atingida. A partir deste ponto a varredura de potencial é realizada no sentido inverso, na mesma velocidade de varredura de potencial. Uma curva típica de polarização cíclica é a representada pela Figura 1.2.

Essas curvas de polarização são elaboradas em condições experimentais bem controladas, podendo evidenciar diferenças no comportamento eletroquímico das regiões que ficam empobrecidas em cromo, tanto nos contornos do grão quanto na matriz do material. Neste método, a corrente obtida na reativação depende do teor de cromo da solução.

A principal causa apontada à corrosão intergranular é o esgotamento de cromo que ocorre devido à precipitação de carbonetos de cromo (CÍHAL, 2007). Os ensaios de reativação eletroquímica EPR podem ser usados como ensaios não destrutivos (CÍHAL et al, 2001).

Figura 1. 7 - Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto



Legenda: (E^*) - é potencial de corrosão; (E_{pite}) - potencial de pite; (E_{prot1} e 2) - potencial de proteção;
 (Δi_{rev}) - densidade de corrente de reversão.

Fonte: CÍHAL et al, 2001.

O potencial de pite, indicado na Figura 1.3 por E_{pite} , representa a resistência do material ao início da formação de pites. Quando estes se iniciam e começam a crescer, a densidade de corrente aumenta rapidamente. Atingida a densidade de corrente de reversão Δi_{rev} . (que, quando maior, indica a maior penetração ou alargamento do pite, ou ainda um maior número de pites formados) a varredura de potencial é revertida, caminhando para potenciais catódicos.

No momento em que a curva descendente cruza a curva original tem-se o chamado potencial de proteção, que recebe este nome pois abaixo de E_{prot1} não existe possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não-regeneração. Alguns autores, como (KELLY, IN: BABOIAN, 1995) descreveu ainda como potencial de proteção o potencial abaixo de E_{prot1} onde ocorre a reversão de corrente para valores catódicos chamado de E_{prot2} , onde por também não existir possibilidades de quebra da película passiva ou de sua não-

regeneração, o material é imune a ocorrência de pites. De fato não é, pois se fosse não ocorreria pites no potencial de corrosão, que geralmente é inferior ao de proteção.

A interpolação entre a reversão da varredura de potencial e E_{prol1} ocorre a repassivação dos pites formados. Assim, a área hachurada na Figura 1.3 corresponde ao trabalho elétrico (U) necessário para a repassivação do pite formado, e portanto para o impedimento de seu crescimento. Pode-se concluir, portanto, que quanto maior o trabalho elétrico, menor a resistência do material à propagação dos pites formados (POTGIETER, 1992).

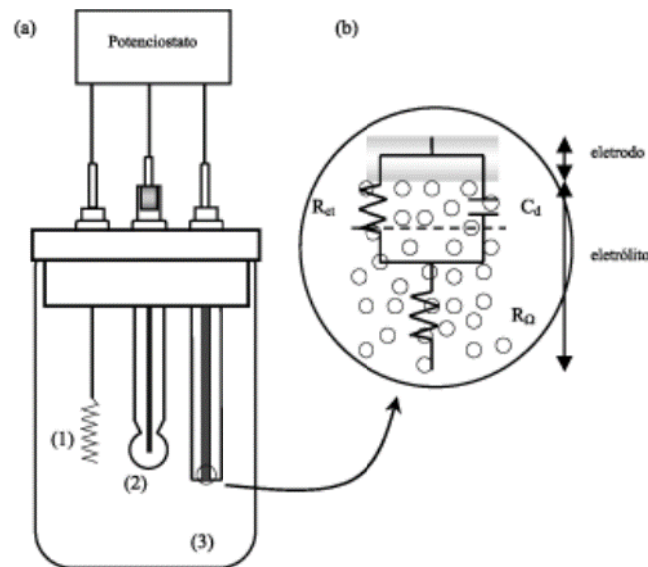
Potgieter (1992) estudou o efeito da fase sigma na corrosão por pite do aço SAF 2205 após envelhecimento a 850°C, em solução 3,5% NaCl, por meio de polarização. O autor constatou que a presença de sigma frações superiores a 6% tem efeito deletério muito maior na resistência à corrosão por pite que na generalizada, apesar de não discutir aspectos microestruturais como a presença de austenita nova e outras regiões empobrecidas em cromo.

1.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica muito utilizada para a caracterização de sistemas em corrosão. Permite analisar, de modo geral, como sistemas eletroquímicos se comportam de modo transiente, fornecendo informações detalhadas, úteis na obtenção do mecanismo de corrosão e em avaliações qualitativas.

Este método consiste na aplicação de potenciais elétricos de pequena amplitude e com frequência variável que se superpõem ao sinal DC regulado pelo potenciostato. O potencial é a variável de controle e pode variar no sentido anódico ou catódico. Para cada potencial há uma resposta em forma de corrente, que é suprida pelo próprio aparelho, que trabalha em uma ampla faixa tanto de potenciais, como de correntes. Essa técnica é muito utilizada para estudos de revestimentos e corrosão. Este sistema pode ser ilustrado pela Figura. 1.4

Figura 1. 8 - Circuito superexposto



Legenda: (a) – célula; (b) - diagrama esquemático de um circuito superexposto à interface eletrodo/eletrolito; (1) - eletrodo auxiliar; (2) - eletrodo de referência; (3) - eletrodo de trabalho.

Fonte: DAMOS et.al., 2004.

De acordo com Wolynech (2003), o método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens em relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as utilizações de sinais muito pequenas que não perturbam as propriedades do eletrodo, a possibilidade de estudar as reações de corrosão e medir a taxa de corrosão em meios de baixa condutividade e a resistência de polarização, bem como, e a capacitância da dupla camada pode ser determinada numa mesma medida.

1.8 EIE com Modelagem Via Circuitos Elétricos Equivalentes

Para se representar as características físicas e elétricas da camada passiva são utilizados os resultados obtidos empregando-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), os quais podem ser modelados e interpretados via circuitos elétricos equivalentes (CEE).

Os modelos de circuitos elétricos equivalentes comumente utilizados e descrito na literatura (BONORA et al, 1996), valem-se de um combinação de capacitores, resistores,

elementos de fase constante (CPE) ou elementos de Warburg, arrançados em série e/ou em paralelo.

De acordo com Bonora et al. (1996), o circuito deve ser representado da forma mais simples possível, isto é, deve conter o menor número de componentes possíveis dentro de um limite de tolerância (erro aceitável) ou seja, se mesmo retirando-se um elemento do sistema a condição previamente definida ainda prevalecer, o circuito deve ser simplificado. Outra condição referida pelo autor é que cada unidade (elemento) do circuito elétrico deve possuir um significado físico claro, associado às propriedades que podem gerar este tipo de resposta elétrica.

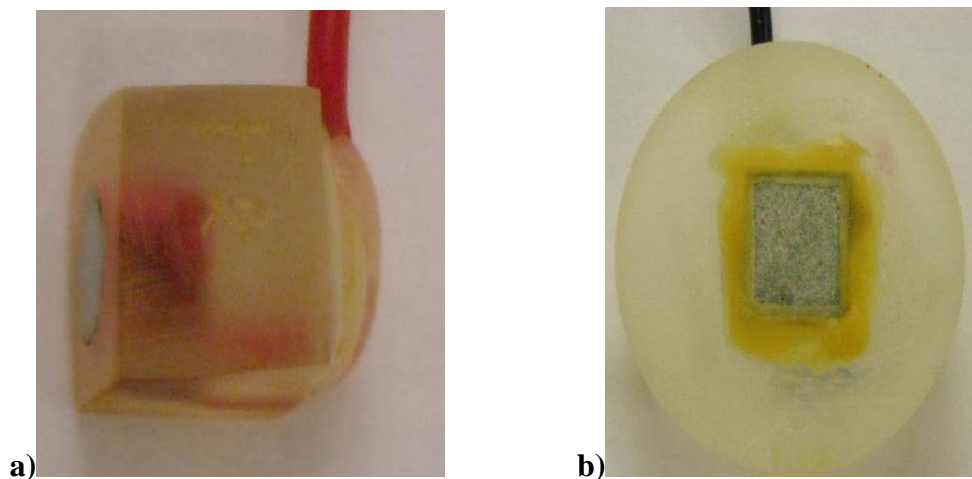
Existem muitos modelos de CEEs propostos para ajustar no comportamento eletroquímico de filmes passivos, como os formados sobre os aços inoxidáveis (SOUTO, 2003 e MANSFELD, 1988). A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica apoiada por modelamentos de circuitos elétricos equivalentes é muito utilizada com o objetivo de investigar os fenômenos de corrosão em ligas metálicas (BARBOSA, 2004 e ALVES, 2009).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Corpo de prova

Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios e nas medições eletroquímicas foram cortados em placas de aproximadamente 15 mm x 15 mm. Posteriormente foram coladas, com cola de prata em suportes de resina, que continham um fio de cobre. Em seguida foi realizado o isolamento elétrico da zona de corte com resina epóxi, tal como se pode verificar na Figura 2.1.

Figura 2.6 - Exemplo de uma amostra embutida e após o ensaios de corrosão



Legenda: (a) - aço austenítico; (b) - aço ferrítico.
Fonte: O autor, 2013.

Outros corpos-de-prova foram construídos a partir de barras redondas com 6,30 mm de diâmetro e composição certificada pelos fabricantes (Tabela 1), como pode ser visto na Figura 2.2. As barras redondas também foram embutidas em anéis de poli_tetrafluoretileno (PTFE), com objetivo de deixar apenas a face inferior exposta aos eletrólitos empregados nos ensaios. Nestes casos, a área exposta foi de 0,315 cm². Foram utilizadas 45 amostras nos ensaios.

Figura 2.7 - Amostra de corpo-de-prova em formato cilíndrico



Fonte: O autor, 2013.

As medições eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um sistema de três eletrodos: a amostra como eletrodo de trabalho, um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano.

Numa célula eletroquímica com dupla camisa, introduziram-se os eletrodos. Em seguida, a célula foi posta dentro de gaiola de Faraday, Figura 2.3. Com o objetivo de reduzir o efeito da queda ôhmica, no eletrodo de referência, utilizou um capilar de Luggin para aproximá-lo da superfície da amostra.

Figura 2.8 - Gaiola de Faraday



Fonte: O autor, 2013.

Aços		Tabela 1 – Composição química dos aços (em massa/massa)																	
	PREN	O ₂	N	Ni	W	Sn	Ti	Nb	V	Co	Cu	Al	Mo	Cr	S	P	Si	Mn	C
1F	11,006	0,0082	0,0024	0,1069	0,0031	0,0042	0,1469	0,0020	0,0265	0,0166	0,0175	0,0034	0,0062	10,854	0,0005	0,0215	0,5613	0,0850	0,0071
2F	11,488	0,0039	0,0085	0,1740		0,0029	0,1591	0,0160	0,0333	0,0136	0,0146	0,0054	0,0117	11,314	0,0015	0,0195	0,4163	0,1114	0,0113
3M	12,875		0,0093	0,1116	0,0039	0,0029	0,0033	0,0072	0,0285	0,0169	0,0200	0,0027	0,0054	12,708	0,0010	0,0194	0,3611	0,2669	0,3222
4F	16,457		0,0179	0,3020		0,0033	0,0082	0,3424	0,0410	0,0186	0,0170	0,0020	0,0151	16,121	0,0020	0,0305	0,3373	0,1688	0,0208
5F	16,483		0,0187	0,2350	0,0085	0,0043	0,0039	0,3311	0,0398	0,0214	0,0221	0,0021	0,0232	16,107	0,0011	0,0351	0,3651	0,3356	0,0191
6F	16,602	0,0044	0,0210	0,1859	0,0036	0,0052	0,1097	0,0277	0,0405	0,0207	0,0201	0,0033	0,0122	16,216	0,0007	0,0300	0,4628	0,2074	0,0171
7M	16,734		0,0443	0,1340		0,0042	0,0059	0,0102	0,1235	0,0196	0,0272	0,0023	0,5328	14,267	0,0008	0,0171	0,4333	0,3528	0,4890
8F _{No}	17,424	0,0026	0,0126	0,2098	0,0154	0,0059	0,1765	0,1942	0,0423	0,0220	0,0205	0,0054	0,0155	17,171	0,0001	0,0279	0,4899	0,1929	0,0114
9FNb	17,745	0,027	0,084	0,2330		0,0039	0,1444	0,1968	0,0487	0,0192	0,0176	0,0064	0,1119	17,242	0,0008	0,0290	0,4317	0,1982	0,0111
10F	17,761		0,0112	0,1920		0,0026	0,1361	0,4654	0,0504	0,0210	0,0134	0,0051	0,0147	17,534	0,0009	0,0272	0,4215	0,1217	0,0126
11 ₃₀₄	19,287		0,0499	8,0470	0,0159	0,0045	0,0019	0,0074	0,0431	0,1341	0,0751	0,0041	0,0553	18,307	0,0020	0,0376	0,4710	1,2053	0,0342
12 A	19,309		0,0397	8,0177	0,0173	0,0063	0,0023	0,0058	0,0433	0,1354	0,1056	0,0030	0,0671	18,453	0,0030	0,0352	0,4096	0,1291	0,0181
13 A	19,783		0,1622	4,0800	0,0147	0,0047	0,0044	0,0204	0,0553	0,0610	0,0370	0,0030	0,0350	17,073	0,0006	0,0360	0,4470	6,9340	0,0236
14LD	25,023	0,0040	0,1210	3,5108	0,0118	0,0039	0,0035	0,0139	0,0248	0,0391	0,4623	0,0024	0,3253	22,014	0,0008	0,0223	0,3163	1,3301	0,0110
15SD	35,008	0,0012	0,1527	5,3870	0,0118	0,0143	0,0048	0,0185	0,0269	0,0318	0,2206	0,0032	3,0377	22,54	0,0006	0,0241	0,3066	1,8360	0,0155

Fonte: O autor, 2013.

Antes de cada ensaio, a face exposta dos corpos-de-prova foi submetida a lixamento utilizando lixas de granulações 120, 220, 320, 400, 500 e 600, nesta ordem, com resfriamento com água. Ao término do lixamento, as superfícies lixadas foram desumidificadas com etanol anidro e jato de ar quente.

2.2 Eletrólito

A solução empregada nos ensaios eletroquímicos foram compostas por 3,5% m/v de NaCl (0,6 mol/L), naturalmente aerada. A temperatura, em todos os ensaios eletroquímicos, foi de $25,0 \pm 0,1$ °C controlada por banho termostatizado conforme a Figura 2.4.

Figura 2.9 - Controlador de temperatura



Nota: Banho termostatizado.
Fonte: O autor, 2013.

2.3 Equipamento e Sistema Eletroquímico

Os ensaios eletroquímicos foram realizados por potenciostatos/galvanostatos VersaStat 3 da fabricante norte-americana Princeton Applied Research (PAR), empregando sistema eletroquímico tradicional de três eletrodos. O eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi adotado com referência e fio espiralado de platina como contra-eletrodo.

2.4 Ensaio de Potencial de Circuito Aberto e Imersão

Os ensaios de potencial de circuito aberto foram realizados, primeiramente para observar o comportamento do potencial eletroquímico do sistema metal-eletrólito, nas condições experimentais adotadas, após 3600 s.

2.5 Curvas de Polarização e Microscopia Óptica

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados após submissão dos corpos de prova a um tempo inicial de 1 hora para a determinação do potencial de corrosão.

As varreduras lineares crescentes de potencial foram realizadas a uma taxa de $1,0 \text{ mV.s}^{-1}$ a partir de $0,100 \text{ V}$ abaixo do potencial de corrosão até $+0,800 \text{ V}$ vs. ECS. Estes ensaios possibilitam, além da confirmação dos valores de E_{corr} , a identificação da faixa de passividade e o potencial de pite (E_{pite}), valor de potencial caracterizado pelo súbito aumento da densidade de corrente.

Ao término de alguns ensaios, as superfícies metálicas foram examinadas em microscópio óptico com aumento de 40x a 1000x com o fim de identificar a formação de pites formados na superfície metálica.

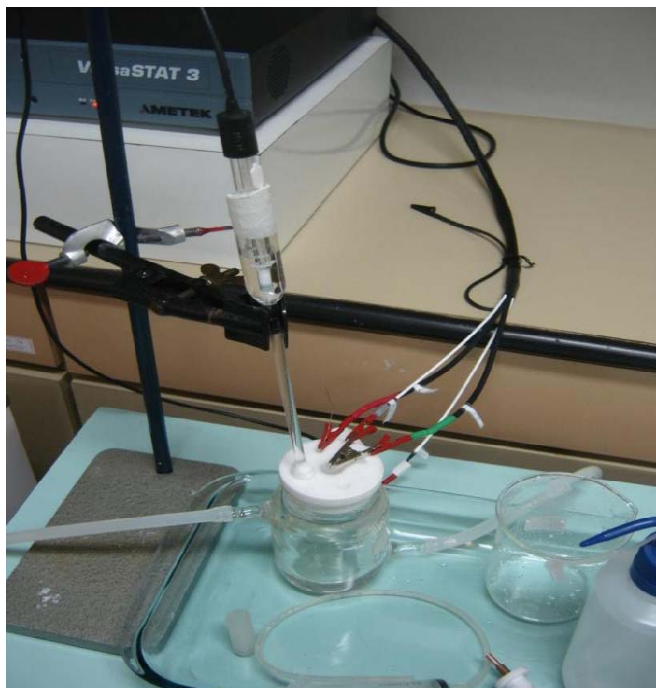
2.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram aplicados aos corpos-de-prova no potencial de corrosão (E_{corr}). As frequências adotadas variaram de 10 kHz até 100 mHz, com 10 pontos por década e perturbação senoidal de 8 mV eficaz. Foram analisados os parâmetros de impedância (módulo, real e imaginário) e ângulo de fase Φ visando a análise dos diagramas de Bode e Nyquist.

