

TRABALHO DE FORMATURA



Investigação do Efeito da Fase Sigma do Aço Inoxidável Dúplex UNS S31803 Sobre a Resistência À Corrosão Através De Impedância Eletroquímica.

Nome: Heliton Cosmo Gonçalves **Nº USP:** 2238990

Orientador: Professor Dr. Stephan Wolyneç.

Co-orientadora: Risomá Chaves.

Dez/2000.

HELITON COSMO GONÇALVES

Escola Politécnica da USP

**Investigação do Efeito da Fase Sigma do Aço Inoxidável
Dúplex UNS S31803 Sobre a Resistência À Corrosão Através De
Impedância Eletroquímica.**

Trabalho de Formatura II – PMT-596
Engenharia Metalúrgica

Orientador:

Prof. Dr. Stephan Wolyneec

Professor Titular do Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais
da Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo

São Paulo

2000

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Stephan Wolyneec, pelo incentivo, dedicação, paciência e ajuda que tem me prestado para o desenvolvimento deste trabalho.

À minha co-orientadora, Risomá Chaves, a quem devo muito para que esse trabalho fosse concretizado, pela dedicação e esforço em me ajudar.

À Dr. Isolda., por conceder o uso dos equipamentos do IPEN.

Ao Prof. Ercílio, pela colaboração em interpretar os resultados.

À Prof. Dr. Neusa Alonso Falleiros, pela disposição em ajudar, e pelo uso do Laboratório de Corrosão do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da USP.

Aos amigos e colegas doutorandos, em especial à doutoranda Cláudia Patrícia, pelo auxílio prestado.

Aos amigos Marcelo Mantovani Iasi, Eduardo Puerta M. Silveira, Luis Tadeu Eleno, Alexander Barbosa, Otávio Martins, Ari Mateus, Denise Correa, Gisela A. Marques, Priscilla Gemperle, Marcelo Matsuda.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	2
SUMÁRIO	3
RESUMO	12
1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1. AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX – FASE SIGMA	14
3.2. RESISTÊNCIA À CORROSÃO	17
3.3. TÉCNICA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	19
3.3.1. INTRODUÇÃO	19
3.3.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
3.3.2.1. CIRCUITOS EM CORRENTE ALTERNADA	20
3.3.2.2. RELAÇÃO ENTRE POTENCIAL E CORRENTE	20
3.3.2.3. MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA A MEDIDA DE IMPEDÂNCIA	21
3.3.2.4. ANÁLISE DAS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	22
3.3.2.5. REPRESENTAÇÃO DE NYQUIST	23
3.3.2.6. REPRESENTAÇÃO DE BODE	24
3.3.2.7. OUTROS CIRCUITOS ELÉTRICOS	26
3.3.2.8. INTERPRETAÇÃO FÍSICA DOS ELEMENTOS DOS CIRCUITOS	

E ANÁLISE DE RESULTADOS	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	29
4.2. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS UTILIZANDO A TÉCNICA DE IMPEDÂNCIA	30
5. RESULTADOS	33
5.1. DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE FERRITA	33
5.2. DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DA FASE SIGMA	35
5.3. EXAME METALOGRAFICO	36
5.4. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	41
5.4.1. VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO COM O TEMPO	41
5.4.2. ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA	43
5.4.3. ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	45
6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	48
6.1. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	48
6.1.1. VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO COM O TEMPO	48
6.1.2. ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA	50
6.1.3. ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	52
7. CONCLUSÃO	53
8. SUGESTÕES DE CONTINUIDADE	53
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

LISTA DE SÍMBOLOS

σ : fase sigma.

α Fe: ferrita.

γ Fe: austenita.

L: líquido.

α : ferrita.

γ : austenita.

a: parâmetro de rede.

A: austenita.

F: ferrita.

PRE : Pitting Corrosion Equivalent.

AC: corrente alternada.

E (t): potencial elétrico.

i_{corr} : corrente de corrosão.

A: constante (tensão máxima).

t: tempo.

w: frequência angular, igual a $2\pi f$, medido em radianos.

f : frequência, medida em Hertz (Hz).

I(t): corrente.

B: constante (corrente máxima).

ϕ : defasagem entre a corrente e o potencial, também conhecida como *ângulo de fase*.

Z: impedância.

Z_r: parte real do número complexo Z.

Z_i: parte imaginária do número complexo Z.

CE: contra eletrodo.

ER: eletrodo de referência.

ET: eletrodo de trabalho.

R_p: resistência de polarização.

R_s: resistência da solução (eletrólito).

C_{dc}: capacitância da dupla camada.

R: resistor.

C: capacitor.

L: indutor.

Y: admitância.

$\phi_{\text{máx}}$: máximo ângulo de fase.

R₁: resistor 1.

R₂: resistor 2.

r: raio.

C_θ: Pseudocapacitor.

R_θ: resistor.

C_w: Pseudocapacitor.

R_w: pseudo-resistor.

LT: face perpendicular à direção de laminação.

T: corresponde à face superior.

LC: face lateral.

CP: corpo-de-prova.

op: subscrito que significa face oposta.

E_{corr}: potencial de corrosão.

ECS: eletrodo saturado de calomelano.

E*₁: potencial de corrosão 1.

E*₂: potencial de corrosão 2.

E*₃: potencial de corrosão 3.

i_{pp1}: densidade de corrente 1.

i_{pp2}: densidade de corrente 2.

E_{O/OH}: potencial de corrosão do oxigênio.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1:** Diagrama de fase Fe-Cr-Ni à temperatura de 820°C. Nota-se que a fase sigma (σ) tem o seu domínio de estabilidade para concentrações próximas de 50%Fe, 50%Cr e 5%Ni ^[9]. 15
- Figura 3.2:** Corte do diagrama de fase Fe-Cr-Ni para 70% de ferro^[1]. 16
- Figura 3.3:** Arranjo experimental para as medidas de impedância^[14]. CE: contra eletrodo; ER: eletrodo de referência; ET: eletrodo de trabalho. 21
- Figura 3.4:** Modelo de circuito elétrico mais comumente usado na representação da corrosão eletroquímica interfacial. R_p , C_{dc} , e R_p podem ou não ser dependentes do potencial aplicado. 22
- Figura 3.5:** Representação de Nyquist para o circuito esquematizado da Fig. 3.4. 24
- Figura 3.6:** Representação de Bode para o circuito da Fig. 3.4, a partir da eq. (3.21). 25
- Figura 3.7:** Representação de Bode para o circuito da Fig. 4.3, tendo como base a equação (3.22). 26
- Figura 3.8:** Exemplificação de um circuito elétrico contendo um indutor. 27
- Figura 3.9:** Representação de Nyquist para o circuito da Fig. 3.8. 28
- Figura 4.1:** Ilustração do corpo de prova e suas faces. 29
- Figura 4.2:** Montagem e funcionamento da célula eletroquímica. 31
- Figura 4.3:** Esquema do equipamento utilizado. 31
- Figura 5.1:** Gráfico indicando a diminuição da % de ferrita ao longo do tempo de tratamento e comparando a influência da temperatura no mesmo. 34

- Figura 5.2:** Gráfico indicando o aumento da % de fase sigma ao longo do tempo de tratamento, comparando a influência da temperatura no mesmo. 35
- Figura 5.3:** Microestrutura correspondente ao corpo de prova 01(750°C/7,5h). Ampliação: 500X. Ataque: KOH 10%. A fase sigma é a região escura, enquanto que o fundo claro diz respeito á austenita. 35
- Figura 5.4:** Microestrutura correspondente ao corpo de prova 02 (850°C/5h). Ampliação: 500X. Ataque: KOH 10%. A fase sigma é a região escura, enquanto que o fundo claro diz respeito à austenita. 36
- Figura 5.5:** Microestrutura correspondente ao corpo de prova 03 (850°C/7,5h). Ampliação: 500X. Ataque: KOH 10%. A fase sigma é a região escura, enquanto que o fundo claro diz respeito à austenita. 36
- Figura 5.6:** Microestrutura correspondente ao corpo de prova 04 (850°C/10h). Ampliação: 500X. Ataque: KOH 10%. A fase sigma é a região escura, enquanto que o fundo claro diz respeito á austenita. 37
- Figura 5.7:** Microestrutura correspondente ao corpo de prova 05 (750°C/10h). Ampliação: 500X. Ataque: KOH 10%. A fase sigma é a região escura, enquanto que o fundo claro diz respeito á austenita. 37
- Figura 5.8:** Microestrutura correspondente ao corpo de prova 06 (750°C/5h). Ampliação: 500X. Ataque: KOH 10%. A fase sigma é a região escura, enquanto que o fundo claro diz respeito á austenita. 38
- Figura 5.9:** Microestrutura correspondente ao corpo de prova 07 (apenas solubilizado). Ampliação: 500X. Ataque: KOH 10%. Nesta microestrutura, a região clara é a austenita, enquanto que a região escura é a ferrita. 38
- Figura 5.10:** Microestrutura correspondente ao corpo de prova 07 (apenas solubilizado). Ampliação: 200X. Ataque: KOH 10%. A região clara é a austenita, enquanto que a região escura é a ferrita. 39

- Figura 5.11:** Comparação entre as microestruturas obtidas no centro (a) e na borda (b) das amostras, no caso a mostra 4. Ampliação: 500X. Ataque: KOH 10%. A fase sigma é a região escura, enquanto que o fundo claro representa a austenita. Nota-se que a microestrutura na borda é mais rica em fase sigma. 40
- Figura 5.12:** Curva típica de evolução do potencial de corrosão com o tempo. 41
- Figura 5.13:** Comparação entre o potencial de corrosão em função do tempo para um material solubilizado, e um que sofreu tratamento térmico a 750°C por 5h. 42
- Figura 5.14:** Comparação dos potenciais de corrosão em função do tempo para as amostras 850°/5h e 750°C/5h. 43
- Figura 5.15:** Curva característica da representação de Bode ($|\phi| \times f$), para o corpo-de-prova tratado a 750°C durante 7,5h. 44
- Figura 5.16:** Curva característica da representação de Bode ($|Z| \times f$), para o corpo-de-prova tratado a 750°C durante 7,5h. 45
- Figura 5.17:** Curva característica da representação de Bode ($\phi \times f$), para o corpo-de-prova tratado a 750°C por 7,5h 45
- Figura 5.18:** Representação típica de uma curva de polarização potenciodinâmica, realizada para o corpo-de-prova tratado a 850°C por 5h, em solução NaCl 0,5M. A velocidade de varredura foi de 1mV/s. 46
- Figura 5.19:** Comparação entre as curvas de polarização. A velocidade de varredura foi de 1 mV/s. 47
- Figura 6.1:** Ilustração esquemática da corrosão que ocorre no material, mostrando o efeito do crescimento da película passiva na diminuição da densidade de corrente de corrosão. E^* é o potencial de corrosão; i_{pp} é a densidade de corrente passiva. 49
- Figura 6.2:** Determinação experimental do valor de R_p . 51

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Efeito dos elementos de liga sobre as propriedades dos aços inoxidáveis dúplex.	17
Tabela 3.2: Elementos de circuito elétrico mais usados na impedância eletroquímica.	22
Tabela 3.3: Correlação entre os elementos de um circuito e seu processo físico.	28
Tabela 4.1: Composição química da liga analisada (em %).	29
Tabela 4.2: Tratamentos térmicos efetuados.	30
Tabela 5.1: Porcentagem determinada de ferrita nas seis faces dos corpos-de-prova antes do tratamento térmico. O termo subscripto <i>op</i> significa a face oposta da amostra.	32
Tabela 5.2: Porcentagem de ferrita determinadas nas seis faces dos corpos-de-prova após o tratamento térmico. O termo T_{op} diz respeito à face oposta a T, o mesmo valendo para as faces LC e LT.	33
Tabela 5.3: Fração Volumétrica da Fase Sigma (σ).	34
Tabela 5.4: Valores obtidos dos potenciais e tempos de estabilização.	43
Tabela 5.5: Comparação entre os potenciais de corrosão após estabilização (E_{corr}), e os potenciais obtidos pelas curvas de polarização potenciodinâmica, a partir dos quais há um grande incremento na corrente	48
Tabela 6.1: Valores determinados de R_p .	52

Trabalho de Formatura

Resumo:

Os aços inoxidáveis dúplex, apresentando uma fração volumétrica de cerca de 50% de austenita e 50% de ferrita, possuem simultaneamente elevada resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas. No entanto, devido a transformações de fase, como o surgimento da fase sigma, tais aços ficam susceptíveis à corrosão seletiva. Este trabalho tem como principal finalidade estudar o efeito do tratamento térmico do aço inoxidável dúplex UNS S31803 sobre a formação da fase sigma, medindo-se o potencial de corrosão ao longo do tempo, avaliando-se o comportamento eletroquímico em solução de NaCl 0,5M, através do método de impedância eletroquímica. Realizaram-se, também, ensaios de polarização potenciodinâmica. Os tratamentos térmicos realizados foram de 750°C e 850°C durante os tempos de 5 h, 7,5 h e 10 h para cada temperatura.