Os materiais estudados foram principalmente os aços austeníticos, ferríticos e martensítico, e os ensaios foram realizados no Laboratório de Corrosão do IPRJ, com o

auxílio de um potenciostato VersaSTAT da marca Ametek (mostrado na Figura 2.5), acoplado a um computador para a coleta dos dados.

Figura 2.10 - Montagem experimental para a medida de EIE



Fonte: O autor, 2013.

As amostras de cada aço foram imersas em uma solução de 3,5% de cloreto de sódio, e mantidas a uma temperatura de $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Os resultados obtidos foram apresentados em uma tabela que fornecia o potencial ao qual a amostra foi submetida, a corrente, a frequência, o módulo de impedância $|Z|$ e sua fase θ .

Visto que a relação entre a tensão e a corrente em um circuito elétrico, submetido a um sinal senoidal, a impedância é a capacidade de um circuito de opor a uma corrente. A resistência generalizada de um circuito tem associações de elementos passivos tais como resistências, capacitores e indutores. Matematicamente, é uma grandeza formada por uma parte real que representa a resistência, e uma parte imaginária que corresponde às reatâncias capacitivas, indutivas ou de CPE. A partir dos resultados obtidos pelo programa VersaStudio, foi possível estabelecer as componentes real (Z_{real}) e imaginária (Z_{imag}) das impedâncias apresentadas, de acordo com as Equações 5 e 6.

$$Z = \sqrt{\frac{|Z|^2}{(1 + \tan^2 \theta)}} \quad (5)$$

$$Z_{imag} = Z_{real} \cdot \tan \theta \quad (6)$$

Onde $|Z|$ é o módulo de impedância, θ é o ângulo de fase em radianos. Com a Equação 5 é possível calcular a componente real da impedância e utilizá-la na Equação.6 para calcular a componente imaginária.

Com os resultados disponíveis, foi montada outra Tabela 2 em formato *.xls para ser convertida para a extensão DTA, capaz de ser processado no programa Gamry Echem Analyst. Cada tabela fornecia os dados para um potencial imposto. Os dados continham os componentes da impedância Z_{real} , Z_{imag} , $|Z|$, θ , o tempo de execução e as frequências.

Tabela 2 - Conversão dos dados para o formato DTA

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
42	IERANGE	IQUANT	10	I/E Range								
43	POSFEEDENABLE	TOGGLE	F	Positive Feedback IR Comp								
44	POSFEEDRESISTAN	IQUANT	0	Positive Feedback Resistance (ohm)								
45	ACHSELECT	IQUANT	2	Ach Select								
46	CABLEID	IQUANT	14	Cable ID								
47	DCCALDATE	LABEL	#####	DC Calibration Date								
48	ACCALDATE	LABEL	#####	AC Calibration Date								
49	THERMOSELECT	IQUANT	1	Thermo Select								
50	FRAMEWORKVER	IQUANT	5,67	Framework Version								
51	INSTRUMENTVER	LABEL	2.50	Instrument Version								
52	ZCURVE	TABLE										
53		Pt	Time	Freq	Zreal	Zimag	Zsig	Zmod	Zphz	Idc	Vdc	IERange
54		#	s	Hz	ohm	ohm	V	ohm	°	A	V	#
55		0	1	100000	12,92008	-0,15197	1	12,92097	-0,67392	-3,17E-06	-0,4	1
56		1	2	79432,82	12,99175	-1,41521	1	13,06861	-6,21682	-3,17E-06	-0,4	1
57		2	3	63095,73	12,98358	-0,92417	1	13,01643	-4,07142	-3,17E-06	-0,4	1
58		3	4	50118,72	12,88888	-0,33304	1	12,89318	-1,48014	-3,17E-06	-0,4	1
59		4	5	39810,72	12,78636	-0,70526	1	12,80579	-3,15708	-3,17E-06	-0,4	1
60		5	6	31622,78	12,22526	-1,55521	1	12,32378	-7,24984	-3,17E-06	-0,4	1
61		6	7	25118,87	12,74129	-1,53405	1	12,83333	-6,86534	-3,17E-06	-0,4	1
62		7	8	19952,62	12,66284	-1,87873	1	12,80145	-8,43916	-3,17E-06	-0,4	1
63		8	9	15848,93	12,77793	-2,22542	1	12,97028	-9,87959	-3,17E-06	-0,4	1
64		9	10	12589,25	12,83782	-2,55233	1	13,08908	-11,2445	-3,17E-06	-0,4	1
65		10	11	10000	13,14303	-3,04593	1	13,49137	-13,0481	-3,17E-06	-0,4	1
66		11	12	7943,28	12,99175	-1,41521	1	13,06861	-6,21682	-3,17E-06	-0,4	1

Fonte: O autor, 2013.

Todas as tabelas foram gravadas, em uma mesma pasta, em formato *.txt separados por tabulação. Porém, o formato utilizado pelo programa Gamry é o *.dta. Assim, todos os arquivos *.txt foram renomeados para *.dta. Para a visualização dos mapas de impedância foi utilizado o programa escrito em linguagem Scilab 5.4 EIS-Mapper.sci (BASTOS et al, 2013) e disponível em www.labcor.iprj.uerj.br.

2.7 Circuito Elétrico Equivalente (CEE)

Os ajustes dos resultados de EIE a circuitos equivalentes são usados para estudar o comportamento da interface metálica. O circuito equivalente não é um modelo de mecanismo, mas pretende modelar de forma mais próxima possível ao sistema em estudo. Assim sendo, mais de um circuito pode ser utilizado.

Cada diagrama de impedância foi ajustado por um circuito equivalente utilizando o modelo de “*Constant Phase Element*” (CPE). A impedância individual deste modelo está representada pela Equação 7.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha \cdot Q} \quad (7)$$

Onde j é o coeficiente imaginário, Q e α são os parâmetros do circuito e ω é dado em rad/s. O parâmetro Q é dado em $S \cdot s^\alpha$, onde S é expresso em Ohm^{-1} .

O CPE é um elemento do circuito utilizado para ajustar a impedância quando este não se comporta da forma esperada, devido, por exemplo, a heterogeneidades da superfície ou à distribuição das constantes de tempo dos processos interfaciais. Quando a interface se comporta como um capacitor (conjunto condutor-dielétrico-condutor, ou mais especificamente metal-camada passiva-eletrodo) é esperado um semicírculo perfeito para o diagrama de Nyquist. Muitas vezes nos experimentos reais, o centro deste semicírculo está deformado ou longe do local esperado. Isso ocorre por causa de diversos fenômenos distintos. Sendo assim, é inserido um elemento para ajustar estes valores pois eles se adaptam bem a esse comportamento da impedância.

O programa utilizado foi o “Gamry Echem Analyst” e os arquivos disponíveis em formato *.dta. O programa fornece os diagramas de Bode e de Nyquist, informações das condições experimentais, configurações de hardware e outras notas de diversas abas.

Para que o programa chegue a um conjunto de parâmetros aceitável, algoritmos de ajustes tentam minimizar uma função, mostrada na Equação 8, comparando a curva medida e a curva do modelo circuito.

$$X^2\{Param_i\} = \sum k(Z_{medido}(f_k) - Z_{modelo}(f_k, Param_i))^2 \quad (8)$$

Onde $Param_i$ é o conjunto de parâmetros e k é a frequência do ensaio. No caso desta dissertação, são os sete parâmetros R_Ω , R_1 , R_2 , Q_1 , α_1 e α_2 empregados.

X^2 será um número maior ou igual a zero por estar elevado ao quadrado. Pelo programa é possível utilizar o método de algoritmo Levenberg-Marquardt ou o algoritmo Simplex para obter o melhor X^2 . O método Levenberg-Marquardt é mais rápido, porém necessita das derivadas parciais de cada parâmetro, mostrada na Equação 9. Já o método Simplex não necessita das derivadas parciais de cada um para estimar SX^2 , mas é mais demorado. O método Simplex apenas necessita da derivada parcial de cada parâmetro no valor mínimo de X^2 para calcular os erros.

$$\frac{\delta_z (f.\{Param_i\})}{\delta.Param_i} \quad (9)$$

Segundo o tutorial do programa, o método Simplex é usado para ajustar um conjunto de dados a um modelo de circuito, que é armazenado no disco de dados do computador. Esse modelo pode tanto ser um dos modelos padrões fornecidos pelo programa, como um modelo criado pelo próprio usuário. Cada modelo possui um número de parâmetros ajustáveis. Ainda segundo o tutorial, o algoritmo de ajuste realiza uma série de estimativas dos valores dos parâmetros. O processo se repete até que o melhor se ajusta ou até ser atingido o número pré-determinado de interações. O circuito equivalente foi montado com o módulo Impedance>>Model Editor. O método escolhido para ajustar o circuito foi o método Simplex.

Existe um grande leque de modelos de CEEs propostos para modelar o comportamento eletroquímico de filmes passivos, como os formados sobre os aços inoxidáveis (SOUTO, 2003; MANSFELD, 1990).

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica apoiada por modelamento de circuitos elétricos equivalentes é muito utilizado com o objetivo de investigar os fenômenos de corrosão em ligas metálicas (BARBOSA, 2004 e ALVES, 2009).

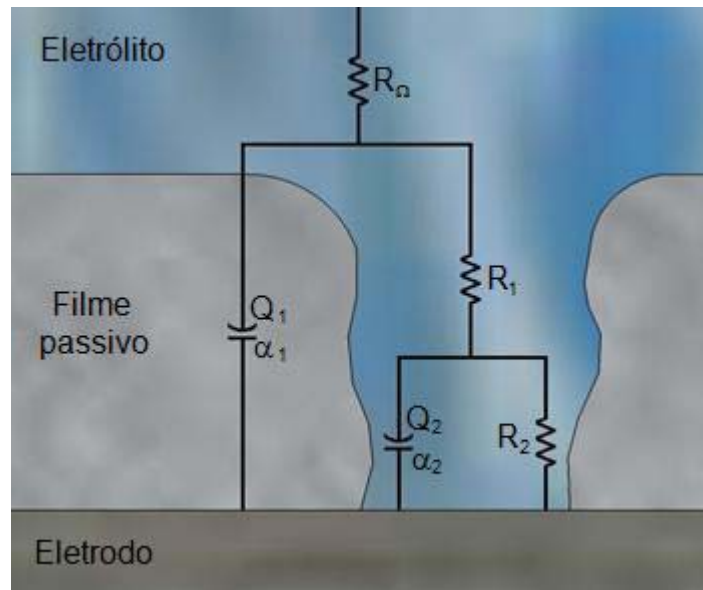
De acordo com Costa et al, (2007), os erros se baseiam no quão necessário é cada parâmetro do circuito. O programa realiza um teste de sensibilidade onde verifica a porcentagem que cada parâmetro pode ser modificado sem que apresente uma mudança significativa no gráfico construído. Se, por exemplo, um determinado parâmetro é ajustado em um valor de 100 Ω , o programa varia esse valor enquanto não houver grandes mudanças. Se, quando ele passar de uma variação de $\pm 2 \Omega$ para $\pm 3 \Omega$, houver uma grande diferença, ele define o erro como sendo $\pm 2 \Omega$, ou 2% neste caso.

O modelo de circuito utilizado está representado pela Figura 2.6 e foi empregado por Costa et al, 2012. Ele foi proposto por Kocijan et al, (2010); Luo et al, (2012) e é utilizado para explicar processos corrosivos em materiais com uma camada defeituosa ou porosa.

Uma vez montado o circuito equivalente, foi necessário estabelecer valores iniciais diferentes de zero para cada parâmetro, além de um limite mínimo para que as resistências e as capacitâncias fossem sempre positivas. O programa oferece ferramentas para que seja limitado um valor máximo e um mínimo para cada parâmetro. Em alguns casos os resultados não convergem para valores razoáveis e isso pode se dar devido a diversos fatores tais como: uso do modelo de circuito incorreto, incoerências significativas nos valores iniciais ou divisões por zero. As grandezas dos valores utilizados para as estimativas iniciais foram retirados do trabalho de Costa et al (2012).

Os significados físicos dos elementos utilizados no circuito estão escritos em concordância com os trabalhos de Kocijan et al, (2010) e Luo et al, (2012), onde R_{Ω} ou R_S , é a resistência do eletrólito, R_1 a resistência à passagem de íons através da interface metálica, R_2 representa a resistência do fenômeno de transferência de carga, Q_1 representa o comportamento capacitivo do filme passivo e Q_2 representa o comportamento de um elemento teórico, capaz de manter uma fase constante na interface do metal (CPE), α_1 e α_2 representam a dispersão em frequência das capacitâncias. Para a visualização das dezenas de diagramas de impedância obtidas a diversos potenciais, empregou-se o programa EIS-Mapper desenvolvido por pesquisadores do IPRJ/UERJ, e disponível em www.labcor.uerj.br.

Figura 2.6 - Circuito equivalente usado para modelar os parâmetros



Fonte: COSTA et al, 2012.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais obtidos nesta dissertação são apresentados e discutidos nos seguintes itens: **3.1** Resultados das curvas de polarização, **3.2** Microfotografia da superfície após o ensaio de polarização, **3.3** Mapas de impedância eletroquímica e **3.4** Ajuste de parâmetros usando um circuito elétrico equivalente para ampla faixa de potencial aplicado.

Na etapa 3.1 foram empregados aços inoxidáveis com número equivalente de resistência a pites (PREN) variando de aproximadamente 11 a 35%. Os aços foram classificados de 1F a 15SD na ordem crescente de seus PRENs. Todos os resultados referem-se à exposição em solução aerada de 3,5% de NaCl, controle de temperatura de $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ e taxa de varredura do potencial de $1,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Os dados de curva de polarização mostrados foram escolhidos depois da realização em pelo menos triplicata, e os desvios-padrão são mostrados nas figuras onde se aplicam.

Para facilitar a compreensão, são usados os índices A, D, F, LD, SD e M respectivamente para aços inoxidáveis austeníticos, duplex, ferríticos, lean duplex, super duplex e martensíticos após o número que indica a ordem crescente do PREN. Nota-se que os aços com índices mais baixos tendem a ter microestrutura ferrítica (F) e martensítica (M). Adicionalmente, para os aços UNS S30400 e UNS S31600 foram adicionados respectivamente os subscritos 304 e 316. O aço ferrítico 8F_{Mo} possui molibdênio para aumentar a resistência a pites e o ferrítico 9F_{Nb} é estabilizado com nióbio para evitar a sensitização.

3.1 Curvas de Polarização

As curvas de polarização têm uma imensa importância no estudo da corrosão, principalmente por fornecer dados relativos ao comportamento em corrosão dos metais. Elas permitem ainda estudar os processos de transferência de carga, passivação e a intensidade dos processos eletroquímicos. No entanto, a dispersão nas curvas de polarização aumenta naturalmente quando ocorrem fenômenos localizados como, por exemplo, pites, pois eles têm natureza estocástica. Ainda assim, este comportamento é importante para caracterizar a

intensidade do ataque corrosivo, mas devem ser considerados com base em parâmetros estatísticos.

Os vários ensaios de polarização obtidos são apresentados na Figura 3.1. Foram levantadas pelo menos três curvas para cada aço, mas apenas a mais representativa é mostrada nesta figura.

De um modo geral, quanto maior o PREN, menor é densidade de corrente anódica e mais elevado o potencial de pite, quando ele ocorre nesta faixa de potencial anódico. Acima do potencial de corrosão, a corrente mantém-se próximo a $1-10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, que é típica da densidade de corrente de passivação.

Os aços que apresentam as curvas nas condições mais extremas são o 15_{SD} (PREN 35,008) que é o aço UNS S32750 que não apresentou pite e o 3M (PREN 12,875).

O 15_{SD} possui uma alta porcentagem de nitrogênio e cromo, pois esses elementos químicos no aço inoxidável diminuem o ataque por corrosão. O 3M apresentou potencial de corrosão inferior aos demais e densidade de corrente anódica muito elevada. Neste último caso, os valores elevados de corrente estão ligados pela dissolução de natureza uniforme. Ou seja, este comportamento difere do esperado comportamento, que consiste em passivação seguida pela corrosão por pites. Ressalta-se que não foi analisada microestrutura de nenhum aço, de modo que o foco está em simplesmente correlacionar o PREN com os resultados de corrosão. Para o aço usado no estado temperado isso certamente é importante, mas foi deliberadamente optado por não considerar este aspecto.