Através das medidas dos potenciais ao longo do tempo, verificou-se que há um aumento da resistência à corrosão com o decorrer do tempo de imersão do material na solução, até se atingir um estado de equilíbrio, fato que foi confirmado através dos ensaios de impedância eletroquímica. Tal aspecto é possivelmente devido ao crescimento de uma película passiva na superfície da material.

Num aço que sofreu tratamento térmico forma-se, além da fase sigma, uma nova austenita^[1], que se apresenta empobrecida em cromo e molibdênio. Nos aços contendo fase sigma observou-se um maior potencial de corrosão, que pode aparentemente estar associado com o aparecimento dessas novas fases.

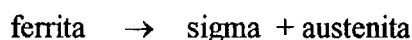
Nos ensaios de polarização potenciodinâmica observou-se um comportamento semelhante àquele obtido nos ensaios de determinação do potencial de pite, isto é, um aumento significativo de densidade de corrente a partir de um certo potencial. No presente caso, este aumento é atribuído à corrosão seletiva da nova austenita.

1. Introdução

Os aços inoxidáveis duplex são ligas de Fe-Cr-Ni que contém uma fração volumétrica com cerca de 50% de ferrita (fase α) e 50% de austenita (fase γ), possuindo simultaneamente melhor resistência à corrosão e melhores propriedades mecânicas em relação aos aços inoxidáveis austeníticos. No entanto, durante a solidificação ou em subseqüentes tratamentos térmicos, ou ainda em processos de deformação plástica, diferentes transformações de fase podem ocorrer, como a precipitação da fase sigma, qui, etc.

A fase sigma é um composto intermetálico duro e frágil, não magnético, rico em Cr e Mo, com uma complexa estrutura tetragonal e, quando presente, provoca um tipo de fragilização^[1].

Brandi e Padilha^[1] e Maehara *et al.*^[2] encontraram durante a precipitação da fase sigma em aço inoxidável dúplex que, com o aumento da quantidade desta, há uma diminuição da quantidade de ferrita, indicando que a fase sigma seja formada a partir da ferrita. O mecanismo proposto para esta formação^[3,4] é a decomposição eutetóide da ferrita de acordo com a reação:



A fase sigma é provavelmente a fase mais indesejável dentre as que podem ocorrer nos aços inoxidáveis duplex, pois compromete tanto as propriedades mecânicas como a resistência à corrosão desses materiais^[3,4]. Cerca de 1% de fase sigma já causa uma diminuição de 50% na resistência ao impacto desses aços e, com 10% da mesma, há uma redução na resistência ao impacto a apenas 5% do valor inicial do material solubilizado^[9]. A gravidade deste problema pode ser verificada, através do fato, por exemplo, de que a permanência por 200 minutos do aço DIN W. Nr. 1.4462 entre as temperaturas de 800° a 850°C é suficiente para a precipitação de 15 a 20% dessa fase^[1].

Com relação à técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, esta consiste em perturbar uma interface eletroquímica em equilíbrio por uma fonte externa de energia, o que implica em reações eletroquímicas com transferência de carga elétrica entre o eletrodo e o condutor iônico. Existe, ainda, o transporte de espécies reagentes entre o interior do eletrólito e a zona de reação devido aos gradientes de potencial químico e elétrico.

A interpretação dos resultados experimentais sob o conceito de impedância elétrica é criticável e passível de introdução de problemas práticos e conceituais. Um desses problemas práticos diz respeito ao ajuste de curvas e da relação deste com elementos característicos dos circuitos, parâmetros do modelo, como capacitância e resistência.

2. Objetivos

Investigação do efeito da fase sigma do aço inoxidável dúplex UNS S31803 sobre a resistência à corrosão através da técnica de impedância eletroquímica.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 – Aços Inoxidáveis Dúplex – Fase Sigma

Os aços ferríticos-austeníticos com microestrutura dúplex apresentam uma combinação desejável de propriedades, entre elas:

- Melhor resistência mecânica em relação aos aços inoxidáveis austeníticos ou ferríticos tradicionais;
- Ductilidade e tenacidade superiores aos aços inoxidáveis martensíticos e endurecíveis por precipitação;
- Excelente resistência à corrosão intergranular, corrosão por pites e corrosão sob tensão^[3].

No entanto, esses aços podem sofrer três tipos de fragilização: 1) fragilidade devido à rede de carbonetos, nas ligas em que há maior presença de carbono; 2) fragilidade causada pela precipitação de α' , conhecida como fragilização a 475°C da ferrita, e 3) fragilidade causada pela precipitação da fase sigma^[5,6].

Em princípio, a origem da fase sigma é a decomposição da ferrita, havendo três principais tipos de reação.

i - precipitação comum: ferrita \rightarrow sigma + ferrita - pouco Cr e Mo;

ii – precipitação descontínua: ferrita \rightarrow sigma + ferrita - empobrecida de Cr e Mo;

iii – eutetóide (lamelar ou divorciado): ferrita \rightarrow sigma + austenita.

Como já se ressaltou, a fase sigma tem uma grande importância em relação à fragilidade do aço inoxidável dúplex.

Deve-se ressaltar que a fase sigma é basicamente um composto intermetálico de Fe-Cr-Mo^[7], possui uma estrutura tetragonal e, de acordo com a norma ASTM 5-0708, possui parâmetro de rede $a = 0,879$ nm e $c = 0,447$ nm.

A precipitação da fase sigma é acelerada por um incremento na quantidade de cromo e molibdênio. No diagrama de fase ternário da Fig 3.1 observam-se os domínios de estabilidade da fase sigma à temperatura de 820°C.

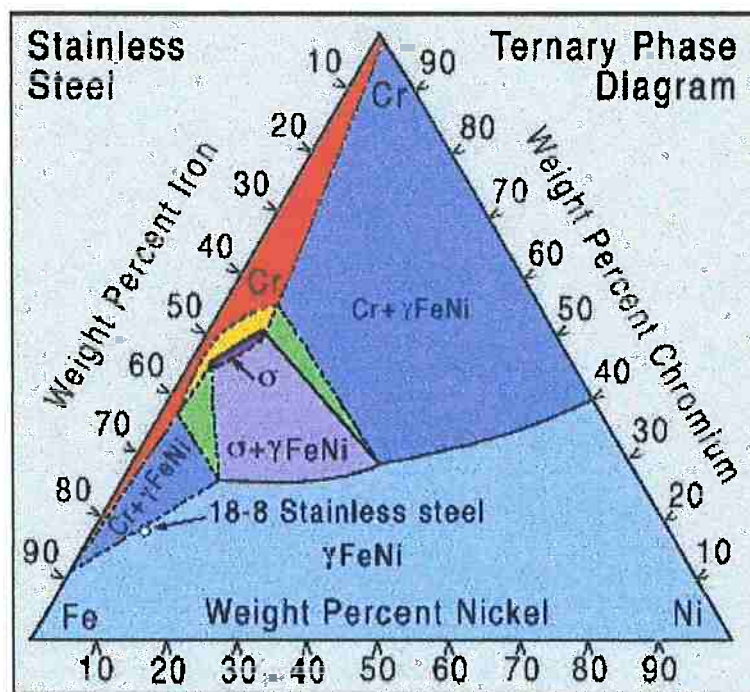


Figura 3.1: Diagrama de fase Fe-Cr-Ni à temperatura de 820°C. Nota-se que a fase sigma (σ) tem o seu domínio de estabilidade para concentrações próximas de 50%Fe, 50%Cr e 5%Ni^[9].

A presença de estrutura bifásica nos aços inoxidáveis é determinada principalmente pelos teores de ferro, cromo e níquel do material. A Fig 3.2 mostra que em ligas contendo 70% de Fe pode-se obter uma microestrutura ferrítico-austenítica para teores de cromo entre 22% e 28 % e de níquel entre 2 % e 8 %.

É razoável supor que a fase sigma se forme a partir da ferrita e não da austenita, para o aço dúplex, já que a ferrita tem composição mais próxima de sigma (rica em Cr e Mo e pobre em Ni) e a difusão na ferrita é muito mais rápida do que na austenita^[1]. A nucleação da fase sigma se dá principalmente nas interfaces ferrita-austenita, com um crescimento para a região ferrítica.

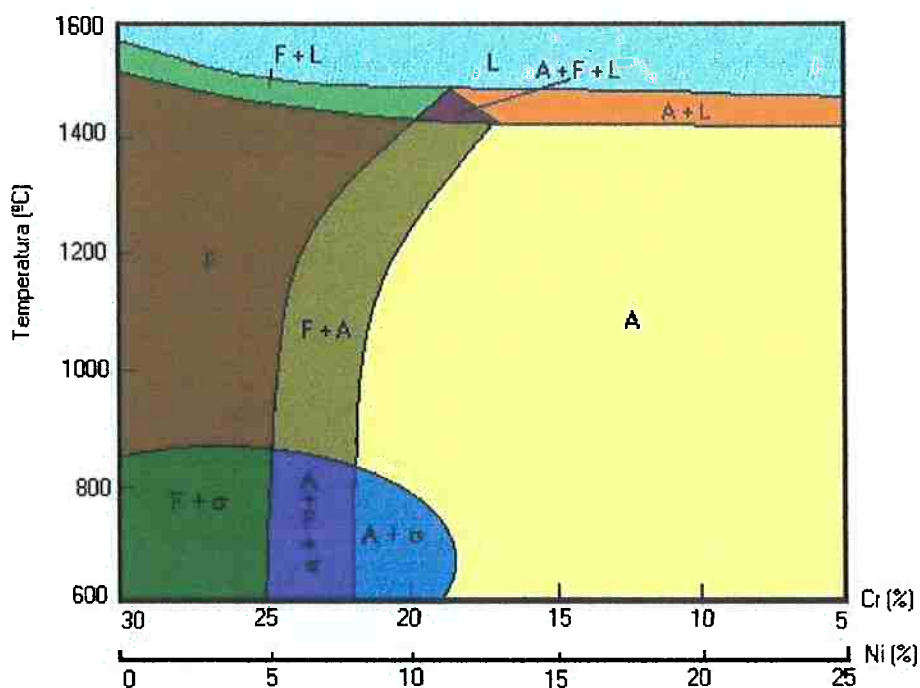


Figura 3.2: Corte do diagrama de fase Fe-Cr-Ni para 70% de ferro^[1].

Em termos de microestrutura, as reações i e iii levam à formação de sigma com uma morfologia maciça, ao passo que para as reações ii e iii (lamelar), a morfologia de sigma é lamelar. Segundo o estudo de Barboza e colaboradores^[10], que utilizaram um aço dúplex com composição 0,12%C – 31%Cr – 9%Ni, a morfologia maciça de sigma predomina em temperaturas mais altas, como 900°C, e a lamelar em temperaturas menores, como 700°C.

Além disso, a precipitação da fase sigma ocorre em tempos mais curtos e em temperaturas mais altas.^[11]

Para a obtenção de propriedades específicas, uma série de elementos de liga pode ser adicionada à composição. A Tabela 3.1 mostra essa relação^[12].

Além dos elementos mencionados na Tabela 3.1, estão sempre presentes residuais de enxofre, fósforo, oxigênio e boro. Os elementos de liga C, Ni, N, Mn, Co, Cu, e Al concentram-se na austenita, enquanto que os elementos P, Cr, Si, Mo, W, Nb, e Ti concentram-se na ferrita.

De um modo geral, cada grupo de materiais caracteriza-se por uma determinada combinação de propriedades, que por sua vez satisfaz as exigências de determinadas aplicações.

Tabela 3.1: Efeito dos elementos de liga sobre as propriedades dos aços inoxidáveis dúplex.

Elemento de Liga	Propriedade
0,01 – 0,5 % C	Propicia resistência mecânica e ao desgaste
0,1 – 0,35 % N	Propicia resistência mecânica e à corrosão por pite
0,5 – 5 % Si	Propicia resistência à corrosão, ao calor e ao desgaste
0,5 – 5 % Mn	Propicia resistência à corrosão e ao desgaste abrasivo
0,2 – 5 % Mo	Propicia resistência à corrosão por pites, generalizada e em frestas
Até 12% Co	Propicia soldabilidade e resistência ao desgaste
Até 1,5% Nb	Propicia resistência à corrosão e ao desgaste
Até 4 % Cu	Propicia resistência à corrosão e favorece endurecimento por precipitação
Até 1,2 % W	Propicia resistência à corrosão
Até 0,5 % Ti	Propicia endurecimento por precipitação
Até 0,1 % Al	Propicia endurecimento por precipitação

3.2 – Resistência à corrosão

Os aços inoxidáveis dúplex apresentam elevada quantidade de elementos de liga, como por exemplo cromo, níquel e molibdênio, os quais, conforme mencionado, propiciam

melhores resistências à corrosão uniforme e generalizada. Na prática, esses aços geralmente são usados em meios em que são exigidas apreciáveis resistências à corrosão por pite e generalizada.

A corrosão intergranular é causada por fases que precipitam nos contornos de grão, como o $M_{23}C_6$, e empobrecem a região adjacente ao contorno em elementos responsáveis pela resistência à corrosão do aço e é o caso do cromo e do molibdênio. Este tipo de corrosão é particularmente freqüente nos aços inoxidáveis austeníticos, pois a baixa difusividade na estrutura CFC dificulta a eliminação dos gradientes de concentração causados pela precipitação^[21]. Nos aços dúplex, a precipitação de $M_{23}C_6$ ocorre principalmente nas interfaces austenita/ferrita, no entanto a alta difusividade na ferrita possibilita uma rápida eliminação dos gradientes de concentração responsáveis pela corrosão intergranular, tornando os aços dúplex menos susceptíveis à corrosão intergranular do que os aços austeníticos.

A resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis é conferida principalmente pelos elementos cromo, molibdênio, e nitrogênio. No final da década de 60 foi proposta a seguinte fórmula para relacionar a resistência à corrosão por pite (PRE = Pitting Corrosion Equivalent) com a concentração desses três elementos:

$$PRE = \%Cr + 3,3 \%Mo + (16 \text{ a } 30) \%N \quad (3.1)$$

O coeficiente 30 do nitrogênio é válido para os aços austeníticos, enquanto que para os aços dúplex esse coeficiente vale 16. O cromo e o molibdênio são ferritizantes e concentram-se principalmente na ferrita e o nitrogênio na austenita. Nas etapas iniciais de desenvolvimento, os aços dúplex continham baixos teores de nitrogênio e eram bastante susceptíveis à corrosão por pite. Os aços dúplex modernos contêm percentuais mais altos de nitrogênio (0,2 a 0,32 %), que propiciam à austenita uma resistência à corrosão por pite comparável à da ferrita.

Para um aumento exagerado de nitrogênio eleva-se a quantidade de austenita até um valor além do valor adequado para a resistência mecânica. Para aplicações de longa duração em meios ricos em íons cloreto, tais como a água do mar, considera-se atualmente $PRE > 40$ como satisfatório. Estas ligas, com $PRE > 40$, são consideradas superdúplex. Finalmente, deve-se acrescentar que os aços inoxidáveis dúplex são praticamente imunes à corrosão sob tensão, quando comparados com os aços inoxidáveis austeníticos.

3.3 – Técnica de Impedância Eletroquímica

3.3.1 – Introdução

A impedância eletroquímica, ou espectroscopia de impedância eletroquímica é um método utilizado para a determinação do grau de corrosão dos metais, capaz de medir a taxa de reações instantâneas interfaciais.

O conhecimento dos mecanismos de corrosão é importante para verificar a validade do uso do método eletroquímico utilizado. Como a corrosão é um fenômeno eletroquímico, o metal se dissolve através da transferência de cargas na interface eletroquímica, que ocorre no fim de uma sucessão de fenômenos elementares, a saber: (1) transporte de espécies reativas no *bulk* da solução; (2) adsorção das espécies reativas no eletrodo; e (3) reações interfaciais químicas ou eletroquímicas^[13].

Algumas das vantagens da técnica de impedância eletroquímica AC (corrente alternada) são: uso de pequenos sinais que não perturbam as propriedades do eletrodo; possibilidade de investigar relaxações numa ampla faixa de frequências (entre 0,1 mHz até 1MHz); viabilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade; comprovação dos dados através das transformações de *Kramers-Kronig*; a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

Nota-se, neste método, que a análise dos dados de impedância diz respeito apenas aos valores de resistência de polarização, sendo que os valores dos declives de *Tafel*, que devem ser conhecidos em função do tempo, do eletrodo, e dos parâmetros do eletrólito (para se calcular a densidade de corrente de corrosão, i_{corr}), só podem ser obtidos por um outro método independente. Outra “desvantagem” deste método está na tendência de muitos pesquisadores em analisar seus dados em termos de simples circuitos elétricos equivalentes e, conseqüentemente, de ignorar o poder da técnica de impedância eletroquímica para dedução de mecanismo e informações cinéticas de processos que ocorrem numa interface de corrosão.

Infelizmente não há um caminho fácil para desenvolver a habilidade necessária a fim de se interpretar os dados de impedância. Desta forma, é essencial seguir os desenvolvimentos matemáticos apresentados a seguir. É importante salientar que este é um trabalho exploratório para o uso da técnica de impedância eletroquímica neste tipo de aço.

3.3.2 – Fundamentos Teóricos

3.3.2.1 – Circuitos em Corrente Alternada

Num circuito em corrente alternada, o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t conforme a expressão^[14]:

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (3.2)$$

onde A é uma constante (tensão máxima); $\omega = 2\pi f$, medido em radianos, e f a frequência com que a corrente oscila, medida em Hertz (Hz).

A corrente $I(t)$ referente a esta oscilação é dada por:

$$I(t) = B \sin(\omega t + \phi) \quad (3.3)$$

onde B é uma constante (corrente máxima) e ϕ é a defasagem entre a corrente e o potencial, também conhecida como *ângulo de fase*.

3.3.2.2 – Relação Entre Potencial e Corrente:

A relação entre o potencial e a corrente, num circuito em corrente alternada, pode ser expressa da seguinte forma^[14]:

$$E(t) = Z I(t) \quad (3.4)$$

onde Z é conhecida como *impedância*. Do ponto de vista teórico, a impedância é um dos valores mais importantes que pode ser determinado na ciência eletroquímica e de corrosão.

Como a impedância é um número complexo, ela é comumente escrita na forma:

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (3.5)$$

onde $j = -1^{1/2}$ e Z_r e Z_i são, respectivamente, a parte real e a parte imaginária do número complexo Z , cujo módulo $|Z|$ é dado por:

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_i^2 \quad (3.6)$$

Usando a identidade matemática

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \sin \phi \quad (3.7)$$

ainda é possível exprimir a impedância por meio da relação:

$$Z = |Z| \exp(j\phi) \quad (3.8)$$

Das equações 3.2, 3.3 e 3.4 ainda é possível verificar que:

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_i^2 = \left(\frac{A}{B}\right)^2 \quad (3.9)$$

$$Z_r = |Z| \cos \phi \quad (3.10)$$

$$Z_i = |Z| \sin \phi \quad (3.11)$$

$$\phi = \arctg\left(\frac{Z_i}{Z_r}\right) \quad (3.12)$$

3.3.2.3 – Montagem Experimental Para a Medida da Impedância

Para realizar as medidas de impedância AC nos sistemas eletroquímicos utiliza-se o arranjo experimental ilustrado na Fig 3.3.

Nesta montagem, o potenciostato é o responsável pela aplicação de corrente alternada à célula eletroquímica, e cuja frequência é programada pelo microcomputador. A resposta do eletrodo é recebida através de um *detector de resposta em frequência*, que encaminha os dados ao microcomputador, que fará o processamento dos mesmos.

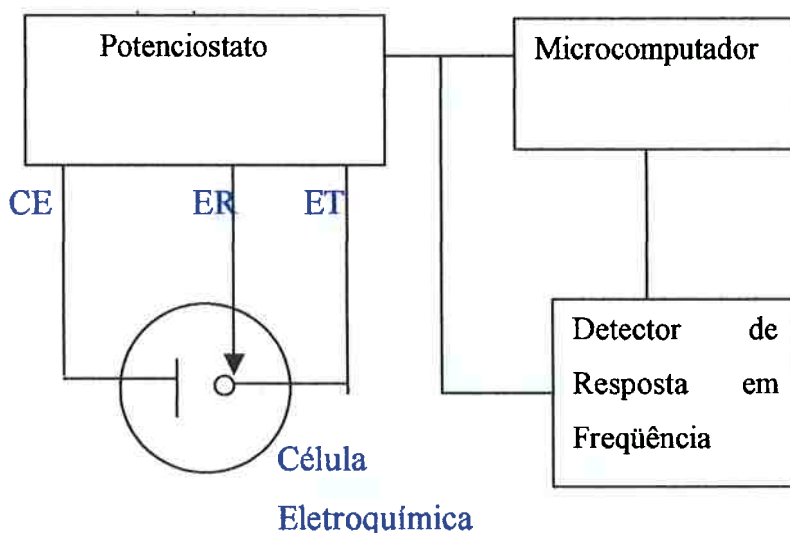


Figura 3.3: Arranjo experimental para as medidas de impedância^[14]. CE: contra eletrodo; ER: eletrodo de referência; ET: eletrodo de trabalho.

3.3.2.4 – Análise das Medidas de Impedância Eletroquímica

O método de impedância eletroquímica é uma aproximação direta da análise de circuitos elétricos e da obtenção dos valores correspondentes aos parâmetros desses circuitos. Para facilitar o entendimento dessas idéias, será feita a análise de um circuito simples, apresentado na Fig. 3.4, com o intuito de se associar um modelo elétrico para o estudo da interface de corrosão^[15].