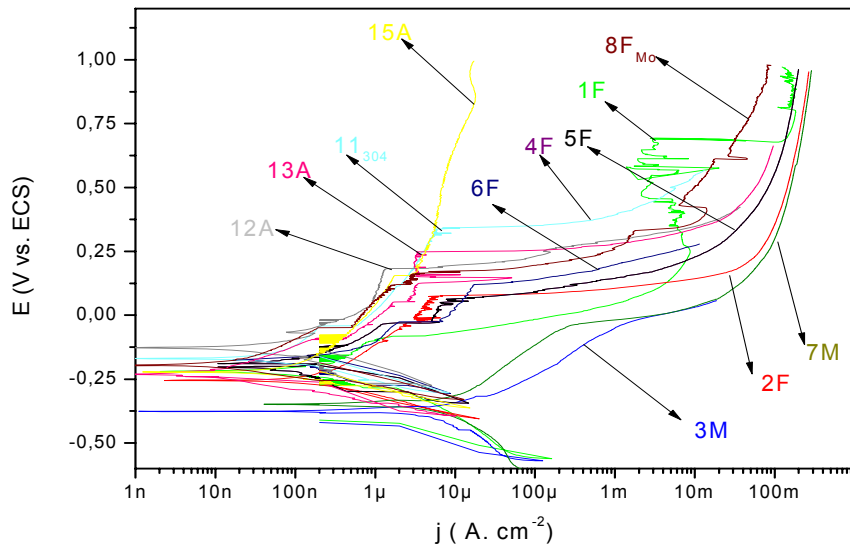
Há, entretanto, diferenças nos potenciais onde ocorre a nucleação por pites, e nestes potenciais a corrente apresenta um crescimento abrupto, definindo-se o potencial de pites. Na curva do aço 13A, por exemplo, apresenta um forte aumento da corrente próxima de 0,25V vs ECS.

Pode ser observado a partir das curvas de polarização que o aumento com relação à densidade de corrente é resultante da quebra da camada de óxido de cromo, devido à presença dos íons cloretos nas soluções. Existem estudos que evidenciam a adsorção dos ânions, particularmente do íon cloreto em estágio preliminar à quebra do filme evoluindo assim para pite (Foley, 1986). Por isso, a determinação do potencial de pite é importante na determinação da resistência de aços inoxidáveis, e o índice PREN serve como um indicativo desta resistência.

O potencial de quebra ou perda dessa passividade pode ser vista na Figura. 3.1 em quase todos os aços inoxidáveis, com exceção do 15_{SD} que é um superduplex. Noutro exemplo, na

curva do aço 6F (PREN 16,602) apresentou pite quando o potencial ultrapassou 0,23 V vs ECS, sendo identificado pelo aumento abrupto da corrente.

Figura 3.1 - Curvas de polarização potenciodinâmica dos aços 1F a 15SD



Fonte: O autor, 2013.

A curva de aço 1F (PREN 11,006) indica que o potencial de pite é quase 100 mV inferior ao aço 2F (PREN 11,488). A densidade de corrente torna-se maior quando o potencial ultrapassa o valor de + 0,180 V vs. ECS. A partir de +0,220 V vs ECS, ocorre uma elevação de densidade de corrente. A composição química do aço 2F tem maior concentração do que a do aço 1F no tocante aos elementos Cr, Mo e N e pela influência na corrosão por pites. Eles melhoram a resistência a pites de corrosão em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos quer seja aumentando o potencial de corrosão, em solução aquosa de cloretos, ou diminuindo a perda de massa em testes de imersão em FeCl_3 (Petterson, 1998). Já o aço 3M (PREN 12,875) com relação ao aço 2F (PREN 11,488) o potencial de pite é quase 0,260 V inferior.

Por isso a densidade de corrente torna-se maior quando o potencial ultrapassa o valor de -0,090V vs. ECS. A +0,011 V VS ECS ocorre a elevação de densidade de corrente.

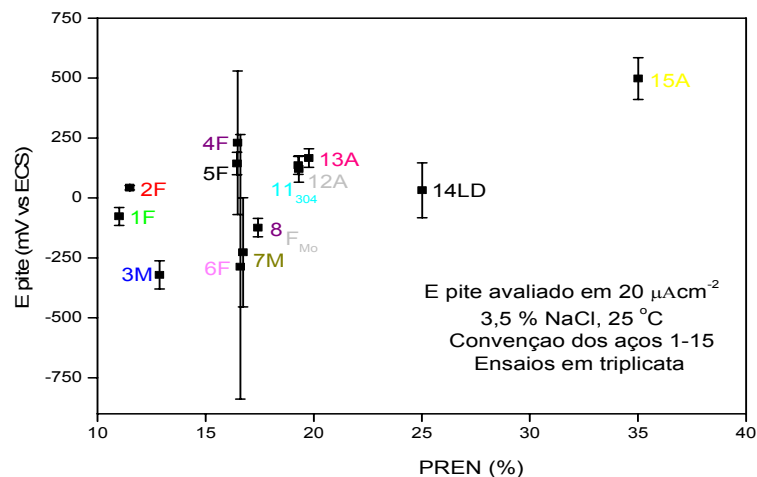
A curva do aço 4F (PREN 16,457) indica que o potencial de pite é quase 0,150V abaixo do potencial aço 5F (PREN 16,483), onde a densidade de corrente deste torna-se maior quando o potencial ultrapassa o valor de 0,450 V vs. ECS. A partir de 0,550 V vs. ECS, observa-se uma elevação de densidade de corrente. A composição química do aço 4F (PREN 16,457) tem maior concentração dos elementos que conferem resistência à corrosão aos aços

inoxidáveis, como, Cr, Ni, Mo e Cu. Para o aço 6F (PREN 16,602) com relação ao aço 5F (PREN 16,483) o potencial de pite é quase 0,100 V vs. ECS inferior, mas a densidade de corrente torna-se maior quando o potencial ultrapassa o valor de 0,260 V vs. ECS.

Na Figura 3.2 são apresentados os valores médios e os respectivos desvios-padrão dos potenciais de pite. Para uniformizar o critério, foi estimado o potencial para uma densidade de corrente de $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, de modo a permitir avaliar de forma comparativa mesmo o aço 15SD que não apresentou pite para as condições testadas.

A análise da curva de polarização do aço 7M (PREN 16,734) indica que o potencial de pite é quase 0,100 V abaixo comparado ao aço 8F_{Mo} (aço inox ferrítico multiestabilizado com molibdênio e PREN 17,424), onde a densidade de corrente deste torna-se maior quando o potencial ultrapassa o valor de 0,280 V vs ECS. A partir de 0,290 V, ocorre uma elevação de densidade de corrente. A composição química do aço 8F_{Mo} apresenta maior concentração dos elementos que compõem índice PREN, respectivamente, 16,457, 17,745 e 19,783. De acordo com Murata e Sakonato (1997), ligas com valor de PREN igual ou superior que 20 apresentam excelente resistência à corrosão por pites.

Figura 3.2 - Potencial de pite versus PREN para $20 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$



Fonte: O autor, 2013.

O aço 11A₃₀₄ (PREN 19,287), com relação ao aço 8F_{Mo} (PREN 17,424) apresenta o potencial de pite quase 0,200 V inferior, mas a densidade de corrente torna-se maior quando o potencial ultrapassa o valor de 0,260V vs. ECS. Esse fato, que pode ser observado no trabalho realizado por Baba et al, (2002), em que a nitretação do aço inoxidável 304 a 723 K, ocasionou perda da resistência à corrosão generalizada na presença de ácido sulfúrico

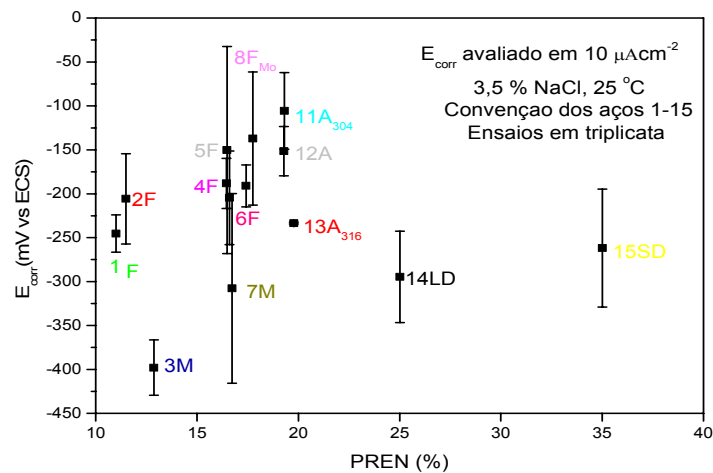
(H₂SO₄). Entretanto, quando o mesmo aço foi submetido à solução de 3,5% de NaCl, verificou-se que a resistência à corrosão localizada aumentou.

Porém, na curva de polarização do aço 12A (PREN 19,309) pode ser analisado que o potencial de pite é quase 0,080 V abaixo do potencial do aço 13A (PREN 19,783), onde a densidade de corrente deste torna-se maior quando o potencial ultrapassa o valor de 0,300 V vs. ECS. A partir de 0,230 V, ocorre uma elevação de densidade de corrente, contida na composição química do aço 12A em maior concentração do que a do primeiro e pelo elevado teor de cloretos nas soluções.

Segundo Zhu e Lei (2000), existe um consenso de que o nitrogênio melhora a resistência a pites de corrosão em aços inoxidáveis austeníticos. Já o aço 15SD (PREN 35,008) com relação ao aço 13A (PREN 19,783), o potencial de pite é quase 0,110 V inferior, mas a densidade de corrente torna-se maior quando o potencial ultrapassa o valor de 0,230 V vs ECS. A 0,280 V ocorre a elevação de densidade de corrente acarretada pela ruptura do filme passivo.

A Figura 3.3 apresenta a média dos potenciais de corrosão.

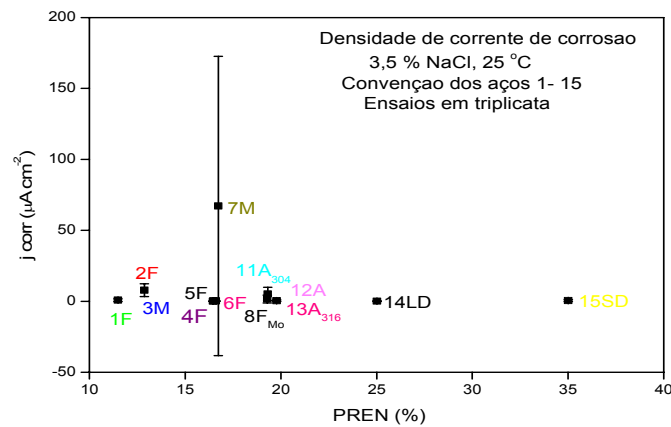
Figura 3.3 Potencial de corrosão versus o PREN



Fonte: O autor, 2013.

Já Figura 3.4 mostra a densidade de corrosão dos aços estudados. Todos ficam próximos de unidades de microA.cm⁻², com exceção do aço 7M que apresenta uma grande dispersão, além de um valor médio muito alto relativamente aos demais. Essa densidade de corrente foi estimada a partir das curvas de polarização.

Figura 3.4 - Efeito do PREN na densidade de corrente de corrosão



Fonte: O autor, 2014.

Alguns aços não apresentaram corrosão por pite com as curvas de polarização. Deste modo, para poder compará-los foi empregado um critério de avaliação do potencial para uma densidade de corrente anódica arbitrária. Esse procedimento foi usado, por exemplo, em Botta et al, (2014), para avaliar a corrosão de ligas ferrosas amorfas. Foram avaliados alguns aços inoxidáveis em $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ por meio de ensaios em triplicata, pode-se observar a existência de algumas dispersões em relação ao potencial de pite, potencial de corrosão e densidade de corrente.

À medida que a proporção dos diferentes elementos de liga na produção de diferentes tipos de aço inoxidável é variada, cada tipo por conseguinte apresenta um comportamento diferente de corrosão. Como exemplo tem-se o nitrogênio que contido em todos os aços, em percentuais diferentes, aumenta a passividade em meio corrosivo. Embora a adição do nitrogênio na estrutura é limitada pela solubilidade, nas últimas décadas tem sido estudado por diversos pesquisadores, Tseng et al, (2003), que demonstraram que a adição desse elemento dissolvido no aço inoxidável austenítico (aços 12A e 13A), aumenta a sua resistência e a alta concentração de molibdênio, diminui assim a tenacidade e a resistência a corrosão.

De acordo com Murata et al (1997), as explicações dos efeitos benéficos do nitrogênio na resistência à corrosão por pites, principalmente em aços inoxidáveis austeníticos, vão ao encontro da melhoria da camada passiva resumida em formação de

amônia, segregação de nitrogênio na superfície do aço, formação de uma camada protetora (nitretos óxidos) e a formação de nitretos e nitratos que agem como inibidores localizados.

As curvas potenciodinâmicas com nitrogênio na microestrutura como observada na Figura 3.1 (12A, 13A e 15_{SD}), apresentaram comportamentos ativo-passivo. Os resultados dessas curvas e nos potenciais anódicos, mostraram que o percentual de algumas composições como o nitrogênio aumentou a resistência à corrosão. No entanto, três tipos foram observados na curva de polarização (Figura 3.1) nos respectivos aços 12A, 13A e 15_{SD} no filme passivo da camada passiva.

As curvas de polarização potenciodinâmica dos aços 3M e 7M de 12% a 18% de Cr tem baixo potencial de corrosão variando entre -0,30 a -0,10 V vs ECS. Os aços com possibilidade de terem microestrutura martensítica 3M e 7M podem ter uma redistribuição de elementos dependendo da microestrutura, e com isso afetando a resistência em corrosão.

3.2 Microfotografia da Superfície após o Ensaio de Polarização

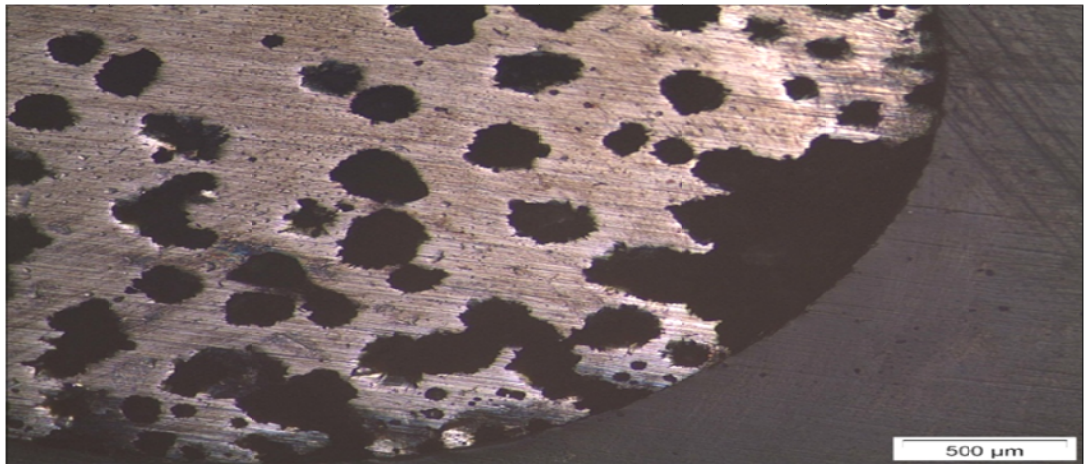
As amostras para a microfotografia da superfície após o ensaio de polarização foram analisadas para confirmação da ocorrência de pites por métodos metalográficos, conforme mostrados nas Figuras 3.5 a 3.8. A visualização dos pites foi realizada em microscópio ótico com aumento de 40x a 400x.

As Figuras 3.5-3.8, apresentou a microfotografia das ligas inoxidáveis (martensítico, ferrítico, austenítico e aços duplex). Esses aços mostraram propensão à corrosão por pite, que em pontos discretos da superfície do material, o meio agressivo conseguiu quebrar o filme passivo, para depois progredir em profundidade.

Embora a perda de massa média possa ser insignificante no processo de corrosão por pite, esta é uma forma de corrosão muito grave já que muitas vezes um pite pode ultrapassar a espessura de parede de equipamentos. Em algumas amostras, o pite penetrou toda a espessura da chapa, e por isso, o fundo mostra-se negro devido à resina de embutimento usada.

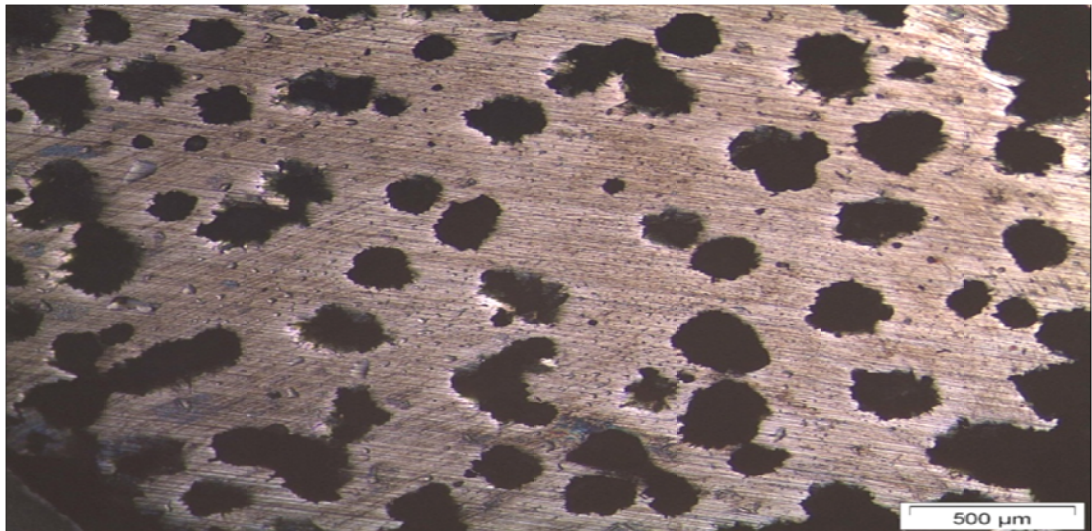
Os resultados dessa seção servem apenas para confirmar que as curvas de polarização de fato propiciaram a corrosão por pites nos aços em 3,5% NaCl a 25 °C, com exceção do 15_{SD}.