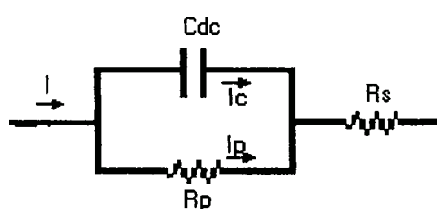





Figura 3.4: Modelo de circuito elétrico mais comumente usado na representação da corrosão eletroquímica interfacial. R_p , C_{dc} , e R_s podem ou não ser dependentes do potencial aplicado.

Na Fig. 3.4 estão representados os três parâmetros do circuito. R_p : resistência de polarização; R_s : resistência da solução (eletrólito); e C_{dc} : capacitância da dupla camada.

Com o auxílio da Tabela 3.2, que mostra os valores de impedância para os principais componentes elétricos (resistor, capacitor e indutor), é possível calcular a impedância referente ao circuito ilustrado na Fig 3.4.

Tabela 3.2: Elementos de circuito elétrico mais usados na impedância eletroquímica.

Componente do circuito	Impedância
Resistor (R) 	$Z = R$
Capacitor (C) 	$Z = -1/j\omega C$
Indutor (L) 	$Z = j\omega L$

Desta forma, a impedância referente ao circuito da Fig. 3.4 é descrita pela expressão abaixo^[15]:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{(1 + \omega^2 R_p^2 C_{dc}^2)} - \frac{j\omega C R_p^2}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dc}^2} \quad (3.13)$$

Para melhor entender a análise dos resultados obtidos pela técnica de impedância eletroquímica, utiliza-se representações gráficas. Este trabalho se restringirá a apresentar as principais representações, nas quais os resultados experimentais foram baseados.

3.3.2.5 – Representação de Nyquist

Nesta representação os dados de impedância obtidos experimentalmente, para o exemplo da Fig. 3.4 são plotados num gráfico que relaciona Z_{Re} e Z_{im} .

A análise da equação (3.13) pode ser melhor desenvolvida considerando-se a admitância Y que é o inverso da impedância^[15]:

$$\frac{1}{Z} = Y = Y_{Re} + jY_{im} \quad (3.14)$$

Os valores de Y_{Re} e Y_{im} podem ser obtidos a partir da equação (3.13), e valem:

$$Y_{Re} = \frac{R_s + R_p + (\omega C R_s R_p)^2}{(R_s + R_p)^2 + (\omega C R_s R_p)^2} \quad (3.15)$$

$$Y_{im} = \frac{\omega C R_p^2}{(R_s + R_p)^2 + (\omega C R_s R_p)^2} \quad (3.16)$$

A parte real Z_{Re} e a parte imaginária Z_{im} da impedância Z pode ser calculada como uma função de frequência de acordo com as expressões abaixo:

$$Z_{Re} = \frac{Y_{Re}}{Y_{Re}^2 + Y_{im}^2} \quad \text{e} \quad Z_{im} = \frac{Y_{im}}{Y_{Re}^2 + Y_{im}^2} \quad (3.17)$$

Eliminando-se w tem-se:

$$\left[Z_{Re} - \left(R_s + \frac{1}{2} R_p \right) \right]^2 + Z_{Im}^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (3.18)$$

Esta, por sua vez, é a equação de um círculo de raio $\frac{1}{2} R_p$, e cujo centro está no eixo Z_{Re} em $Z_{Re}^0 = R_s + 1/2 R_p$, como mostrado na Fig. 3.5.

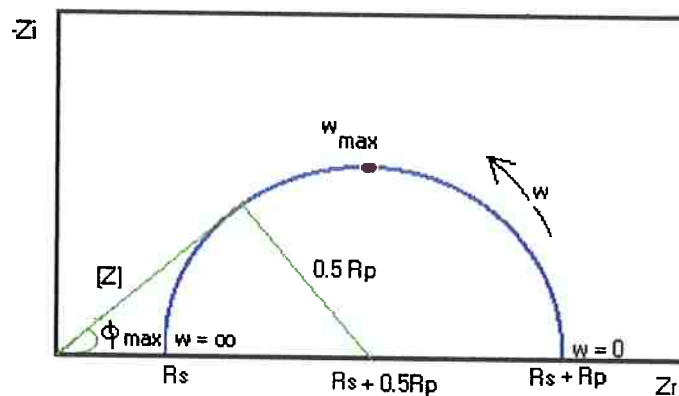


Figura 3.5: Representação de Nyquist para o circuito esquematizado da Fig. 3.4.

Observa-se que é possível obter os valores de R_p , R_s e C_{dc} , sabendo-se que ^[14]:

$$w_{max} = \frac{1}{C_{dc} R_p} \quad (3.19)$$

$$e \quad R_p = 2|Z| \operatorname{tg} \phi_{max} \quad , \quad (3.20)$$

embora este não seja um método tão preciso.

3.3.2.6 – Representações de Bode

Estas representações são indicadas pelos gráficos de $\log |Z|$ versus $\log \omega$ e de $-\phi$ (ângulo de fase) versus $\log \omega$, cujos resultados estão mostrados nas Fig. 3.6 e 3.7, respectivamente.

Sabendo-se que:

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2} \quad (3.21)$$

obtém-se o diagrama mostrado na Fig. 3.6, lembrando-se que Z_r e Z_i são dados pelas equações (3.21) e (3.22), respectivamente.

É possível determinar os valores de R_s e R_p , através da extrapolação dos patamares horizontais obtidos pela Fig. 3.6.

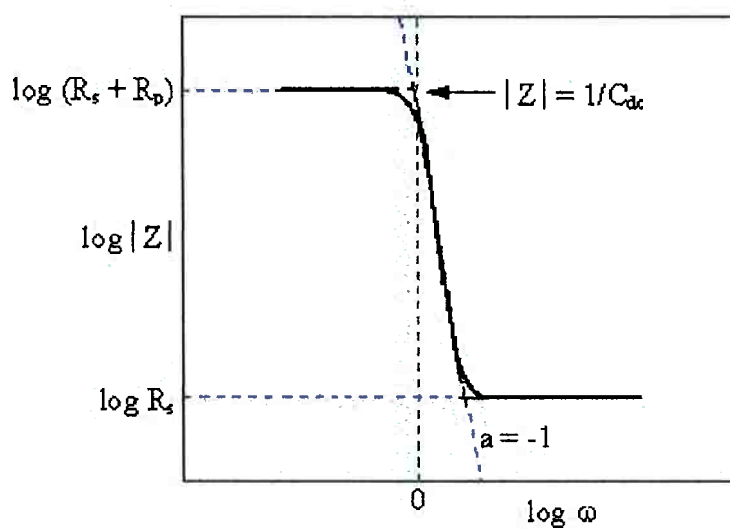


Figura 3.6: Representação de Bode para o circuito da Fig. 3.4, a partir da equação (3.21).

Outra maneira de se fazer a representação de Bode diz respeito ao gráfico de ϕ versus $\log \omega$. Através das equações (3.12), (3.21) e (3.22) obtém-se a seguinte equação^[14]:

$$\phi = \text{arctg} \left[\frac{-\omega C_{dc} R_p^2}{R_s + R_p + R_s (\omega C_{dc} R_p)^2} \right] \quad (3.22)$$

Através dessa última equação faz-se a representação de Bode da Fig. 3.8. Observa-se, nesta figura, que $\phi_{\text{máx}}$ é o máximo ângulo de fase, sendo $\omega^{\phi_{\text{máx}}}$ o corresponde valor de ω . Ainda nesta figura nota-se que para $\phi = 45^\circ$ corresponde aos valores de ω_1 e ω_2 , que por sua vez são determinados pela equação (3.23):

$$\omega_{1,2} = \frac{1}{2R_s C_{dc}} \pm \frac{1}{2R_s R_p C_{dc}} \sqrt{R_p^2 - 4R_s R_p - 4R_s^2} \quad (3.23)$$

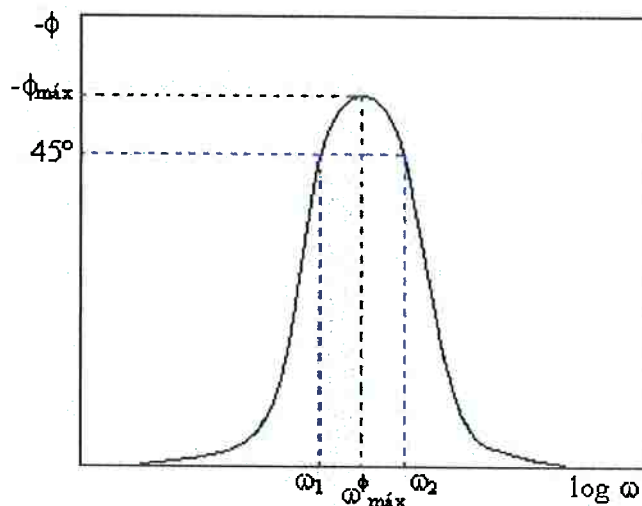


Figura 3.7: Representação de Bode para o circuito da Fig. 4.3, tendo como base a equação 3.22.

3.3.2.7 – Outros Circuitos Elétricos

O circuito da Fig. 3.4 é um dos mais simples para representar um sistema eletroquímico, sendo que na prática há outras configurações de circuitos que envolvem, além de resistores e capacitores, também os indutores. Além disso, as diversas possibilidades de combinações desses elementos citados levam a uma complexidade no estudo de tais sistemas eletroquímicos. Também a título de exemplificação, será analisado a seguir outro tipo de circuito elétrico, agora com indutor, cujo esquema é mostrado na Fig. 3.8.

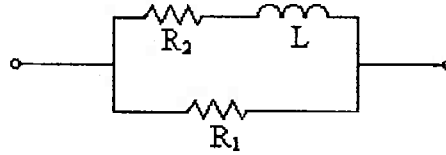


Figura 3.8: Exemplificação de um circuito elétrico contendo um indutor.

A impedância correspondente a este circuito é dada pela equação (3.24)^[14]:

$$Z = \frac{R_1 R_2 (R_1 + R_2) + R_1 (\omega L)^2}{(R_1 + R_2)^2 + (\omega L)^2} - j\omega \frac{L R_1^2}{(R_1 + R_2)^2 + (\omega L)^2} \quad (3.24)$$

Analisando-se a equação (3.24) tem-se que:

- Para $\omega \rightarrow \infty$: $Z_r = R_1$ e $Z_i = 0$;
- Para $\omega = 0$: $Z_r = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$ e $Z_i = 0$.

Tais valores são explicados devido ao comportamento do indutor: em baixas frequências ele se comporta como um curto, de modo que a impedância equivalente seja composta apenas pelos resistores; já para elevadas frequências o mesmo se comporta como um aberto^[16], assim o ramo referente a este indutor é desprezável, sendo a impedância equivalente devida apenas ao resistor R_1 .

Pela representação de Nyquist, ilustrada na Fig. 3.10, que a equação (3.24) é um semicírculo, de raio $r = \frac{1}{2} \left(R_1 - \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)$ e centro no eixo real em $\frac{R_1^2 + 2R_1 R_2}{2(R_1 + R_2)}$.

Também é possível demonstrar ainda que^[14]:

$$\omega_{\min} = \frac{R_1 + R_2}{L} \quad (3.25)$$

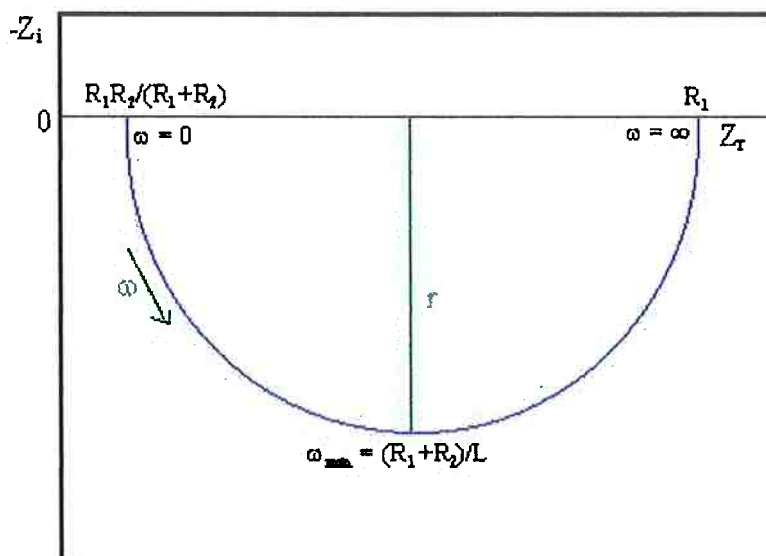


Figura 3.9: Representação de Nyquist para o circuito da Fig. 3.8.

3.3.2.8 – Interpretação Física dos Elementos dos Circuitos e Análise de Resultados

Existe uma correlação entre os elementos de um certo circuito e o processo físico envolvido. A Tabela 3.3^[17] indica essa correlação.

Tabela 3.3: Correlação entre os elementos de um circuito e seu processo físico.

Processo Físico	Elemento de Circuito
Transferência de carga	Resistores R_s e R_p
Dupla camada elétrica	Capacitor C_{dc}
Camadas superficiais dielétricas	Capacitor C
Adsorção	Pseudocapacitor C_θ e Resistor R_θ
Transporte de massa	Pseudocapacitor C_w e pseudo-resistor R_w

Na prática um determinado processo de corrosão envolve vários mecanismos físicos corrosivos que, por sua vez, podem ser representados por diferentes elementos de circuito os quais podem adquirir diferentes configurações.

4. Materiais e Métodos:

No presente trabalho foi investigado o aço inoxidável dúplex UNS 531803 DIN N, o qual sofreu previamente uma operação de laminação. A composição química desse aço está dada na Tabela 4.1 a seguir:

Tabela 4.1: Composição química da liga analisada (em %).

Elemento	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Mn	Si	C	P	S	V	W	Co	Nb	Ti	Al
Composição	22,17	5,82	3,13	0,183	0,18	1,65	0,19	0,026	0,028	0,004	0,05	0,05	0,15	0,015	0,006	0,003

4.1 – Preparação dos Corpos de Prova

Desse material foram tirados sete corpos de prova, numerados de 1 a 7. Todos eles foram submetidos a um tratamento de solubilização em que permaneceram por 30 minutos à temperatura de 1050^oC, em atmosfera inerte de argônio, e resfriados em água. Mediu-se então a porcentagem de ferrita, mostrada na Tabela 5.1, através do ferristocópio marca Fischer. As medidas foram feitas nas seis faces da amostra, que por sua vez corresponde a aproximadamente um cubo de 1 cm² de área, conforme ilustra a Fig. 4.1. A face LT é perpendicular à direção de laminação, enquanto que a face T corresponde à face superior e a LC à face lateral.

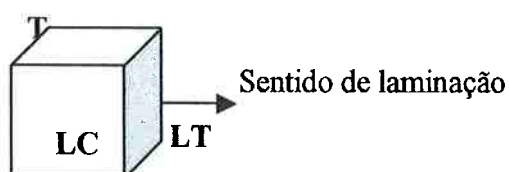


Figura 4.1: Ilustração do corpo de prova e suas faces.

A seguir cada corpo de prova foi submetido a um determinado tratamento térmico, em atmosfera inerte de argônio, conforme mostra a Tabela 4.2. Apenas a amostra nº 07 não sofreu esse tratamento, permanecendo apenas solubilizada.

Tabela 4.2: Tratamentos térmicos efetuados.

Corpo de Prova	CP 01	CP 02	CP 03	CP 04	CP 05	CP 06	CP 07
Temperatura(°C)	750	850	850	850	750	750	----
Tempo(h)	7,5	5	7,5	10	5	10	----

Após os tratamentos acima, cujo principal propósito era a precipitação da fase sigma, as amostras foram resfriadas em água.

Após o tratamento térmico, as amostras foram lixadas desde a lixa 180 até a 600 e em seguida polidas através das politrizes de 6 μm , 3 μm e 1 μm , medindo-se novamente a porcentagem de ferrita, conforme ilustra a Tabela 5.2. Após ataque eletrolítico com ácido nítrico a 40 % tais amostras foram examinadas no microscópio óptico, de onde se verificou que a face LC possui uma microestrutura mais homogênea e lamelar ao longo do corpo de prova. Com isso, escolheu-se essa face para continuar os estudos da corrosão.

Realizou-se, a seguir, a passivação dos corpos de prova, utilizando uma solução de HNO_3 a 20% durante 1 hora à temperatura de $35 \pm 5^\circ\text{C}$. Em seguida fez-se o embutimento a quente em baquelita dos corpos de prova, deixando exposta a face LC.

Fez-se, então, um ataque eletrolítico a fim de se revelar a fase sigma. Esse ataque foi feito com uma solução 10g de KOH e 90ml de água destilada. Determinou-se, para cada amostra, a fração volumétrica de fase sigma, através de metalografia quantitativa, de acordo com a norma ASTM E 562^[5], e com o auxílio do microscópio analisador de imagens *Quantimet*.

4.2 – Ensaio Eletroquímicos

Utilizou-se uma solução de NaCl 0,5M e os ensaios foram realizados à temperatura aproximada de 24°C , num sistema naturalmente aerado. Antes de iniciar os experimentos de impedância, determinou-se o tempo de estabilização do potencial de corrosão para cada amostra, com o auxílio de um potenciostato modelo m283 versão 103 da EG&G Instruments.

Realizaram-se também, com este equipamento, curvas de polarização potenciodinâmica, em solução NaCl 0,5 M, naturalmente aerada.

Finalmente foram feitos os ensaios de impedância eletroquímica, utilizando-se o mesmo potenciostato e o Frequency Response Detector para impedância, modelo 1025 do mesmo fabricante. Os ensaios foram feitos após seis horas de estabilização e após estabilização completa do potencial. As Fig. 4.2 e 4.3 mostram, respectivamente, a montagem da célula eletroquímica e os equipamentos utilizados.



Figura 4.2: Montagem e funcionamento da célula eletroquímica.



Figura 4.3: Esquema do equipamento utilizado.

5. Resultados:

5.1 – Determinação da Porcentagem de Ferrita

Para se medir a porcentagem de ferrita usou-se um ferristocópio marca Fischer. Foram efetuadas cerca de seis medidas em cada face das amostras, obtendo-se um valor médio e um desvio para cada caso. A Tabela 5.1 a seguir mostra os valores obtidos antes de se efetuarem os tratamentos térmicos nas amostras.

Tabela 5.1: Porcentagem determinada de ferrita nas seis faces dos corpos-de-prova antes do tratamento térmico. O termo subscripto *op* significa a face oposta da amostra.

CP	% ferrita					
	T	LT	LC	T _{op}	LT _{op}	LC _{op}
01	28,6 ± 2,2	44,8 ± 1,3	41,4 ± 0,9	31,2 ± 0,8	46,2 ± 0,8	42,4 ± 1,6
02	31,0 ± 1,0	43,5 ± 1,2	40,1 ± 1,1	29,7 ± 1,5	43,8 ± 1,2	40,9 ± 1,6
03	29,2 ± 1,2	44,5 ± 0,7	40,9 ± 1,3	30,3 ± 1,2	45,8 ± 1,7	41,3 ± 0,9
04	28,4 ± 0,6	43,8 ± 1,7	41,1 ± 0,8	29,9 ± 1,9	44,6 ± 1,3	40,0 ± 1,7
05	31,5 ± 1,1	43,4 ± 1,0	40,1 ± 1,4	30,7 ± 1,5	44,9 ± 1,5	40,2 ± 1,8
06	29,0 ± 1,2	45,1 ± 1,6	40,3 ± 0,8	28,8 ± 1,4	43,9 ± 1,4	40,9 ± 1,3
07	31,3 ± 1,2	44,4 ± 1,3	40,6 ± 1,4	28,8 ± 1,6	43,8 ± 1,6	40,9 ± 1,4
média	29,9 ± 1,4	44,2 ± 0,7	40,6 ± 0,9	29,9 ± 1,5	44,7 ± 1,5	40,9 ± 1,5

Nota-se que na face LC os valores obtidos são maiores que os da face T e menores que os da face LT. Observa-se, ainda, que os valores medidos para cada face são aproximadamente iguais, para todos os corpos-de-prova.

A Tabela 5.2 os dados indicam a porcentagem de ferrita após os respectivos tratamentos térmicos efetuados nos corpos de prova.

Tabela 5.2: Porcentagem de ferrita determinadas nas seis faces dos corpos-de-prova após o tratamento térmico. O termo T_{op} diz respeito à face oposta a T, o mesmo valendo para as faces LC e LT.

CP	% ferrita					
	T	LT	LC	T_{op}	LT_{op}	LC_{op}
01 750°C/7,5h	13,0 ± 0,1	17,0 ± 0,7	16,3 ± 0,5	10,6 ± 0,6	16,0 ± 0,7	15,8 ± 0,8
02 850°C/5h	6,5 ± 0,3	12,2 ± 0,9	9,6 ± 0,3	4,8 ± 0,2	12,4 ± 0,5	11,0 ± 0,7
03 850°C/7,5h	4,0 ± 1,6	8,9 ± 0,6	7,5 ± 1,3	6,4 ± 0,3	9,3 ± 0,4	7,5 ± 0,2
04 850°C/10h	2,9 ± 0,1	7,6 ± 0,5	6,0 ± 0,2	4,5 ± 0,1	7,6 ± 0,2	6,6 ± 0,5
05 750°C/10h	7,4 ± 0,2	11,3 ± 1,2	11,2 ± 0,7	6,5 ± 0,3	11,3 ± 1,0	11,8 ± 1,0
06 750°C/5h	13,4 ± 1,5	22,8 ± 0,8	21,0 ± 1,0	15,4 ± 1,5	22,8 ± 1,3	22,2 ± 0,8

Nota-se que quanto maiores a temperatura e o tempo de tratamento, menor é a quantidade de ferrita remanescente, confirmando a idéia de Brandi e Padilha^[3], que sugerem que a fase sigma é proveniente da decomposição da ferrita. A Fig. 5.1 mostra melhor essas características.

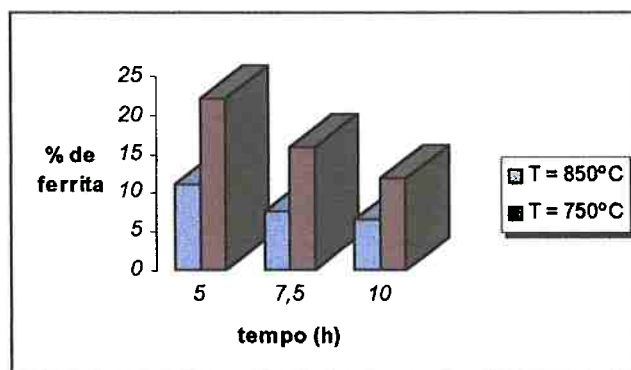


Figura 5.1: Gráfico indicando a diminuição da % de ferrita ao longo do tempo de tratamento e comparando a influência da temperatura no mesmo.

Observa-se, portanto, que para ambas as temperaturas, há uma diminuição da quantidade de ferrita e, para um mesmo tempo, a quantidade de ferrita é maior a 750°C do que a 850°C.