Figura 3.5 - Pite no aço ferrítico (5F)



Nota: PREN 16,483 (P430F/AISI 430).
Fonte: O autor, 2014.

Figura 3.6 - Pite no aço austenítico (13A)



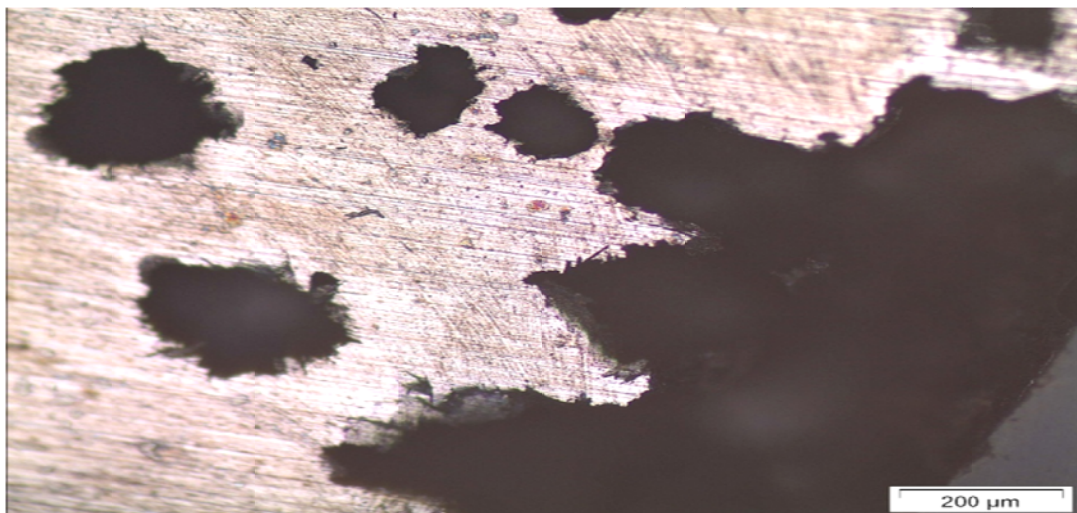
Nota: PREN 19,309 (P201F/DIN 1.4376)
Fonte: O autor, 2014

Figura 3.7 - Pite no aço martensítico (3M)



Nota: PREN 12,875 (P399B/UNS S32205).
Fonte: O autor, 2014.

Figura 3.8 - Pite no aço duplex (14LD)



Nota: PREN 25,023 (P498V/DIN1.4116)
Fonte: .O autor, 2014.

3.3 Mapas de Impedância Eletroquímica

A partir das informações coletadas, durante o processo experimental de impedância dos aços inoxidáveis com os seus respectivos PRENs, foram traçados os mapas de impedância

utilizando o programa EIS-Mapper.sce, conforme mostrado nas Figuras 3.9 a 3.15. Esse programa permite visualizar em duas e três dimensões todo o espectro de impedância no modo de Bode e de Nyquist.

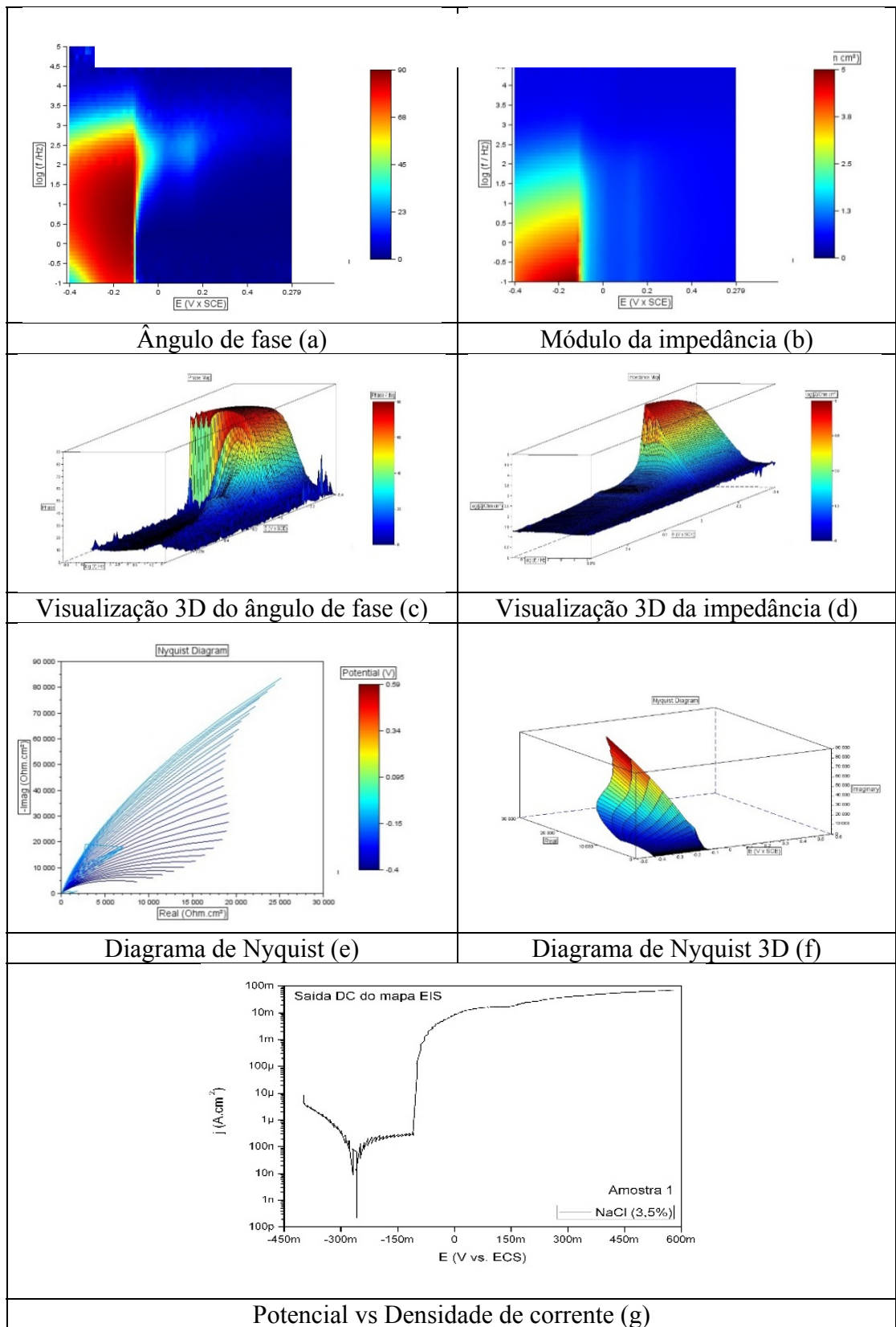
Técnica parecida tem sido usada principalmente pelo grupo de pesquisador Darowicki et al (2011), porém, empregando um procedimento experimental diverso do usado aqui. Ademais, o uso do programa de visualização aqui apresentado permite melhor discernimento dos resultados experimentais, que serão estudados adiante.

Na Figura 3.9, o parâmetro de controle foi aplicado de -400 mV até 200 mV vs ECS, realizado a uma taxa média de aproximadamente $70 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Observa-se que há uma melhoria das características do filme com a elevação do potencial. Isso pode ser notado pela elevação do módulo da impedância com o potencial, Figura 3.9 b e d, e também, pelo aumento da faixa de frequência onde ocorrem os ângulos máximos próximos de 60° .

Este comportamento não é tão evidente nesta figura pois o aço tem baixo PREN e o pite surge para potenciais relativamente bem baixos. Esse comportamento ressalta a utilidade dos mapas para a visualização das condições da interface para a ampla faixa de potencial e a visualização 3D é ainda mais eloquente, mostrando que após a ocorrência dos pites há uma brusca queda do módulo de impedância em toda a faixa de potencial onde há uma elevação de frequência onde se localiza os ângulos mais altos.

A evolução de cada diagrama deve ser observada face ao potencial aplicado durante todos os resultados mostrado na Figura 3.9 do aço 1F (PREN 11,006). O potencial passa do trecho catódico entre -400 a cerca de 320 mV vs ECS. Acima, entra-se no trecho anódico, no qual a corrente se eleva até encontrar uma faixa de potencial com características de passivação e atinge ao potencial onde ocorre o pite, em cerca de -130 mV vs ECS.

Figura 3.9 – Diagrama de impedância sob a forma de mapas - (1F) PREN = 11,006



Legenda: (a) - ângulo de fase em 2D; (b) - módulo de impedância em 2D; (c) - ângulo de fase em 3D; (d) - módulo de impedância em 3D; (e) - diagrama de Nyquist; (f) - diagrama de Nyquist em 3D; (g) - Potencial vs densidade de corrente.

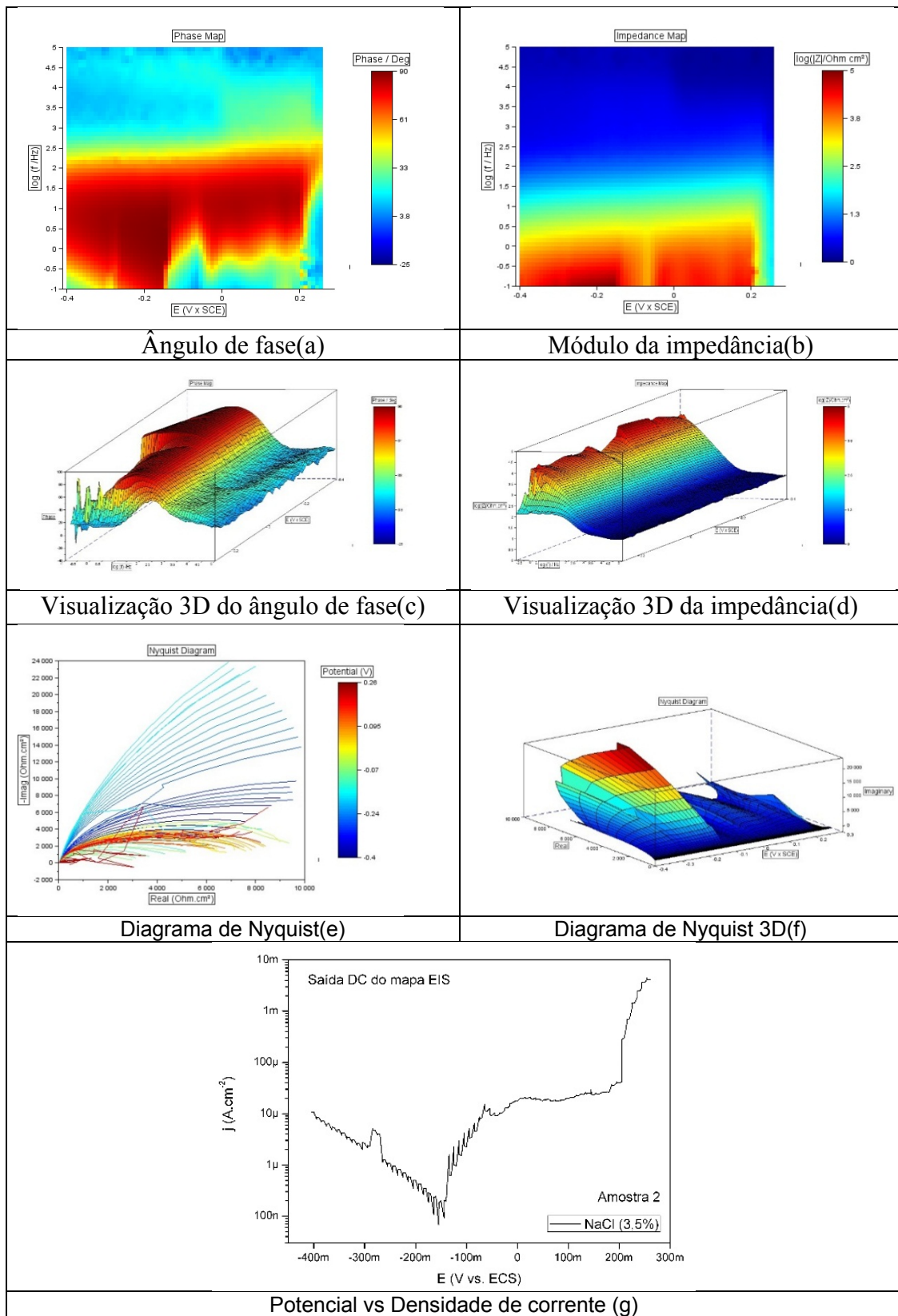
Fonte: O autor, 2013.

Na Figura 3.10, o parâmetro de controle foi aplicado de -400 mV vs SCE até 300 mV vs ECS, realizado a uma taxa média de $70 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Observa-se que há uma melhoria das características do filme com a elevação do potencial, isso pode ser notado pela elevação do módulo com o potencial, Figura 3.10 b e d, e também pelo aumento da faixa de frequência onde ocorrem os ângulos próximos de 90° .

Nota-se que houve um aumento da corrente anódica em 0 V vs ECS e que se reflete no mapa de impedância. Esse comportamento ressalta a utilidade dos mapas para a visualização das condições da interface para a ampla faixa de potencial e a visualização 3D é ainda mais eloquente, mostrando que após a ocorrência dos pites há uma brusca queda do módulo de impedância em toda a faixa de frequência.

A evolução de cada diagrama deve ser observada face ao potencial aplicado durante todos os resultados mostrado na Figura 3.10 do aço 2F (PREN 11,488). O potencial passa do trecho catódico entre -400 mV a cerca de -160 mV vs ECS. Acima deste potencial entra-se no trecho anódico, no qual a corrente se eleva até encontrar uma faixa de potencial com características de passivação e atinge ao potencial onde ocorre o pite, em cerca de 200 mV vs ECS.

Figura 3.10 – Diagrama de impedância sob a forma de mapas - (2F) PREN - 11,488



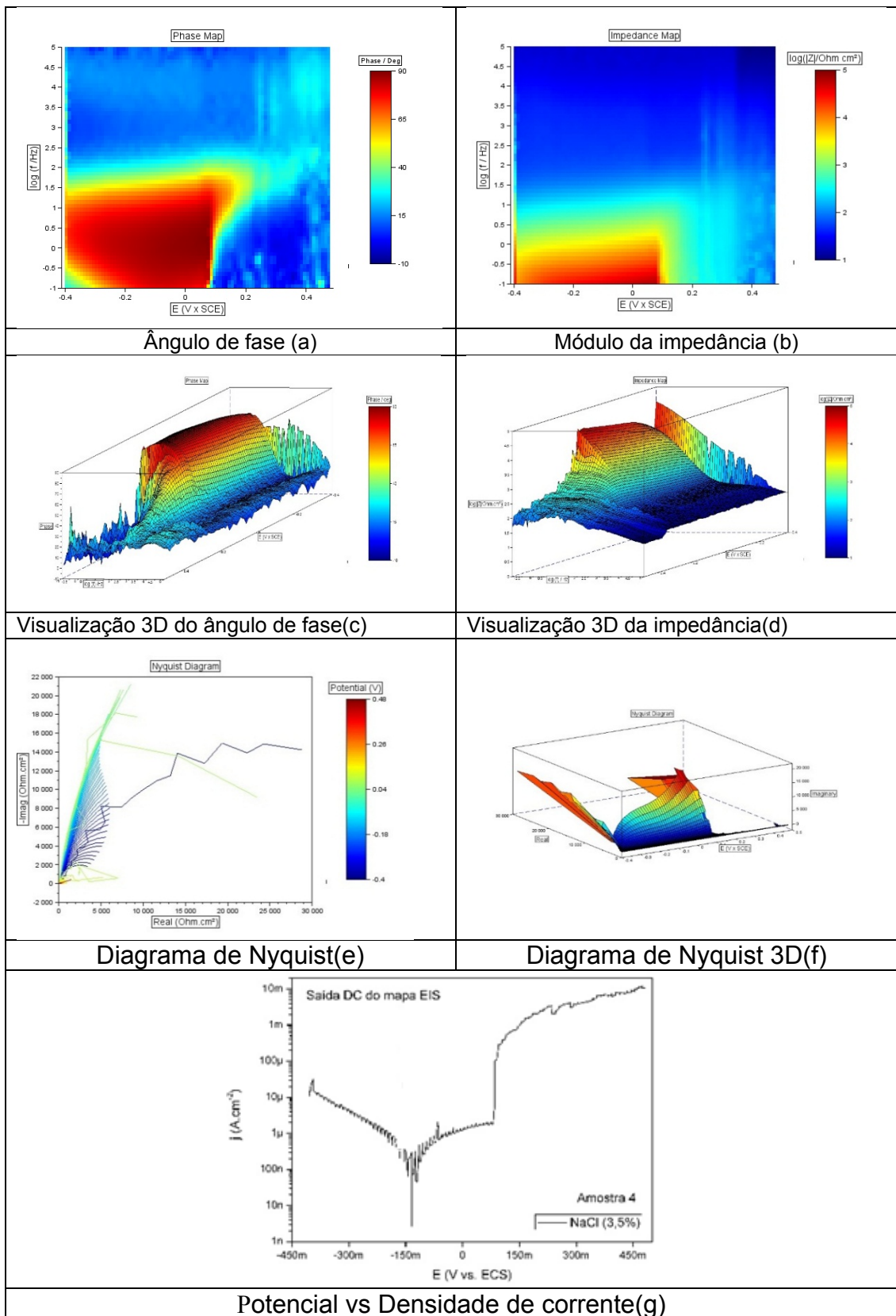
Legenda: (a) - ângulo de fase em 2D; (b) - módulo de impedância em 2D; (c) - ângulo de fase em 2D; (d) - módulo de impedância em 3D; (e) - diagrama de Nyquist; (f) - diagrama de Nyquist em 3D; (g) - potencial vs densidade de corrente.

Fonte: O autor, 2013.

Na Figura 3.11, o potencial aplicado foi de -400 mV vs SCE até 350 mV vs ECS. Observa-se que há uma melhoria das características do filme com a elevação do potencial. Isso pode ser notado pela elevação do módulo com o potencial, Figura 3.11 b e d, e também, pelo aumento da faixa de frequência máxima, onde ocorrem os ângulos próximos de 85°. Em geral, para aços com PREN mais elevados, espera-se que os ângulos de fase sejam mais altos.

A evolução de cada diagrama deve ser observada face ao potencial aplicado durante todos os resultados, mostrado na Figura 3.11 do aço 4F (PREN 16,457). O potencial passa do trecho catódico entre -430 mV a cerca de -160 mV vs ECS. Acima entra-se no trecho anódico, no qual a corrente se eleva até encontrar uma faixa de potencial com características de passivação e atinge ao potencial onde ocorre o pite, em cerca de 120 mV vs ECS. Os arcos do diagrama de impedância na forma de Nyquist mostram que o módulo aumenta continuamente até o potencial de pite e depois se reduzem fortemente, havendo até mesmo, uma instabilidade nas medidas, sendo reconhecida pelos pontos dispersos.

Figura 3. 11 – Diagrama de impedância sob a forma de mapas - (4F) PREN = 16,457



Legenda: (a) - ângulo de fase em 2D; (b) - módulo de impedância em 2D; (c) - ângulo de fase em 3D; (d) - módulo de impedância em 3D; (e) - diagrama de Nyquist; (f) - diagrama de Nyquist em 3D; (g) - Potencial vs densidade de corrente.

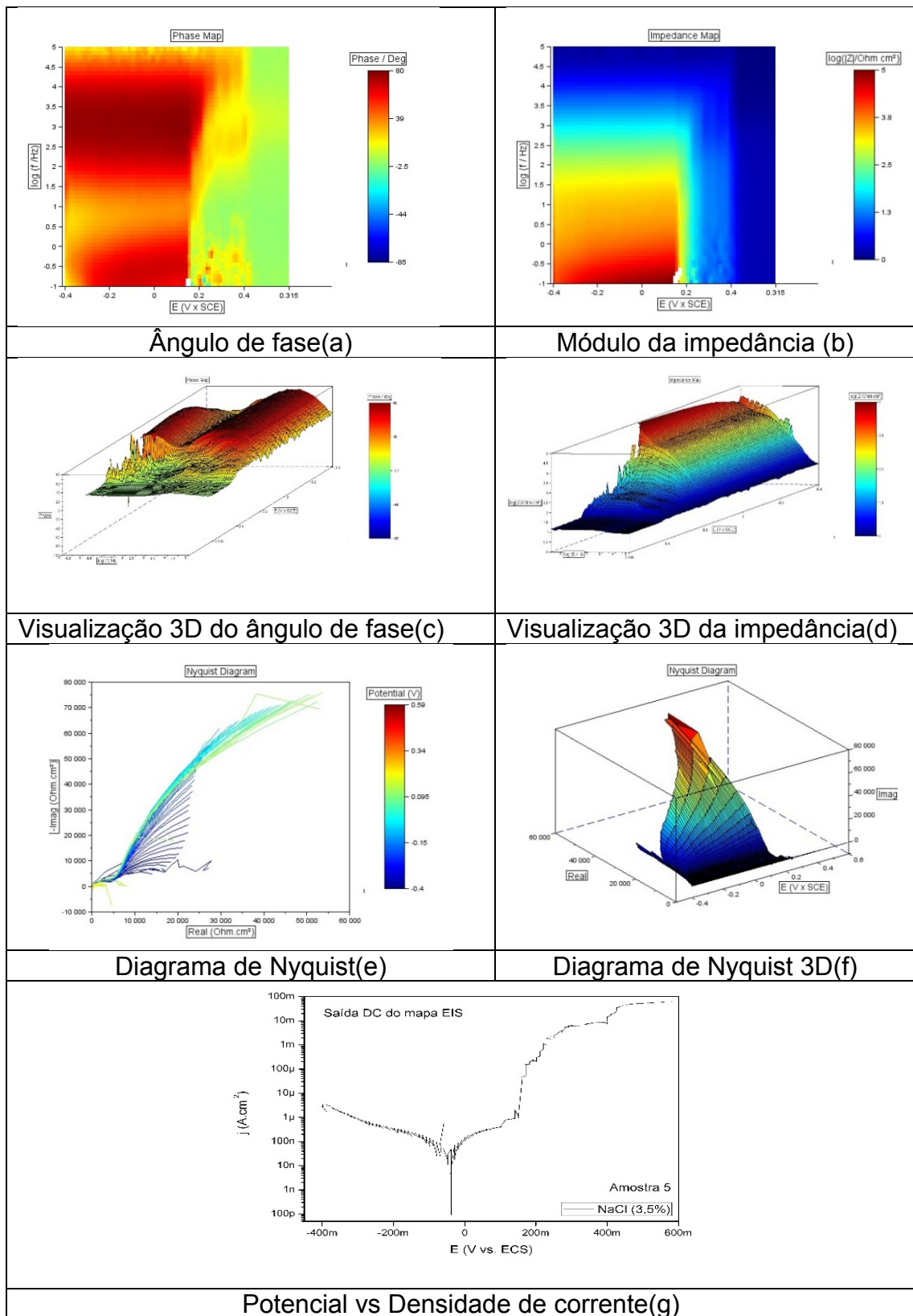
Fonte: O autor, 2013.

Na Figura 3.12, o potencial aplicado foi de -400 mV vs SCE até 400 mV vs ECS, realizado a uma taxa média de $70 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Observa-se que há uma melhoria das características do filme com a elevação do potencial, isso pode ser notado pela elevação do módulo com o potencial, Figura 3.12 b e d, e também, pelo aumento da faixa de frequência onde ocorrem os ângulos próximos de aproximadamente 60° .

Figura 3.12 a e b, que correspondem a um comportamento capacitivo puro. Esse comportamento ressalta a utilidade dos mapas para a visualização das condições da interface para a ampla faixa de potencial. A visualização 3D é ainda mais eloquente, mostrando que, após a ocorrência dos pites há, uma brusca queda do módulo de impedância, em toda a faixa de potencial, onde há uma elevação de frequência em que se localiza os ângulos mais altos.

A evolução de cada diagrama deve ser observada face ao potencial aplicado durante todos os resultados mostrado na Figura 3.12 do aço 5F (PREN 16,483). O potencial passa do trecho catódico entre -400 mV a cerca de -50 mV vs ECS. Acima, entra-se no trecho anódico, no qual a corrente se eleva até encontrar uma faixa de potencial com características de passivação e atinge ao potencial onde ocorre o pite, em cerca de 180 mV vs ECS.

Figura 3.12 – Diagrama de impedância sob a forma de mapas - (5F) PREN = 16,483



Legenda: (a) - ângulo de fase em 2D; (b) - módulo de impedância em 2D; (c) - ângulo de fase em 2D; (d) - módulo de impedância em 3D; (e) - diagrama de Nyquist; (f) - diagrama de Nyquist em 3D; (g) - potencial vs densidade de corrente.

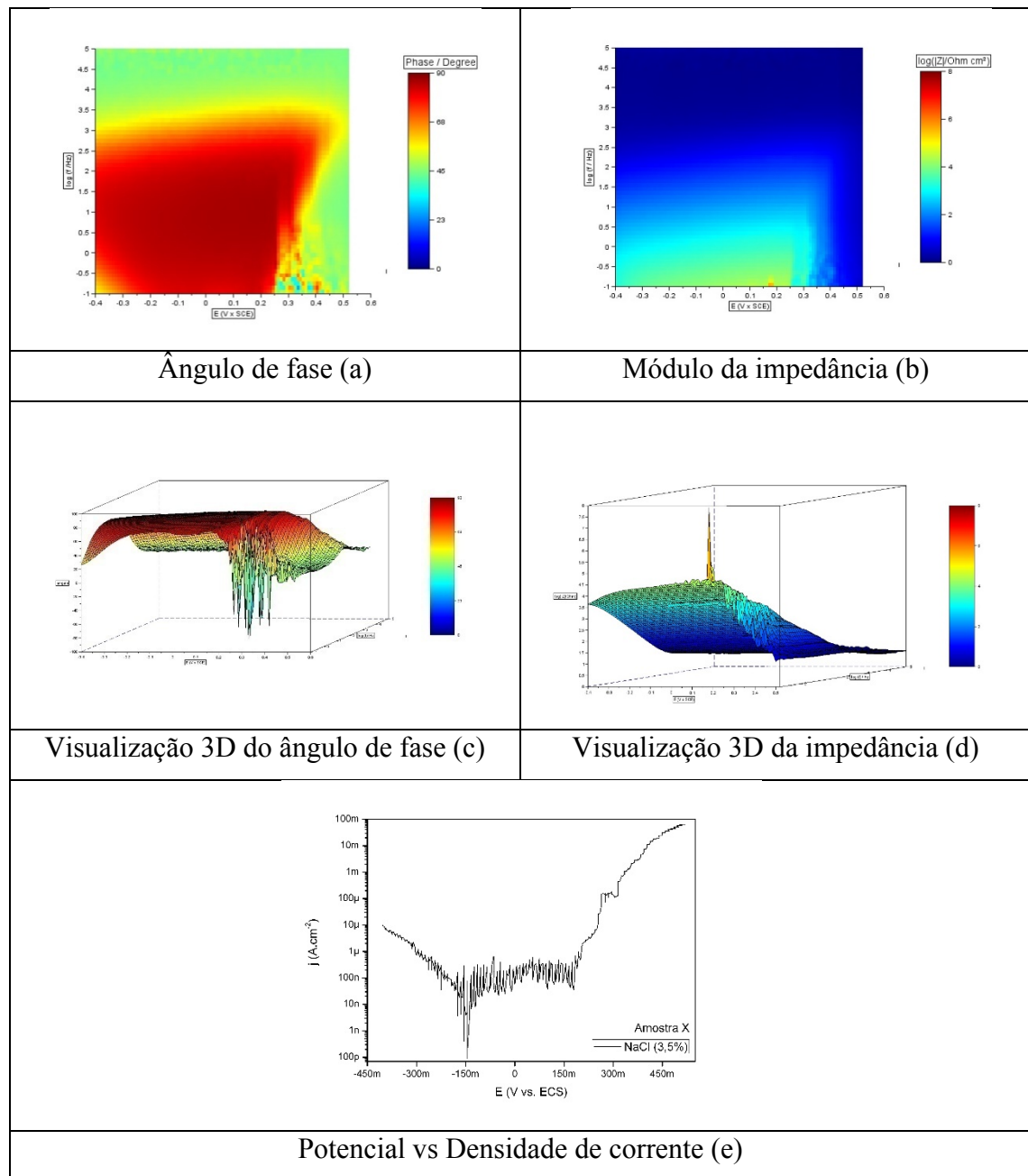
Fonte: O autor, 2013.

Na Figura 3.13 pode ser visto que o parâmetro de controle foi aplicado de -430 mV vs SCE até 300 mV vs ECS, realizado a uma taxa média de $70 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Observa-se que há uma melhoria das características do filme com a elevação do potencial, isso pode ser notado pela elevação do módulo com o potencial, Figura 3.13 b e d, e também, pelo aumento da faixa de frequência onde ocorrem os ângulos próximos de 70° .

Figura 3.13 a e b, que correspondem a um comportamento capacitivo puro. Esse comportamento ressalta a utilidade dos mapas para a visualização das condições da interface para a ampla faixa de potencial e a visualização 3D é ainda mais eloquente, mostrando que após a ocorrência dos pites há uma brusca queda do módulo de impedância em toda a faixa de potencial onde há uma elevação de frequência onde se localiza os ângulos mais altos.

A evolução de cada diagrama deve ser observada face ao potencial aplicado durante todos os resultados mostrado na Figura 3.13 do aço 8F_{Mo} (PREN 17,424). O potencial passa do trecho catódico entre -430 mV a cerca de -150 mV vs ECS. Acima no trecho anódico, onde a corrente se eleva até encontrar uma faixa de potencial com características de passivação e atinge ao potencial onde ocorre o pite, em cerca de 200 mV vs ECS.

Figura 3.13 – Diagrama de impedância sob a forma de mapas ($8F_{M_0}$) PREN = 17,424



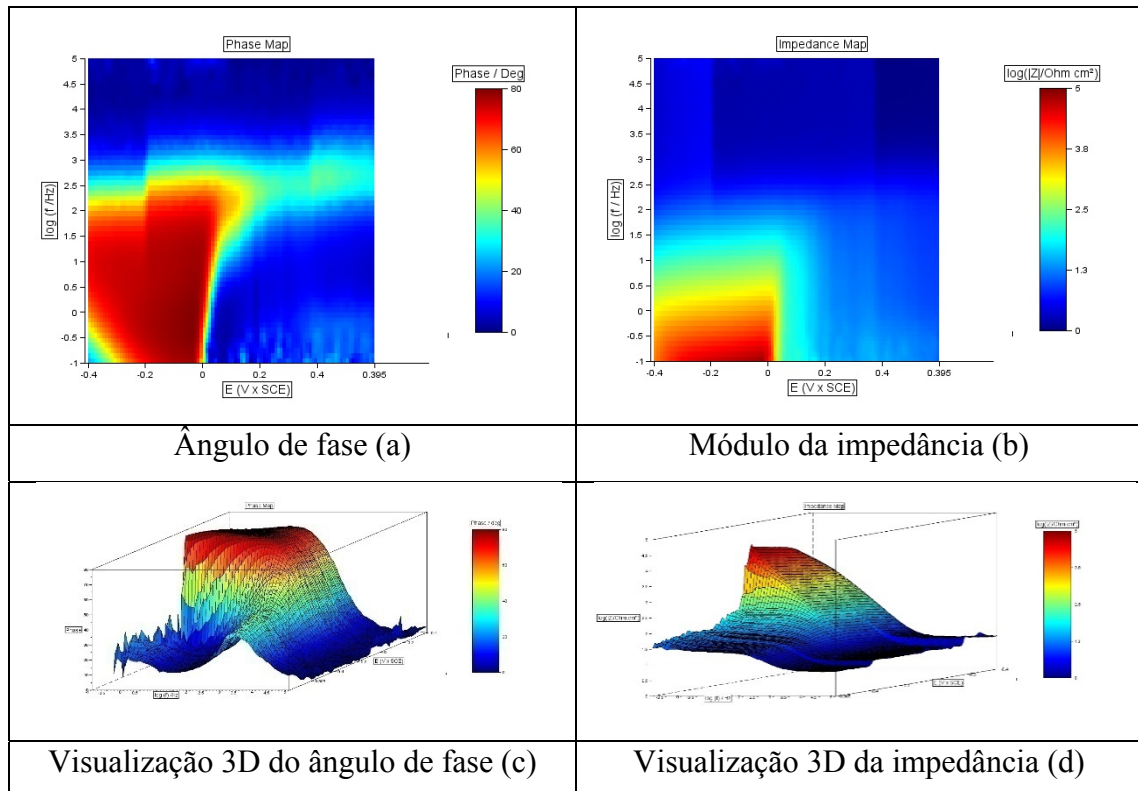
Legenda: (a) - ângulo de fase em 2D; (b) - módulo de impedância em 2D; (c) - ângulo de fase em 3D; (d) - módulo de impedância em 3D; (e) - densidade vs potencial de corrente.

Fonte: O autor, 2013.

Na Figura 3.14 observa-se que o parâmetro de controle foi aplicado de -400 mV vs SCE até 300 mV vs ECS, realizado a uma taxa média de $70 \mu\text{Vs}^{-1}$. Nota-se que há uma melhoria das características do filme com a elevação do potencial, isso pode ser notado pela elevação do módulo com o potencial, Figura 3.14 b e d, e também, pelo aumento da faixa de frequência onde ocorrem os ângulos próximos de 90° .