5.2 - Determinação da Fração Volumétrica da Fase Sigma

A fração volumétrica da fase sigma foi feita através de metalografia quantitativa, para tanto foi feito um ataque eletrolítico à base de KOH, como mencionado no item 4.

Os valores encontrados constam na Tabela 5.3, lembrando que a face escolhida para análise foi a LC, conforme explicado no item 4.1.

Tabela 5.3: Fração Volumétrica da Fase Sigma (σ).

	Cp 01	Cp 02	Cp 03	Cp 04	Cp 05	Cp 06
	750°C/7,5h	850°C/5h	850°C/7,5h	850°C/10h	750°C/10h	750°C/5h
% σ	13,0 ± 2,2	23,1 ± 5,8	25,0 ± 4,1	27,6 ± 2,8	26,0 ± 4,4	11,9 ± 2,3

Verifica-se que quanto maiores a temperatura e o tempo de tratamento térmico, maior será a quantidade obtida de sigma. . O mesmo pode-se dizer em relação ao tempo empregado nesse tratamento. O gráfico da Figura 5.2 ilustra melhor esses dados.

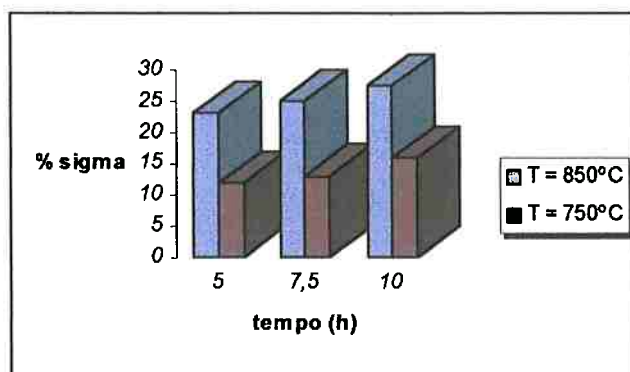


Figura 5.2: Gráfico indicando o aumento da % de fase sigma ao longo do tempo de tratamento, comparando a influência da temperatura no mesmo.

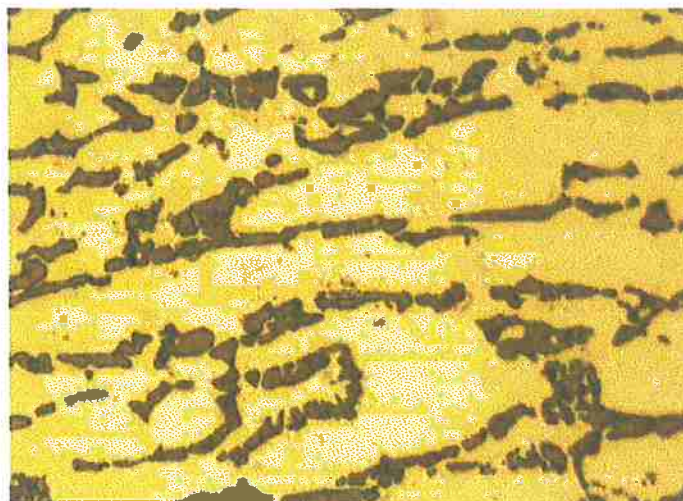
Verifica-se pelo gráfico que, para as duas temperaturas, a porcentagem de fase sigma aumenta com o tempo. Nota-se ainda que para uma dada temperatura, a quantidade de fase é maior à temperatura de 850°C.

5.3 – Exame Metalográfico

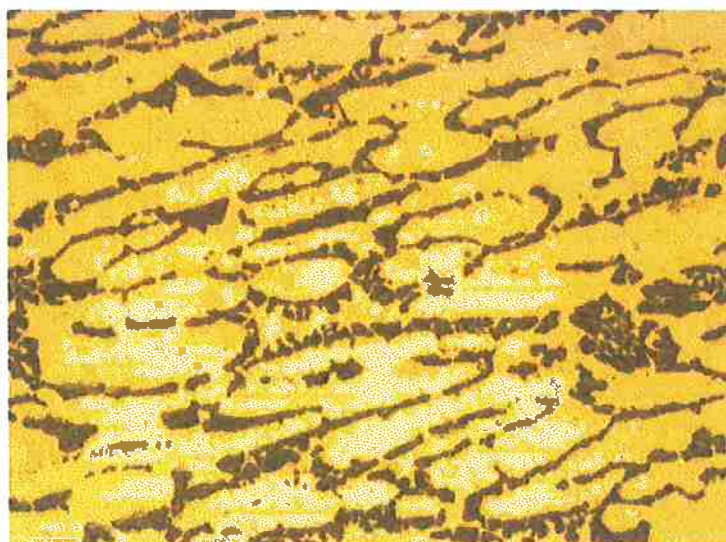
A seguir serão apresentadas as microestruturas analisadas das amostras em microscópio óptico para melhor interpretação dos resultados. Todas as microestruturas obtidas mostram a fase LC.



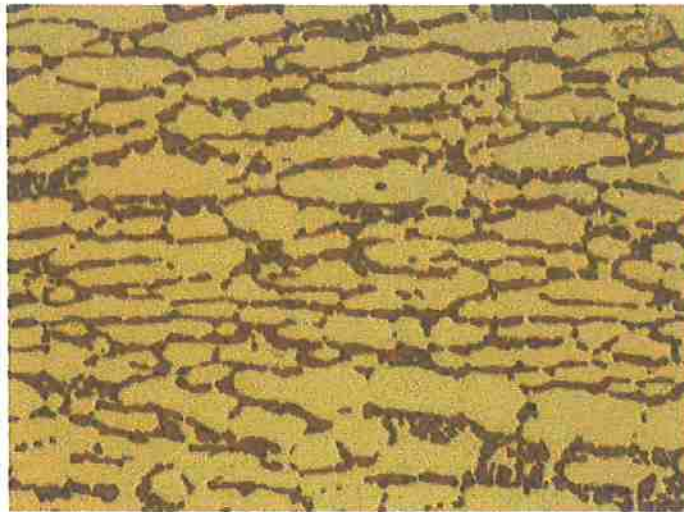
Figura 5.3: Microestrutura correspondente ao corpo de prova 01(750°C/7,5h).
Ampliação: 500X. Ataque: KOH 10%. A fase sigma é a região escura, enquanto que o fundo claro diz respeito à austenita.



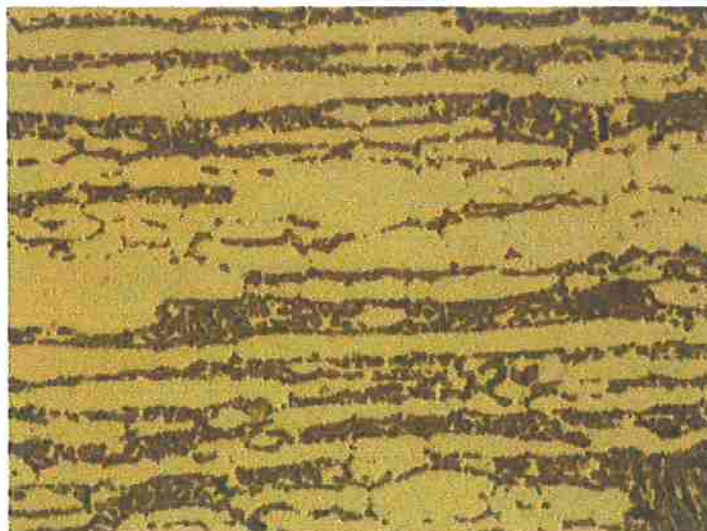
**Figura 5.4: Microestrutura correspondente ao corpo de prova 02 (850°C/5h).
Ampliação: 500X. Ataque: KOH 10%. A fase sigma é a região escura, enquanto que o fundo claro diz respeito à austenita.**



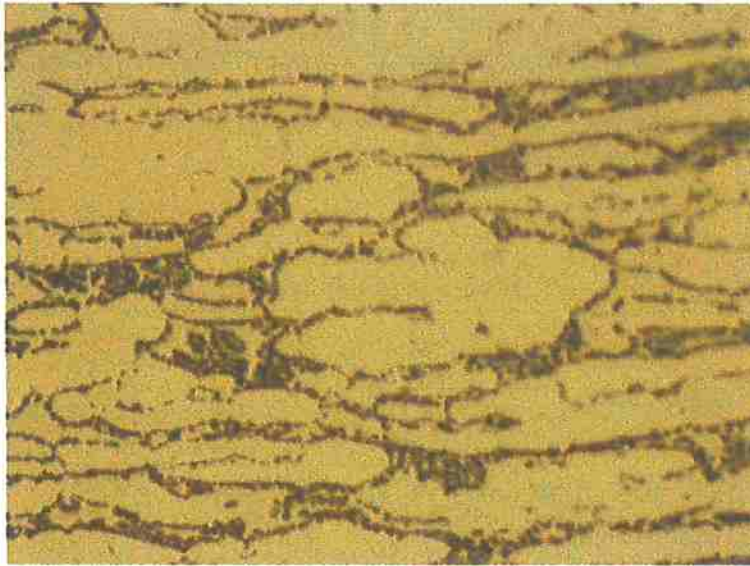
**Figura 5.5: Microestrutura correspondente ao corpo de prova 03 (850°C/7,5h).
Ampliação: 500X. Ataque: KOH 10%. A fase sigma é a região escura, enquanto que o fundo claro diz respeito à austenita.**



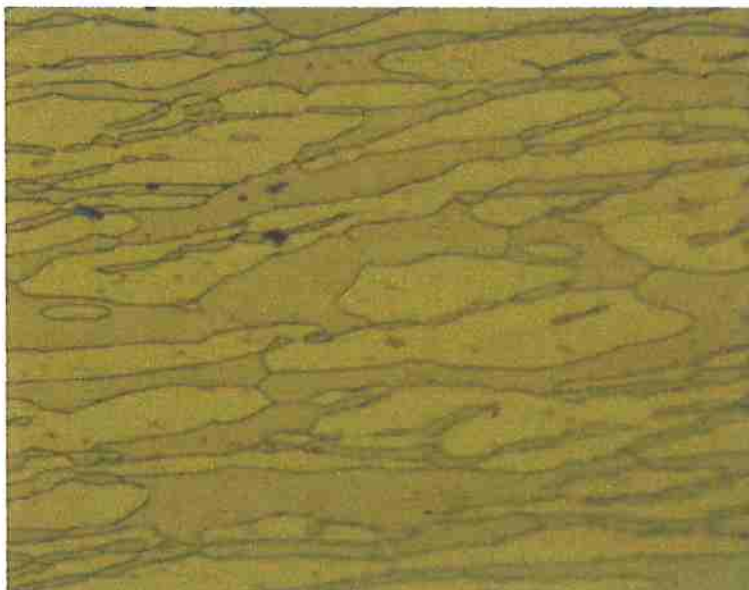
**Figura 5.6: Microestrutura correspondente ao corpo de prova 04 (850°C/10h).
Ampliação: 500X. Ataque: KOH 10%. A fase sigma é a região escura, enquanto que o fundo
claro diz respeito á austenita.**



**Figura 5.7: Microestrutura correspondente ao corpo de prova 05 (750°C/10h).
Ampliação: 500X. Ataque: KOH 10%. A fase sigma é a região escura, enquanto que o fundo
claro diz respeito á austenita.**



**Figura 5.8: Microestrutura correspondente ao corpo de prova 06 (750°C/5h).
Ampliação: 500X. Ataque: KOH 10%. A fase sigma é a região escura, enquanto que o fundo
claro diz respeito á austenita**