A evolução de cada diagrama deve ser observada face ao potencial aplicado durante todos os resultados mostrado na Figura 3.14 do aço 14_{LD} (PREN 25,023). O potencial passa do trecho catódico entre -400 mV a cerca de -200 mV vs ECS. Acima entra-se no trecho anódico, no qual a corrente se eleva até encontrar uma faixa de potencial com características de passivação e atinge ao potencial onde ocorre o pite, em cerca de 150 mV vs ECS.

Figura 3.14 – Diagrama de impedância sob a forma de mapas - (14LD) PREN= 25,02349

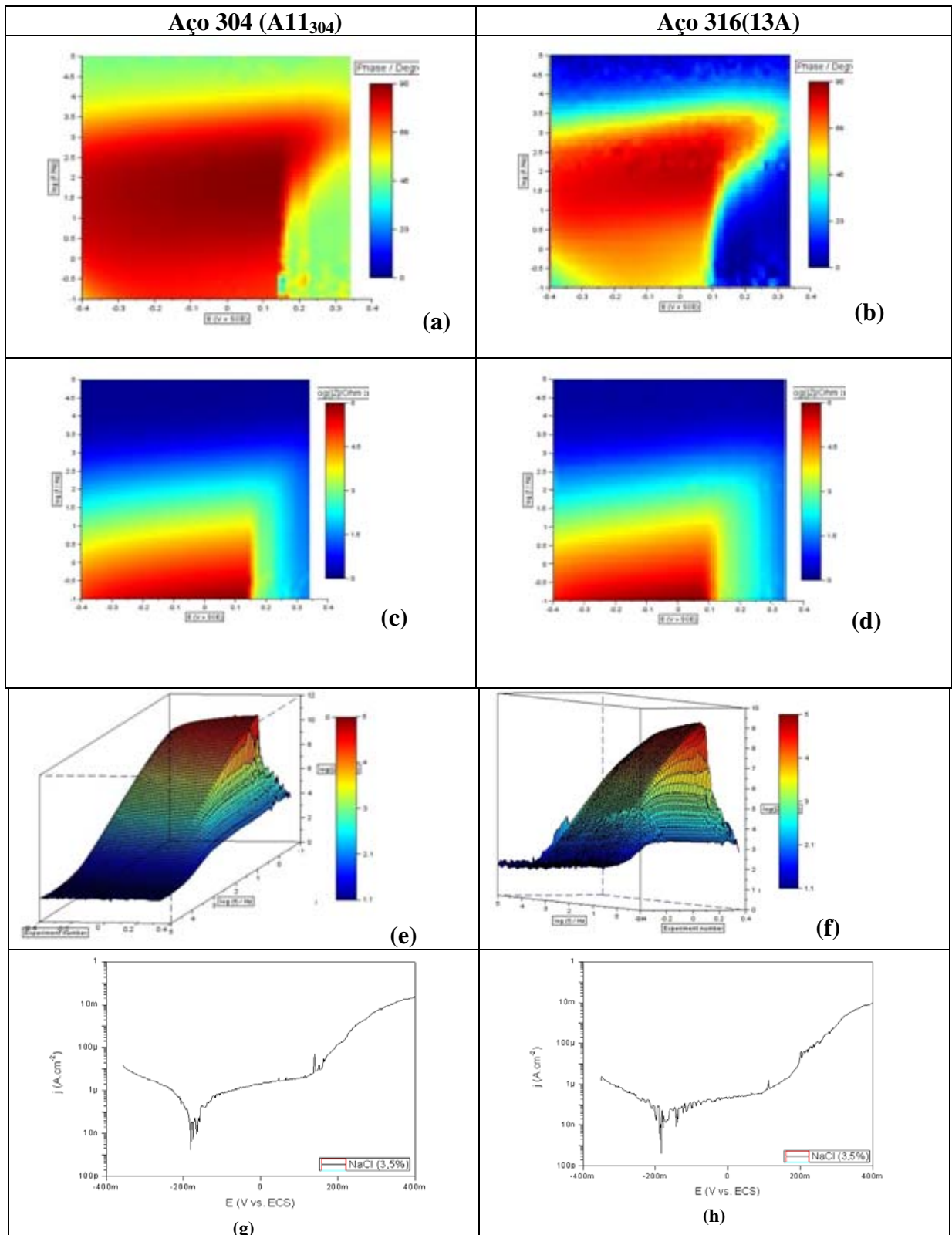


Legenda: (a) - ângulo de fase em 2D; (b) - módulo de impedância em 2D; (c) - ângulo de fase em 3D; (d) - módulo de impedância em 3D.

Fonte: O autor, 2014.

Com os dados experimentais de impedância dos aços UNS S30400 (11₃₀₄) e 31600 (13 A) foram traçados os mapas de impedância empregando o programa EIS-Mapper, conforme mostrado na Figura 3.15. Eles são apresentados em conjunto pois são usados de forma comparativa na seção 3.4, e assim fica mais clara a apresentação em duas colunas. A explicação deles é semelhante aos dos aços anteriormente descritos.

Figura 3.15 - Diagrama de Impedância sob a forma de mapas (aços UNS S30400 e UNS S31600)



Legenda: Aço 304: (a) - ângulo de fase em 2D; (c) - módulo; (e) - módulo em 3D; (g) - curva de polarização.

Aço 316: (b) - ângulo de fase em 2D; (d) - módulo; (f) - módulo em 3D; (h) - curva de polarização.

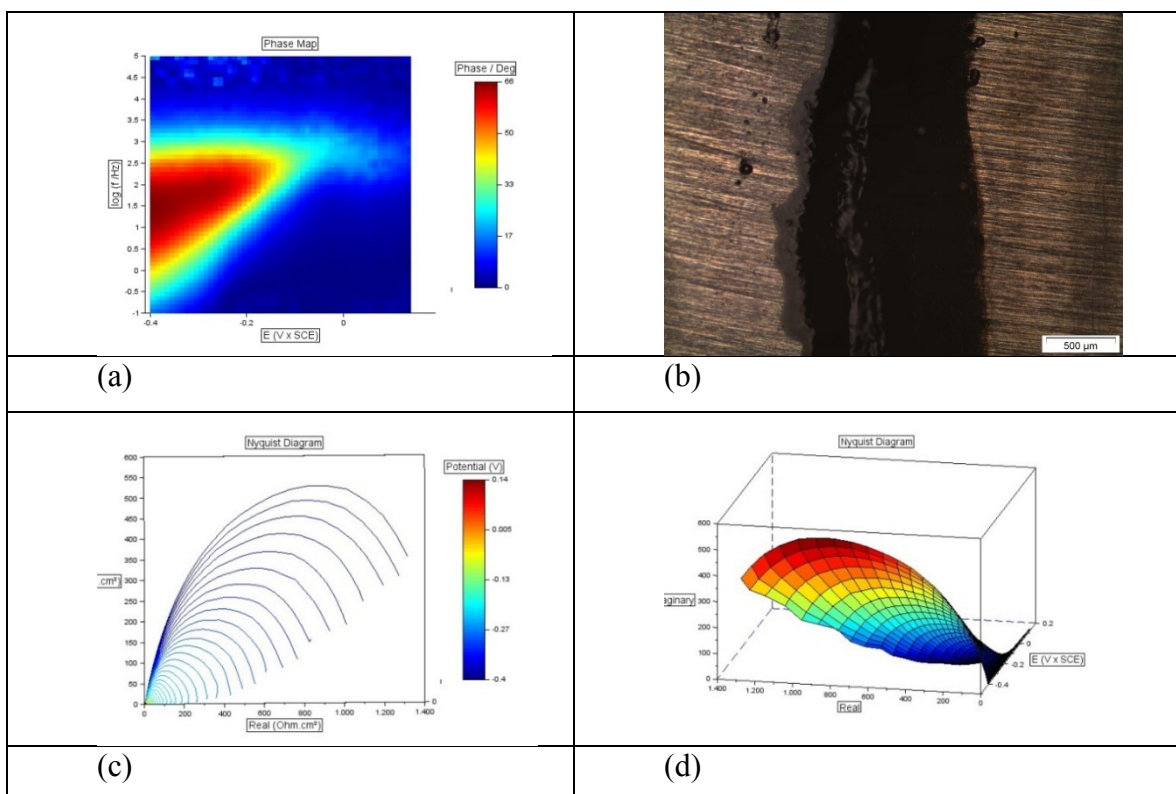
Nota: Os módulos das figuras (e) e (f) estão expressos em logaritmo de base natural.

Fonte: O autor, 2014.

Na Figura 3.16, referente ao aço A11₃₀₄ (PREN 19,287) é apresentada a evolução do ângulo de fase de uma amostra de aço inoxidável que apresentou de modo bastante prematuro corrosão por infiltração na borda metal-resina.

Nota-se que mesmo em baixo potencial inicial (-400 mV vs ECS) não se forma o diagrama com um grande plateau do ângulo de fase. O diagrama apresenta sob a forma de um pico fino que evolui de modo rápido e em baixos potenciais. Ao lado tem uma micrografia da crêvice formada na superfície metal-resina. Os diagramas de impedância de Nyquist se reduzem fortemente e muitos podem ser vistos na Figura 3.16 pois estão muito pequenos e em cor vermelha, típica de potenciais elevados.

Figura 3.16 - Mapa de impedância do aço A11304 – PREN 19,287 com infiltração na borda



Legenda: (a) ângulo de fase em 2D; (b) - microfotografia do aço; (c) - diagramas de Nyquist; (d) - diagramas de Nyquist em 3D.

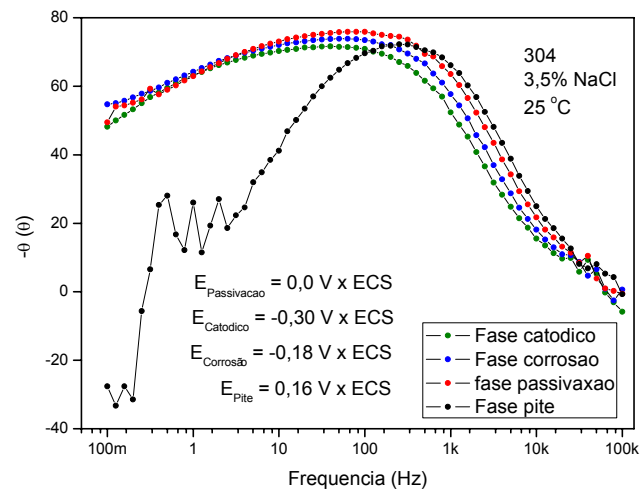
Fonte: O autor, 2014.

3.4 Ajuste de parâmetros usando um circuito elétrico equivalente para ampla faixa de potencial aplicado

Nesta seção apresentam-se os espectros de impedância dos aços 304 (11A₃₀₄) e 316 (13A₃₁₆), obtidos durante a imersão em 3,5% NaCl. Os potenciais incluem os trechos catódicos, no potencial de corrosão, passivação e de pites para os aços 304 (11A₃₀₄) e 316 (13A₃₁₆). Estes experimentos constituem uma primeira tentativa de se usar um único circuito equivalente elétrico que funciona bem para o potencial de corrosão para toda a faixa de potencial empregado nas curvas de polarização. Assim, resulta que há faixa de potencial onde o circuito funciona bem e em outros que não. Esta constatação é o objetivo desta parte da dissertação, embora deva ser assumida como sendo bastante exploratória.

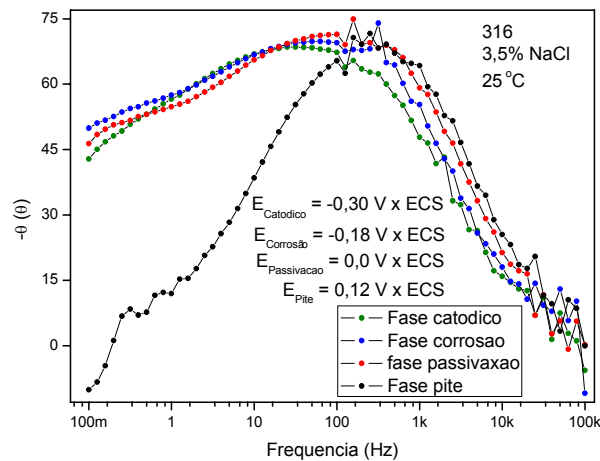
Inicialmente é mostrado o ângulo de fase para potenciais típicos das faixas catódica, no potencial de corrosão, na faixa de passivação e quando o pite está bem desenvolvido. Nota-se, para os aços 304 e 316 que há um pequeno aumento do ângulo de fase da região catódica até a passivação. Isso significa que o filme melhora suas propriedades em relação à corrosão. Quando surge o pite, por outro lado, há um aumento da frequência característica e um abaixamento do ângulo de fase, resultante da piora do estado da superfície (Figuras 3.17 e 3.18). Observa-se que a fase pite dos aços provocou um deslocamento nas curvas dos ângulos de fase em praticamente toda a faixa de frequência. Por outro lado, para o potencial de passivação em 3,5% de NaCl apresentou valores mais elevados, sugerindo assim a formação de uma superfície resistente à corrosão.

Figura 3.17 - Ângulo de fase para diversos potenciais do aço 11₃₀₄ (PREN 19,288)



Fonte: O autor, 2013.

Figura 3.18 - Ângulo de fase para diversos potenciais do aço 13A (PREN 19,784)



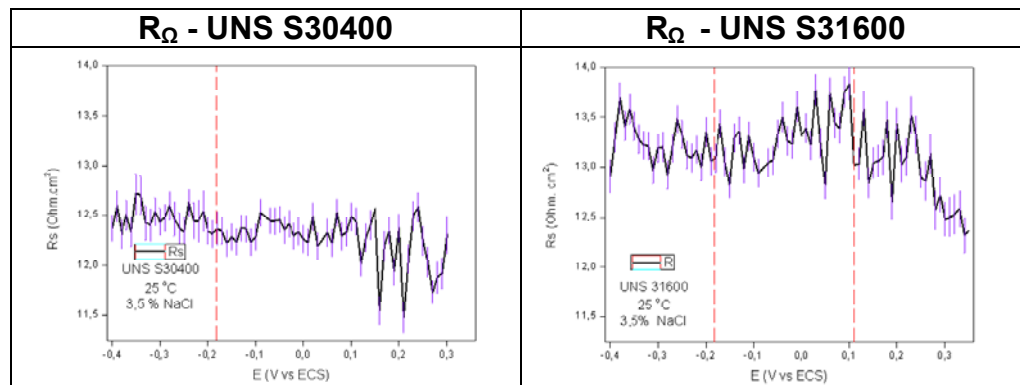
Fonte: O autor, 2013.

A seguir é apresentado o comportamento dos diversos parâmetros associados aos circuitos equivalentes ajustados para os dois aços inoxidáveis. A partir dos diagramas obtidos a diversos potenciais, foi empregado o circuito equivalente usado por Costa et al (2013) para ajustar os circuitos em potencial catódico e anódico. Foram traçados mapas de impedância utilizando como ferramenta o programa EIS-Mapper, a partir desse programa podemos desenvolver figuras em duas e três dimensões do ângulo e do módulo da impedância. De

acordo com a obtenção dos mapas de impedância foi empregado um circuito equivalente usado por Costa et al (2013), com a finalidade de analisar os parâmetros que modificam-se para os diversos potenciais. A análise dos resultados apresentados para cada aço foi feita estudando o comportamento de cada parâmetro separadamente. Nas figuras a seguir existem duas linhas a potenciais fixos que indicam o domínio do trecho catódico (aproximadamente -0,4 a -0,2 V vs. ECS), região passiva (-0,2 a 0,12 V vs. ECS) e aquele onde há pites, acima de 0,12 V vs. ECS. O potencial de corrosão e o potencial de pite foram representados por linhas tracejadas em vermelho, enquanto, as linhas azuis representaram os erros que originam apenas da análise de sensibilidade do modelo de impedância, e não desvios obtidos por réplicas experimentais.

A resistência à passagem de íons através do eletrólito apresentou pequenas variações ao longo de todo o ensaio, pois independe do estado da interface metálica, como pode ser vista na Figura 3.19, sendo da ordem de 12 Ohm.cm².

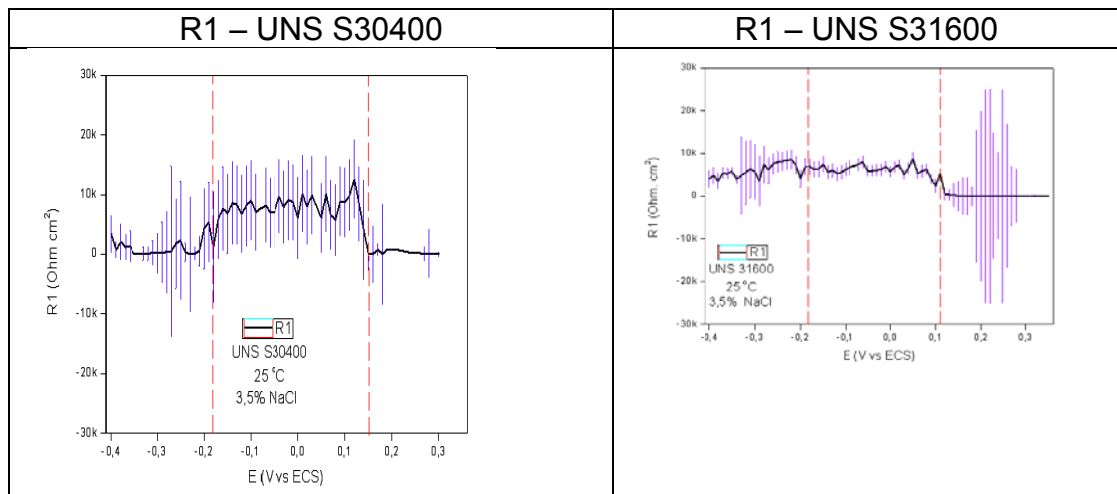
Figura 3.19 - Evolução do parâmetro resistência do eletrólito com o potencial aplicado



Fonte: O autor, 2013.