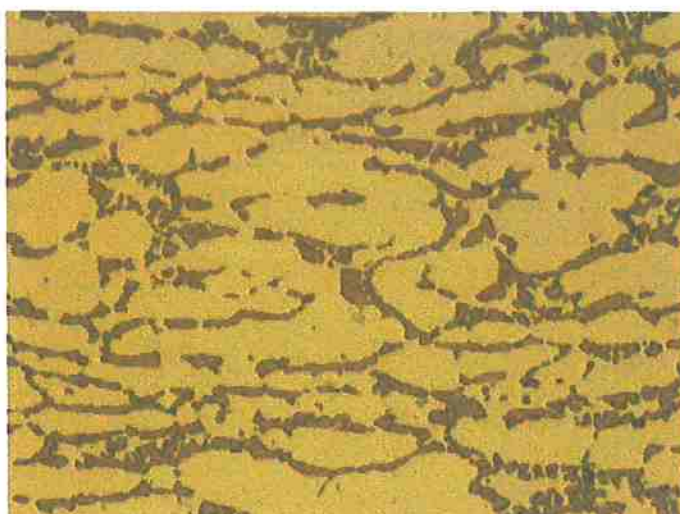
**Figura 5.9: Microestrutura correspondente ao corpo de prova 07 (apenas solubilizado).
Ampliação: 500X. Ataque: KOH 10%. Nesta microestrutura, a região clara é a austenita,
enquanto que a região escura é a ferrita.**



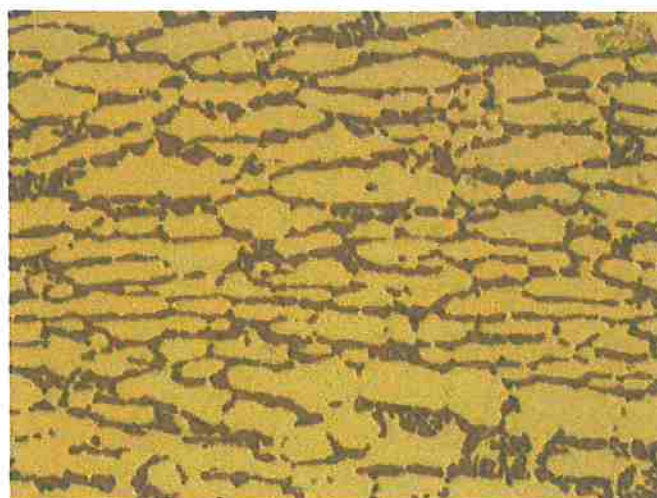
Figura 5.10: Microestrutura correspondente ao corpo de prova 07 (apenas solubilizado). Ampliação: 200X. Ataque: KOH 10%. A região clara é a austenita, enquanto que a região escura é a ferrita.

Nas Fig. 5.4, 5.5 e 5.6, que correspondem ao tratamento térmico a 850°C com tempos de 5h, 7,5h, e 10h, respectivamente, observa-se uma quantidade crescente de fase sigma, indicada pela região mais escura nas figuras. O mesmo vale para as Fig. 5.7, 5.6 e 5.3, correspondendo ao tratamento térmico a 750°C e tempos de 5h, 7,5h e 10h, respectivamente.

Em relação aos desvios relativamente grandes da % de fase sigma obtidos, conforme mostra a Tabela 5.3, os mesmos podem ser explicados pela heterogeneidade da distribuição da fase sigma ao longo dos corpos de prova. Observou-se que na região central, a quantidade de fase sigma foi inferior em relação à superfície. A Fig. 5.11 revela essa diferença.



(a)



(b)

Figura 5.11: Comparação entre as microestruturas obtidas no centro (a) e na borda (b) das amostras, no caso a mostra 4. Ampliação: 500X. Ataque: KOH 10%. A fase sigma é a região escura, enquanto que o fundo claro representa a austenita. Nota-se que a microestrutura na borda é mais rica em fase sigma.

5.4 – Ensaio Eletroquímicos

5.4.1 – Variação do Potencial de Corrosão Com o Tempo

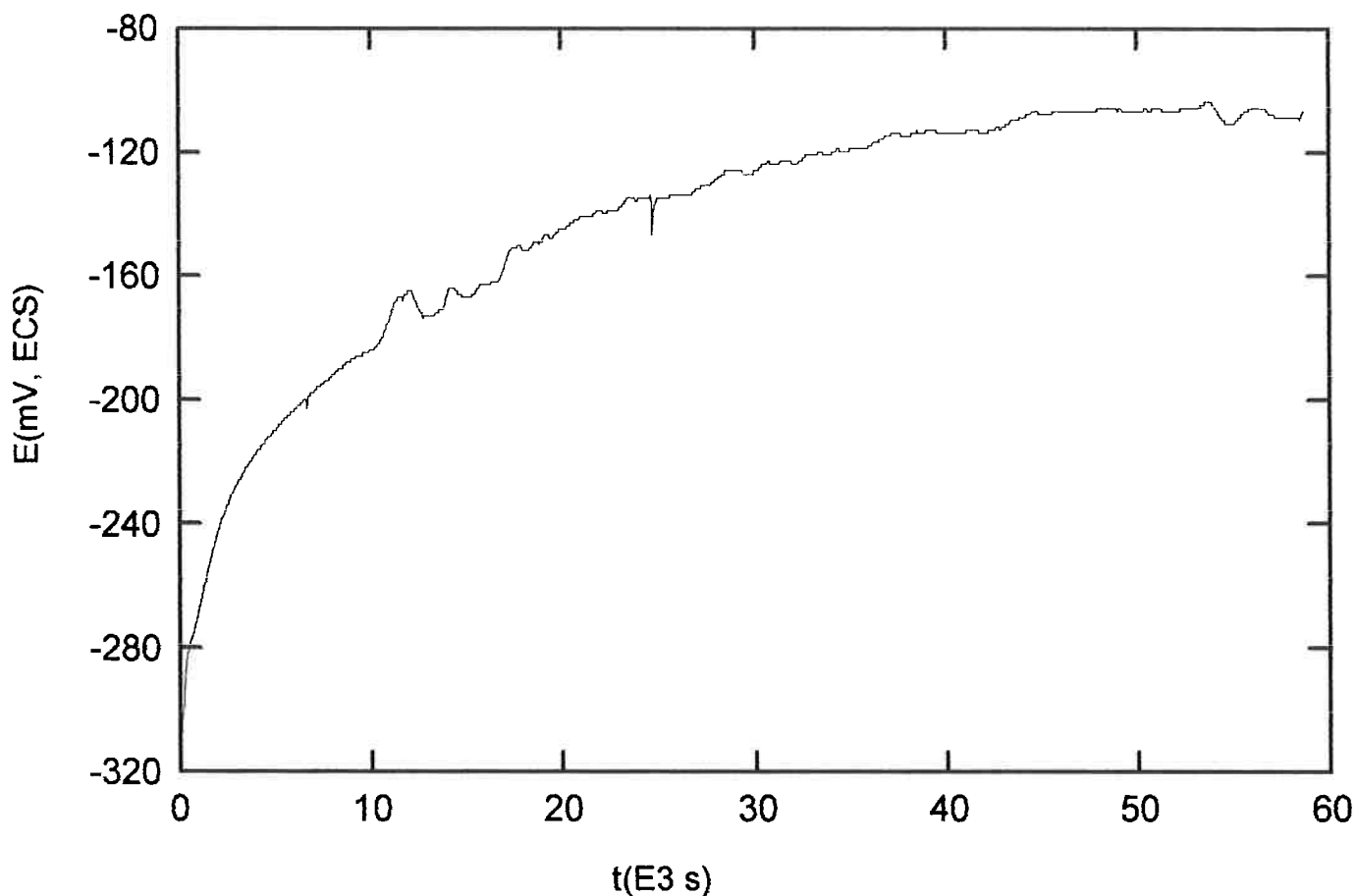


Figura 5.12: Curva típica de evolução do potencial de corrosão com o tempo, representada para o corpo-de-prova tratado a 750°C por 7,5h.

Uma curva típica de variação do potencial de corrosão com o tempo está mostrada na Fig. 5.12. Nota-se que no instante de imersão o potencial de corrosão é da ordem de -300 mV (ECS), e o mesmo tende a crescer com o tempo. Após um certo instante este potencial se estabiliza. As demais curvas obtidas encontram-se no Anexo 1a. O anexo 1b mostra as comparações das curvas de potencial de corrosão com o tempo para as diversas amostras. Observa-se, nesse anexo, a diferença das curvas para os diferentes tratamentos térmicos estabelecidos.

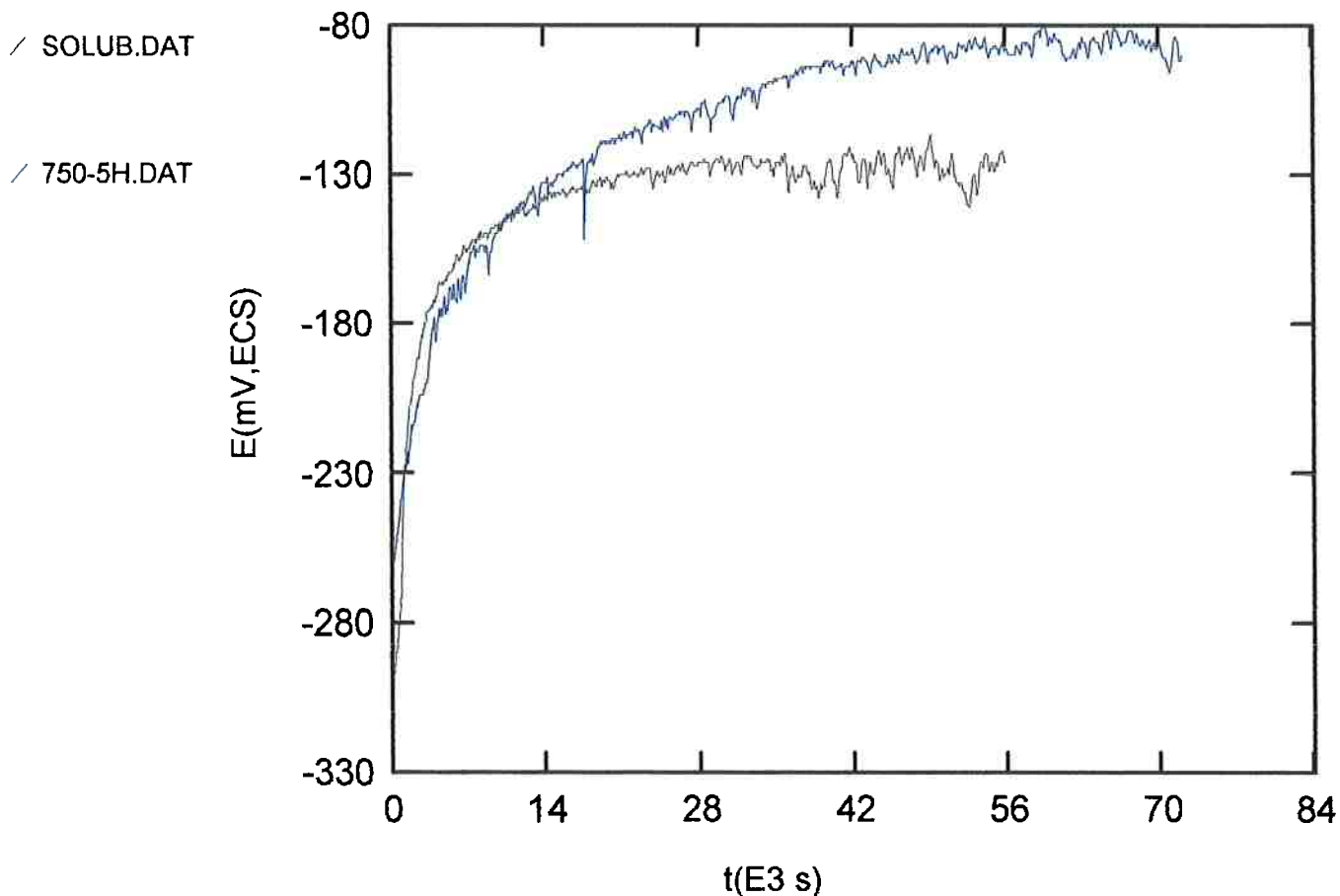


Figura 5.13: Comparação entre o potencial de corrosão em função do tempo para um material solubilizado, e um que sofreu tratamento térmico a 750°C por 5h.