O comportamento de R1, que expressa a resistência da interface metal-eletrólito é mostrado na Figura 3.20. Para o aço 304(A11₃₀₄), o valor de R1 não mostrou variação significativa até o potencial de corrosão, quando se eleva um pouco. Após este potencial, o valor de R1 aumentou e não oscilou muito até atingir o potencial de pite, quando caiu novamente, comportando-se quase como se estivesse constante. O mesmo comportamento foi observado para o aço UNS S31600 (13 A₃₁₆), porém a oscilação antes do potencial de pite foi menor.

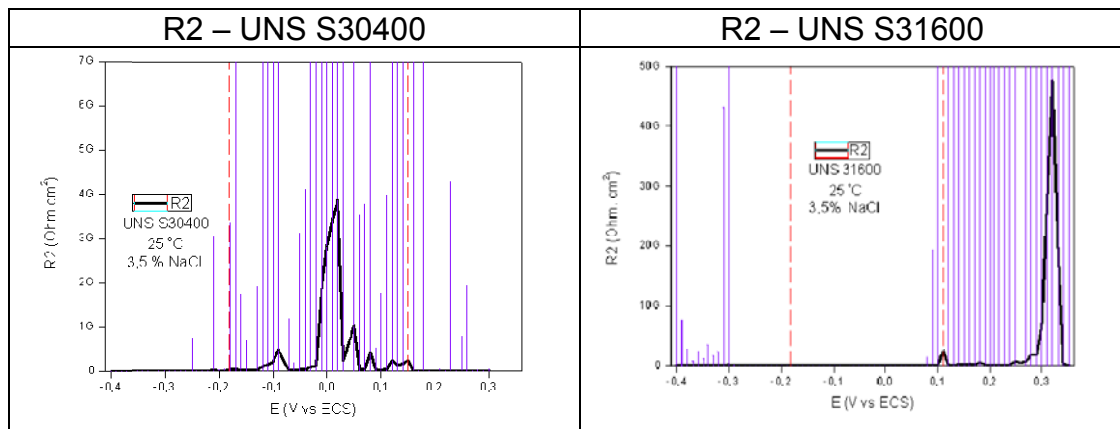
Figura 3.20 - Evolução do parâmetro resistência da interface metal-eletrólito



Fonte: O autor, 2013.

A resistência R_2 descreve a resistência a transferência de cargas elétricas na interface. Assim, quanto mais elevada, significa que, a interface apresenta dificuldade a ceder/receber elétrons, dificultando processo corrosivo que se baseia em etapas de natureza eletroquímica (Figura 3.21). Entretanto, nota-se para o 304 atinge-se valores extremamente altos da ordem de $GOhm$, o que não é razoável para um metal ainda que na condição passiva. Isso mostra uma inadequação do circuito proposto para esta situação.

Figura 3.21 - Evolução do parâmetro resistência à transferência de carga (R_2) com o potencial aplicado



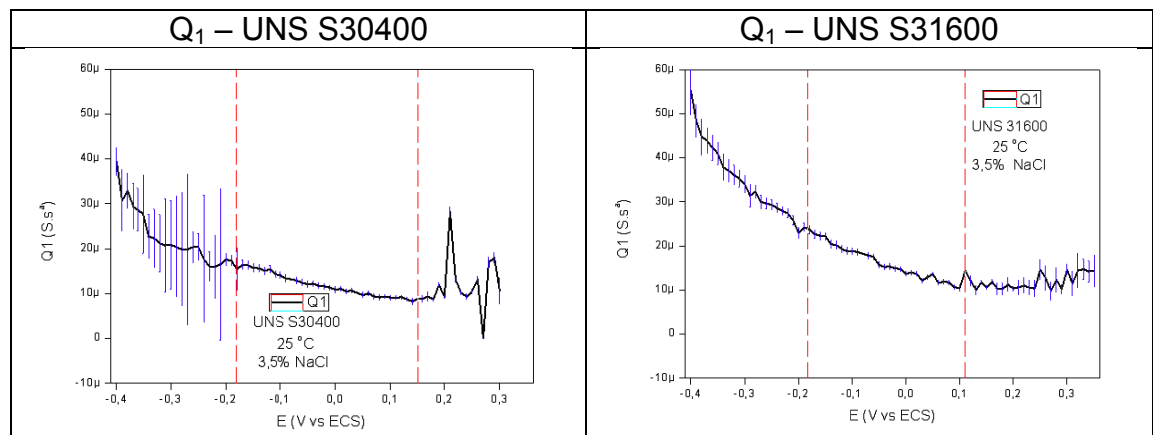
Fonte: O autor, 2013.

O circuito equivalente com elementos de fase constante (CPE) é muito usado na literatura pois modela muito bem os diagramas de impedância eletroquímicos, embora não tenham componentes físicos reais que o representem, tal como é o caso de resistores e capacitores. Assim, no circuito proposto na Figura 2.7 os circuitos CPE são identificados pelo

Q e o expoente α . Embora tenham interpretações físicas não bem estabelecidas, é usual interpretar o Q como uma capacitância diretamente dependente da área ativa da interface, e o expoente como um parâmetro que fornece o comportamento geral. É interessante notar que se o expoente vale -1 o CPE equivale a um indutor, se nulo a uma resistência, e 1 a uma capacitância pura. Em geral o valor é fracionário entre 0,5-1,0 pois a capacitância é considerada distribuída devido a imperfeições da interface metálica.

O comportamento capacitivo do filme passivo é representado pelo parâmetro Q_1 . A grande resistência do aço à corrosão dá-se pela camada passiva. Observa-se na Figura 3.22, que o valor da capacitância se reduz com o aumento do potencial no ramo anódico, apresentando assim pouca oscilação até atingir o potencial de pite. Os valores de Q se reduzem com o potencial até atingir a região de pites. Quanto menor o Q , maior a impedância do filme, o que está coerente com os resultados dos mapas de impedância, nos quais se observam uma melhoria do filme com o potencial anterior ao pite. O aço UNS S30400 apresenta menores valores de capacitância em relação ao aço UNS S31600, porém quando surge o pite surge tende a aumentar mais que o 316. Isto sugere que o 304 é mais sensível a pites que o 316.

Figura 3.22 - Evolução do parâmetro comportamento capacitivo do filme passivo com o potencial aplicado

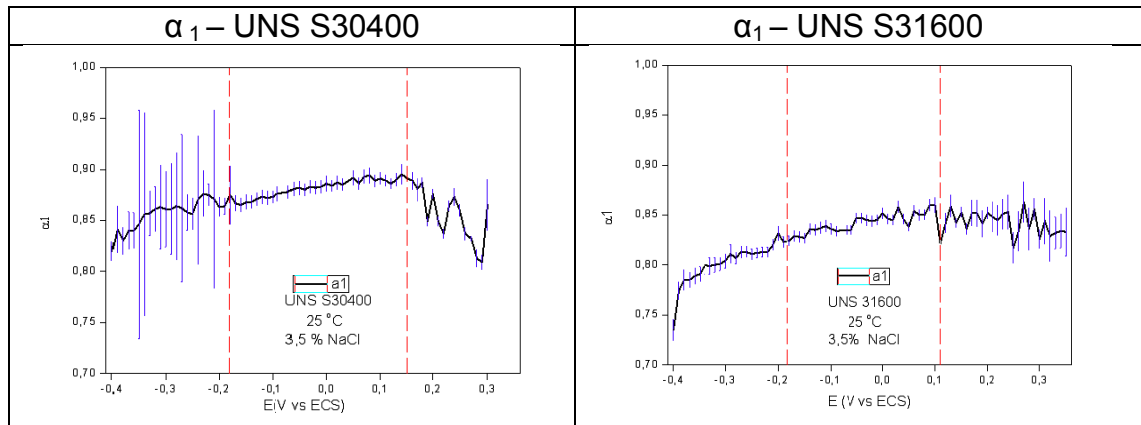


Fonte: O autor, 2013.

Há pouca contradição quanto ao comportamento de Q_1 associado com α_1 , porém, quanto maior a capacitância Q , normalmente maior é o número de falhas presentes no filme passivo. Já para α , quanto maior o seu valor, melhor, pois significa que o circuito está aproximando-se de um comportamento capacitivo (Hirchoma et.al., 2010). Neste aspecto, o

aumento com o potencial até antes de ocorrer os pites é esperado, ainda que o do 304 seja um pouco superior ao expoente do 316 (Figura 3.23).

Figura 3.23 - Evolução do parâmetro dispersão em frequência da capacitância do filme passivo com o potencial aplicado

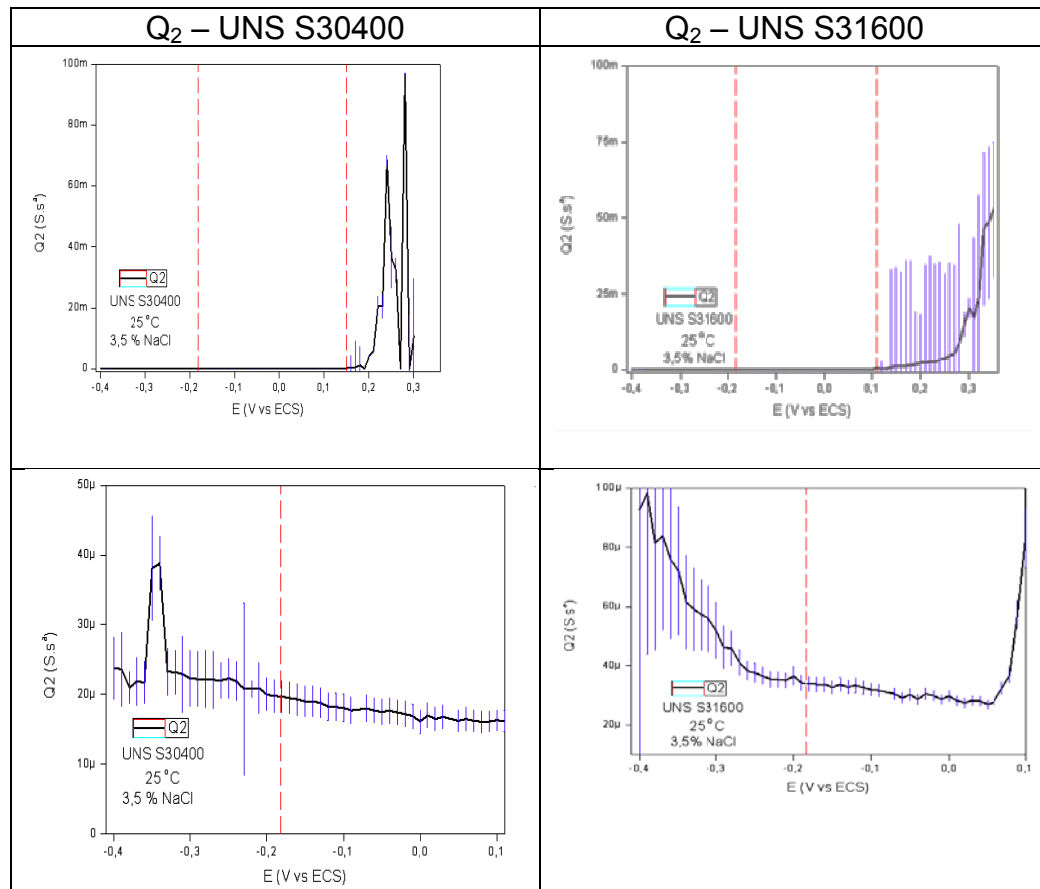


Fonte: O autor, 2013.

A Figura 3.23 mostra que o parâmetro dispersão em frequência da capacitância do filme passivo não apresenta muito oscilação para nenhum dos aços analisados. Ambos têm seus valores aumentados de acordo com o potencial. Ocorrendo o pite, os valores de α_1 começam a oscilar e decrescem um pouco. Já com relação ao aço 304 (11A₃₀₄), o valor de α_1 oscilou em uma faixa de 0,80 a 0,90, enquanto para o aço 316 (13A), a faixa de oscilação foi de 0,72 a 0,85. Isso demonstra que o aço 316 (13A) teve maior dispersão, porém, resultou em médias menores que os do aço 304 (11A₃₀₄).

O parâmetro Q2 relaciona-se com o pites formados (Figura 3.24). Assim, de modo coerente, eles têm valor muito baixo até o potencial de pites. Isso significa que a impedância associada a eles é muito alta, o que concorda com o fato de não haver pites até o se atingir o potencial de pites. Observado mais detalhadamente, percebe-se que para ambos os aços, os valores diminuem até atingir o potencial de pite. Logo após o potencial de pite, os valores de ambos aumentam, mas o aço UNS S30400 passa a oscilar, mas atingindo maiores valores. O aumento do comportamento capacitivo da interface do material sugere aumento dos defeitos nesta camada.

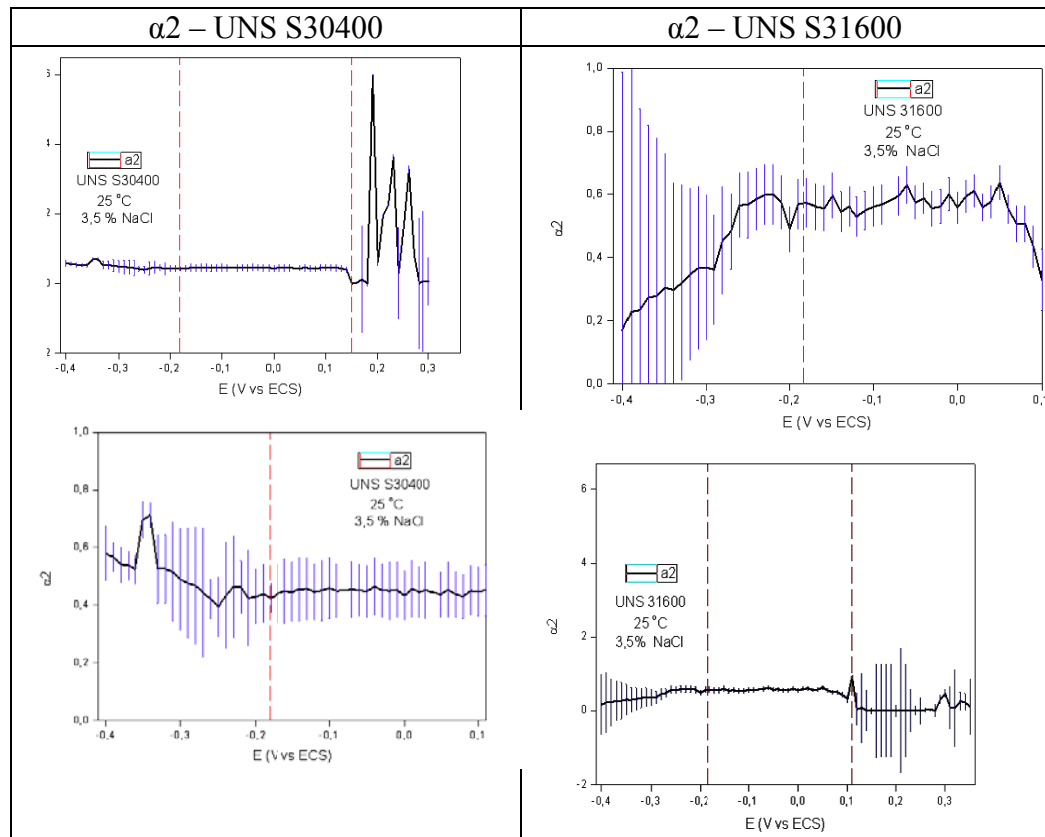
Figura 3.24 - Evolução do parâmetro comportamento capacitivo na interface do metal com o potencial aplicado



Fonte: O autor, 2014.

A dispersão em frequência da capacitância na interface do metal está representada na Figura 3.25. Este parâmetro α_2 não apresenta variações significativas até que o potencial de pite seja alcançado para o aço 304. Pode ser observado a partir das análises, que antes, do potencial de pite, os valores para tais aços eram praticamente constantes, sem nenhuma variação muito significativa e por volta de 0,4-0,5. De acordo com o aço 304 (11A₃₀₄), α_2 permanece em uma faixa de valores que variam de 0,40 a quase 0,80 enquanto que para o aço 316 (13A) oscila mais, mas ainda assim não são valores muito altos. Esses valores indicam que o pite não se comporta como uma capacitância, ou de outro modo, pode ser interpretado como tendo uma frente bastante rugosa, o que é típica da corrosão localizada.

Figura 3.25 - Evolução do parâmetro dispersão em frequência da capacitância na interface do metal com o potencial aplicado



Fonte: O autor, 2014.

Pode-se observar a partir das análises de composição que a resistência à corrosão do aço 316 (13A) é maior um pouco do que no aço 304 (11A₃₀₄), principalmente devido ao acréscimo de aproximadamente 2% de molibdênio nesse tipo de aço, que se revela de modo positivo na evolução de certos parâmetros do circuito CPE adotado.

CONCLUSÕES

No presente trabalho, avaliou-se o processo de corrosão de 13 aços inoxidáveis por meio de curvas de polarização e diagramas de impedância eletroquímica. Adicionalmente, foram empregados mapas de impedância eletroquímica que é uma técnica nova, ainda em desenvolvimento.

Os aços inoxidáveis foram classificados em função do índice PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*) e desta forma o estado microestrutural não foi levado em consideração nas análises. A faixa de valores de PREN estudada foi de 11 a 35 para aços com microestrutura esperada ferrítica, austenítica, lean duplex e superduplex. Foram realizados pelo menos três repetições para cada curva de polarização gerada com taxa de varredura de $1,0 \text{ mV.s}^{-1}$ em meio aquoso contendo 3,5% NaCl a 25 °C.

Todos os aços apresentaram pites identificados por microscopia óptica, com exceção do aço UNS S32750 que possui PREN de 35 e microestrutura superduplex. A dependência do potencial de pite com o PREN não foi monótona, embora haja uma tendência de aumento deste potencial com o PREN. Este aspecto é reforçado pelo fato de os desvios-padrão serem pequenos e estarem quase todos sem interseção com os dos aços com PREN próximos. Isso sugere que a microestrutura tem um papel relevante, não podendo se basear unicamente no PREN para estimar a resistência a pites pelo menos para valores de PREN inferior a 20, que é o índice da maioria dos aços aqui estudados.

Foi possível utilizar o programa EIS-Mapper que gera mapas bi- e tri-dimensionais dos diagramas de impedância para diversos potenciais aplicados. Assim, foram produzidos mapas para impedância de diversos aços inoxidáveis contidos numa tabela de composição química dos aços em meio de 3,5% NaCl à temperatura de 25 °C. Cada mapa utiliza cerca de 80 diagramas de impedância obtidos cada um em potenciais defasados entre si em 10 mV. Esta técnica, ainda em aprimoramento, mostra o comportamento da impedância para toda a faixa de potencial usada na curva de polarização. Os mapas mostraram que as interfaces elevam sua impedância na região de passivação, o que é coerente, e necessário, com o fato observado nas curvas de polarização de haver aumento do potencial aplicado sem elevação da corrente. Entretanto, este resultado não era amplamente conhecido pois, em geral, só se realizam medidas de impedância no potencial de corrosão.

O programa EIS-Mapper mostrou-se bastante interessante para a visualização dos múltiplos diagramas e em ampla faixa de potencial aplicado. Mesmo com a ocorrência do pite, os diagramas puderam ser obtidos e visualizados.

A partir dos mapas, foram selecionados dois aços inoxidáveis, UNS S30400 e UNS S31600 e com eles ajustados os diagramas de impedância por um único circuito equivalente elétrico. A evolução dos parâmetros ajustados foi correlacionada com o potencial aplicado. Empregou-se um circuito equivalente com dois CPEs (circuitos do tipo *Constant Phase Element*) que já havia sido usado com êxito para outros aços inoxidáveis no potencial de corrosão, mas não para faixas tão amplas de potencial. Os parâmetros mostram uma dependência com o tipo de aço e a ocorrência de pites. Quando isso ocorre, os valores dos parâmetros do circuito elétrico equivalente atingem valores muito elevados em relação àqueles existentes na ausência de pites. Isto sugere que um só modelo elétrico não se adequa satisfatoriamente, ou a dispersão existente devido ao pite dificulta a obtenção de um bom ajuste dos modelos até então empregados. De mesmo modo, os desvios usados nos modelos tendem a aumentar após a ocorrência de pites. Sendo assim, pode ser interessante usar circuitos elétricos equivalentes distintos para as diferentes faixas de potencial, mas há a necessidade de se empregar circuitos diferentes face ao processo eletroquímico dominante, isto é, processos catódicos, próximo ao potencial de corrosão, na passivação e na região de pites.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C. M.; CRISTÓBAL, M. J.; LOSADA, R.; NÓVOA, X. R.; PENA, G.; PÉREZ, M. C. Passivation of metal and semiconductors, and properties of thin oxide layer. *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 743-747, 2004.
- ALONSO, F.; HAKIM, N.; SIDHOM, A.; BRAHAM, H.; LEDION, C. J. Influence of thermal aging on the reactivity of duplex stainless steel surfaces. *Metallurgical and Materials Transactions*, v. 31, p. 2015-2024, 2000.
- ALONSO, F.; HAKIM, N.; SIDHOM, A.; BRAHAM, H.; LEDION, C. J. Intergranular corrosion in a martensitic stainless steel detected by electrochemical test. *Corrosion*, v. 55, n. 7, p. 769-78, 1999.
- ALVAREZ, S. M.; BAUTISTA, A.; VELASCO, F. Corrosion behaviour of corrugated lean duplex stainless steels in simulated concrete pore solutions. *Corrosion Science*, v. 53, p. 1748-1755, 2011.
- ALVES, V. A.; REIS, R. Q.; SANTOS, I. C. B.; SOUZA, D. G.; GONÇALVES, T.; PEREIRA, M. A.; ROSSI, A.; SILVA, L. A. In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25 °C and 37 °C. *Corrosion Science*, v. 51, p. 2473-2482., 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *ASTM A 370-11*: standard test methods and definitions for mechanical testing of steel products. Pensilvânia: ASTM, 2011.
- ARAI, H.; TAKEDA, S.; ARATA, Y. Theoretical analysis of susceptibility of ferritic stainless steel to intergranular corrosion caused by welding. *Transactions of Joining and Welding Research Institute*, Osaka University, v. 16, p. 131-137, 1987.
- BABA, H.; KODAMA, T.; KATADA, Y. Role of nitrogen on the corrosion behavior on austenitic stainless steel. *Corrosion Science*, v. 44, n. 10, p. 2393-2407, 2002.
- BASTOS, I. N.; CARVALHO, M. P. M.; FABBRI, R.; NOGUEIRA, R. P. *Visualization of EIS at large potential range - new insights*. Disponível em: arXiv:1310.1629v2 [cond-mat.mtrl-sci] . Acesso em: 29 out. 2013.
- BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpainting corrosion. *Electrochimica Acta*, v. 41, p. 1073-1082, 1996.
- BOTTA, W. J.; BERGER, J. E.; KIMINAMI, C. S.; ROCHE, V.; NOGUEIRA, R. P.; BOLFARINI, C. Corrosion resistance of Fe-based amorphous alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 586, n. 1, p. S105-S110, 2014.
- CAMPBELL, R. D. Ferritic stainless steel welding metallurgy. *Key Engineering Materials*, v. 69/70, p. 167-216, 1992.

- CAVALCANTI, E.; FERRAZ, O.; BUSCHINELLI, A.; PAREDES, R. Estudo de avaliação da resistência à corrosão de revestimentos metalizados por aspersão térmica através do emprego de técnicas eletroquímicas – Parte I. In: CONGRESSO INTERFINISH LATINO AMERICANO – EBRATS, 1997, São Paulo. *Anais do Congresso...* São Paulo: Associação Brasileira de Tratamentos de Superfície, 1997.
- CHARLES, J. Super duplex stainless steel: structure A properties. In: DUPLEX STAINLESS STEEL CONFERENCE, 1991, France. *Proceedings of the conference...* France, 1991. p. 3-48.
- CIHAL, V.; PRAZAK, M. Corrosion and metallographic study of stainless steels using potentiostatic techniques. *Journal of the Iron and Steel Institute*, v. 193, p. 360, 1959.
- CIHAL, V.; DESESTRET, A.; FROMENT, M.; WAGNER, G. H. *Étude de nouveaux test potentiocinétiques de corrosion intergranulaire des aciers inoxydables*. [s.l.]: Center de Recherches de Firminy, 1969. Rapport, n. 958.
- CIHAL, V.; STEFEC, R. On the development of the electrochemical potentiokinetic method. *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 3867-3877, 2001.
- COSTA, E. V.; MESQUITA, T. J.; FERREIRA, A.; NOGUEIRA, R. P.; BASTOS, I. N. Effect of carbon dioxide and temperature on passive film parameters of superduplex stainless steel. *Materials Research*, v. 16, n. 4, p. 929-936, 2013.
- COSTA SILVA, A. L.; MEI, P. R. *Aços e ligas especiais*. 2. ed. São Paulo: Eletrometal, 1988.
- DAROWICKI, K.; KRAKOWIAK, S.; SLEPSKI, P. Evaluation of pitting corrosion by means of dynamic electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, v. 49, n. 17, p. 2909-2918, 2004.
- EDELEANU, C. The potentiostat as a metallographic tool. *Journal of the Iron and Steel Institute*, v. 10, p. 482-488, 1957.
- FREIRE, C. M. A. *Corrosão metálica*. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas 2001. p. 399-488. Apostila da Faculdade de Engenharia Mecânica.
- FOLEY, R. T. Localized corrosion of aluminum alloys – A review. *Electrochimica Acta*, v. 42, n. 5, p. 277-288, 1996.
- GENTIL, V. *Corrosão*. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 354p.
- HARUNA, T.; TOYOTA, R.; SHIBATA, T. The effect of potential on initiation and propagation of stress corrosion cracks for type 304L stainless steel in a chloride solution containing thiosulfate. *Corrosion Science*, v. 39, p. 1873-1882., 1997.
- HIRSCHORNA, B.; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 6218-6227, 2010.

- HSIEH, I. R.; LIOU, H. Y.; PAN, Y. T. Effects of coating time and alloying elements on the microstructure of the Gleeble simulated heat affected zone of 22%Cr duplex stainless steel, *Journal of Materials Engineering and Performance*, n. 10, p. 526-536, 2001.
- JI, J.; TAN, Q.; FAN, D.; SUN, F.; BARBOSA, M. A.; SHEN, J. Fabrication of alternating polycation and albumin multilayer coating onto stainless steel by electrostatic layer-by-layer adsorption. *Colloids and Surfaces B. Biointerfaces*, v. 34, p. 185-190, 2004.
- KELLY, R. G.; BABOIAN, R. *Pitting: Corrosion Test and Standards*. Philadelphia : ASTM, 1995. p. 166-174.
- KOCIJAN, A.; MERL, D.K. ; JENKO, M. The corrosion behavior of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride. *Corrosion Science*, v. 53, n. 2, p. 776-783, 2010.
- LAUFGAND, S. G. *Aceros Inoxidables*. Buenos Aires: Termo Soldex, 2003.
- LEE, J. B.; SMITH, J. F.; GEIGER, A. L.; KAH, D. H. An analytical electron microscope examination of sensitized AISI 430 stainless steel. *Corrosion*, v. 41, v. 2, p. 76-80, 1985.
- LEFFLER, B. Alloy 2205 for marine chemical tankers. *Materials Performance*, v. 4, p. 60-63, 1998.
- LEIVA-GARCIA, R.; MUNOZ-PORTERO, M. J.; GARCIA-ANTÓN, J. Influence of sensitisation on the corrosion behaviour of alloy 926 (UNS N08926) in concentrated aqueous lithium bromide solutions at different temperatures. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 6, p. 442-460, 2011.
- LUO, H.; DONG, C. F.; LI, X. G.; XIAO, K. The electrochemical behavior of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride. *Electrochimica Acta*, v. 64, p. 211-220, 2012.
- MAGRI, M.; ALONSO, N. Métodos eletroquímicos para a avaliação da sensibilização em aços inoxidáveis martensíticos. In: CONGRESSO ABM – CORROSÃO E TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE, 1995, São Paulo. *Anais do Congresso...* São Paulo, 1995. 133p.
- MANSFELD, F. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection. *Electrochimica Acta*, v. 35, p. 1533-1544, 1990.
- MESQUITA, E. L. A.; RUGANI, L. L. *A estampagem dos aços inoxidáveis*. [s.l.]: Acesita, 1997. p. 6-7.
- MESQUITA, T. J.; CHAUVEAU, E.; MANTEL, M.; KINSMAN, N.; NOGUEIRA, R. P. Anomalous corrosion resistance behavior of Mo-containing SS in alkaline media: The role of microstructure. *Materials Chemistry and Physics*, p.602-606, 2011.
- METAL COATINGS BRASIL. Corrosão. Informativo Técnico. Disponível em: www.dacromet.com.br/htm/aplic.asp. Acesso em: jan. 2014.

MURATA, T.; SAKAMOTO, M. *Nitrogen-Alloyed Steels: Fundamental and Applications*. Tokyo: Agne Gijutsu Center, 1997.

MUTHUPANDI, V.; SRINIVASAN, P. B.; SESHADRI, S. K. Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering*, v. 358, p. 9-16, 2003.

PACHECO, L. G. *Analysis of viability of implantation of electrochemical impedance spectroscopy technique for surface treatment process control in the aerospace sector*. 2007. Dissertation (Master of Sciences in Materials Engineering) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2007. 138-142.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. *Aços inoxidáveis austeníticos: Microestrutura e propriedades*. São Paulo: Hemus, 1994.

PETTERSSON, R. F. A. J. Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steel. *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*, p. 1639-1999, 1998.

POTGIETER, J. H. Influence of α phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steels. *British Corrosion Journal*, v. 27, n. 3, p. 219-23, 1992.

POURBAIX, M.; KLIMZACK, M.; MERTERNS, C. L.; MEUNIER, J.; VANLUEGEN, C. H.; MUNCK, L.; LAUREYS, J.; NEELEMANS, L.; WARZEE, M. Potentionkinetic and corrosimetric investigations of the corrosion behavior of alloy steels. *Corrosion Science*, v. 3, p. 239-259, 1963.

REFAEY, S. A. M.; TAHA, F.; EL-MALAK, A. M. Corrosion and inhibition of 316L stainless steel in neutral medium by 2-mercaptobenzimidzole. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 1, p. 80-91, 2006.

SEDRIKS, A. J. *Corrosion of stainless steel*. New Jersey: Princeton, 1996.

SEDRIKS, A. J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. *Corrosion*, v. 42, n. 7, p. 376-89, 1986.

SEDRIKS, A. J. New stainless steels for seawater service. *Corrosion*, v. 45, n. 6, p. 510-18, 1989.

SEPHTON, M.; PISTORIUS, P. C. Strengthening of a cold worked 17% Cr ferritic stainless steel (Type 430) by heat treatment. *The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, p. 185-191, 1997.

SERNA-GIRALDO, C. A. *Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização*. 2006. 197 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, EPUSP São Paulo, 2006.

SILVA, Samuel Deoterionio da. *Efeito do tratamento térmico pós-soldagem no comportamento em corrosão e nas propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex UNS*

S32304. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2010.

SOLOMON, H. D.; DEVINE, T. M. Jr. Duplex stainless steels: a tale of two phases. In: ASM DUPLEX STAINLESS STEELS CONFERENCE, 1982. *Proceedings of the...* ASM Metals Park, 1982. p. 693-756.

SOUTO, R. M.; LAZ, M. M.; REIS, R. L. Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *Biomaterials*, v. 24, p. 4213-4221, 2013.

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

SUGIMOTO, K.; SAWADA, Y. The role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions. *Corrosion Science*, v. 41, n. 6, p. 531-539., 1977.

TAIT, S. W. *An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists*. Racine, Wisconsin : Pair O'Docs, 1994.

TAKESHITA, T. ; HARASE, J.; YADA, H. Effect of $\alpha \rightarrow \gamma$ partial transformation on recrystallization after hot deformation in 17% Cr stainless steel. *Corrosion Science*, v. 27, p. 432-438, 1987.

TAVARES, S. S. M.; NORONHA, R. F. DE; SILVA, M. R. DA; NETO, J. M.; PAIRIS, S. 457 °C embrittlement in a duplex stainless steel UNS S31803. *Materials Research*, v. 4, n. 4, p. 237-240, 2001.

TOMARI, H.; FUJIWARA, K.; SHIMOGORI, T.; FUKUZUZA; KANDA, M. Intergranular stress corrosion cracking of 13%Cr and 18%Cr ferritic stainless steels in high temperature high purity water. *Corrosion*, v. 38, n. 5, p. 283-294, 1982.

TOOR, I. Mott-Schottky analysis of passive films on Si containing stainless steel alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 158, p. 391-395, 2011.

TSENG, C. M.; LIU, Y.; TSAI, W. T. The influence of nitrogen content on corrosion fatigue crack growth behavior of duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 4, p. 190-200, 2003.

VILLAMIL, V. F. R.; ANDRADE, A. H. P.; BARBOSA, C. A.; AGOSTINHO, S. L. M. Estudo da corrosão por pites de novos aços inoxidáveis aplicados em implantes ortopédicos em meio de solução de ringier lactato. In: CONBRASCORR, 22., 2002, Salvador. *Anais do 22º Conbrascorr*. Salvador, 2002.

ZHU, X. V.; LEI, M. K. *Pitting corrosion resistance of high nitrogen f.c.c. phase in plasm source ion nitrided austenitic stainless steel*. China: Dalian Railway Institute, 2000.