A Fig. 5.13 compara a variação do potencial de corrosão do aço solubilizado com aquele tratado termicamente a 750°C por 5h. Verifica-se que o potencial estabilizado deste último é maior em relação ao solubilizado. Comparando-se a curva do potencial de corrosão com o tempo para as amostras que sofreram mesmo tempo de tratamentos térmicos, mas a temperaturas diferentes, por exemplo 750°C/5h e 850°C/5h, verificou-se, conforme se observa na Fig. 5.14, que na temperatura maior, o potencial de corrosão estabiliza-se mais rápido, e num valor menor.

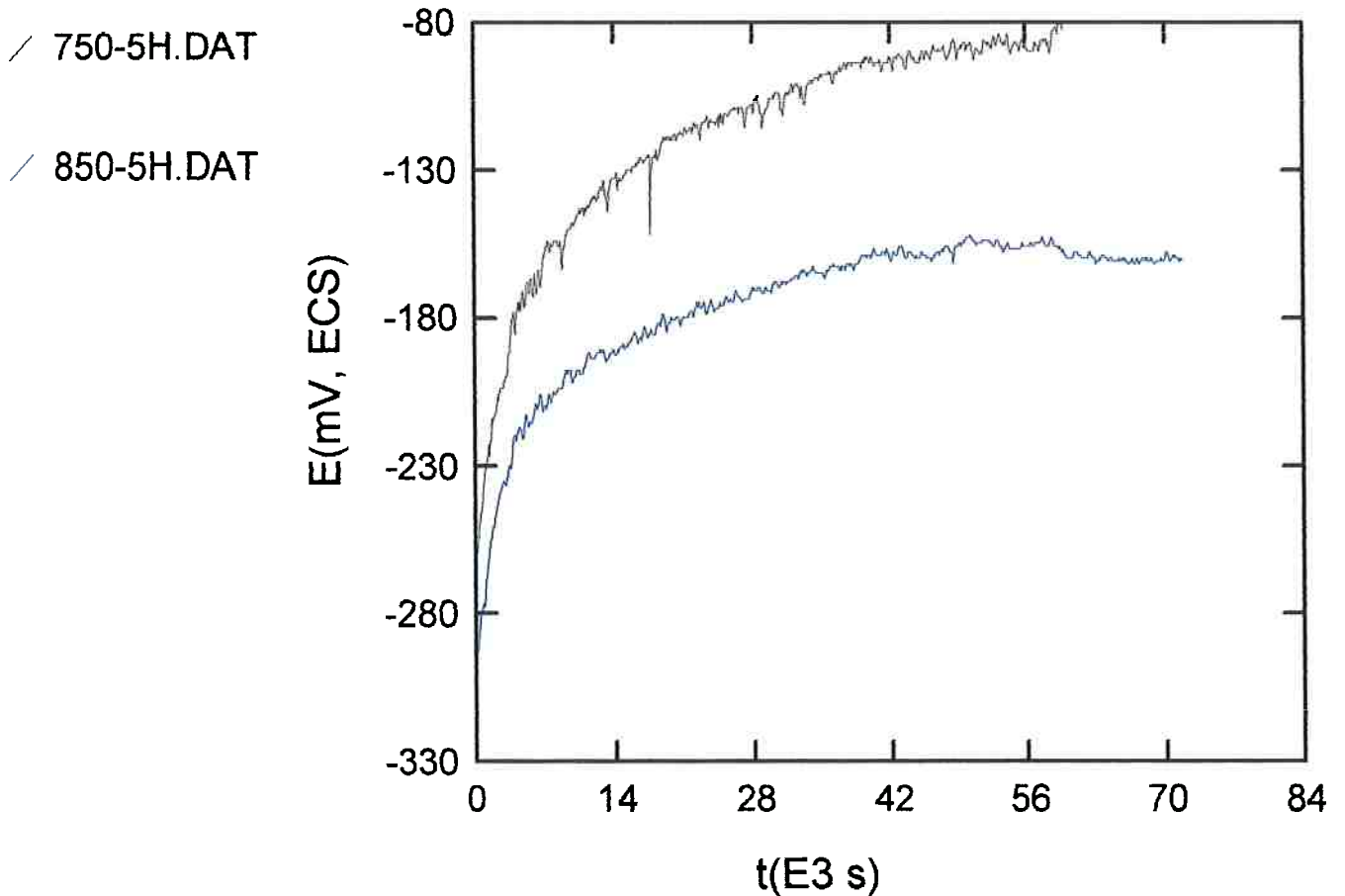


Figura 5.14: Comparação dos potenciais de corrosão em função do tempo para as amostras 850°/5h e 750°/5h

A Tabela 5.4 mostra os valores obtidos dos tempos e potenciais de equilíbrio para cada amostra.

Tabela 5.4: Valores obtidos dos potenciais e tempos de estabilização.

Amostra	Potencial E_{corr} (mV) [ECS]	$t_{\text{equilíbrio}}$ (h)
01 (750°C/7,5h)	-105	12,22
02 (850°C/5h)	-160	10,88
03 (850°C/7,5h)	-115	11,67
04 (850°C/10h)	-150	16,11
05 (750°C/10h)	-55	21,67
06 (750°C/5h)	-95	12,96
07 (solubil.)	-130	5,90

Observa-se, com exceção da amostra 07 (apenas solubilizada), que o tempo para se atingir um equilíbrio no potencial de corrosão foi superior a 10 horas. Nota-se ainda, que os maiores potenciais e tempos obtidos foram para a amostra 05 (750°C/10h).

5.4.2 – Ensaios de Impedância Eletroquímica

Curvas típicas deste ensaio são representadas nas Figuras 5.15, 5.16 e 5.17, que mostram, respectivamente, os diagramas de Nyquist, e de Bode ($|Z| \times \omega$) e ($\text{ângulo de fase} \times \omega$). As curvas individualizadas de cada amostra, obtidas no potencial de corrosão estabilizado, estão apresentadas no anexo 2a. Através da representação de Nyquist, observa-se que não há a formação completa de um semicírculo, mas sim de apenas uma parte do mesmo para frequências maiores que 20 mHz.

Quanto ao diagrama de Bode $|Z|$ vs. ω , nota-se que não se conseguiu no mesmo o patamar correspondente a $R_s + R_p$, que se forma em baixos valores de ω . Do mesmo modo, no diagrama de Bode ϕ vs. ω , também não se conseguiu o ramo descendente da curva que corresponde aos baixos valores de ω . No anexo 2b estão apresentados, junto com os resultados do anexo 2a, também os resultados de ensaios de impedância conduzidos após 6h de imersão na solução, isto é, sem que se tenha atingido o potencial de corrosão estabilizado. Nota-se que o raio de curvatura, nos diagramas de Nyquist, para estes últimos são menores do que para os obtidos no potencial de corrosão estabilizado.

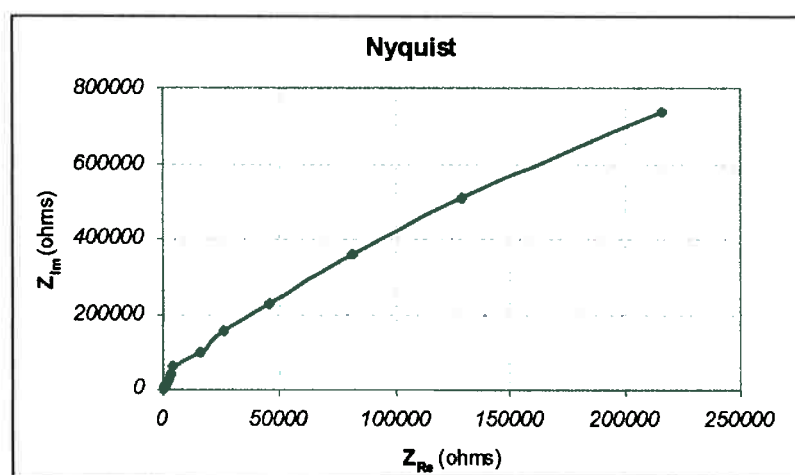


Figura 5.15: Representação característica de Nyquist. A amostra deste gráfico diz respeito ao corpo-de-prova n°1 (750°C/7,5h).

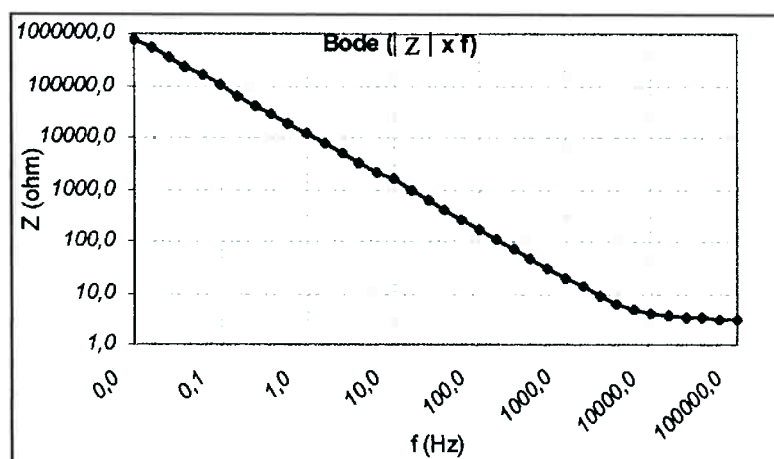


Figura 5.16: Curva característica da representação de Bode ($|Z| \times f$), para o corpo-de-prova tratado a 750°C durante 7,5h.

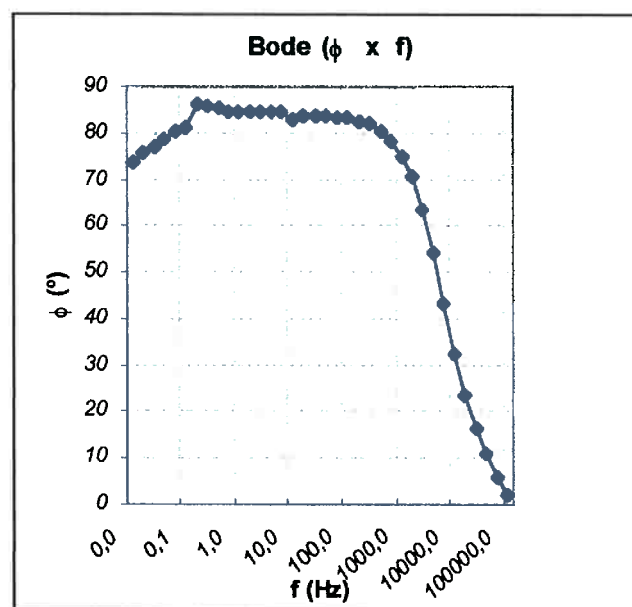


Figura 5.17: Curva característica da representação de Bode ($\phi \times f$), para o corpo-de-prova tratado a 750°C por 7,5h.

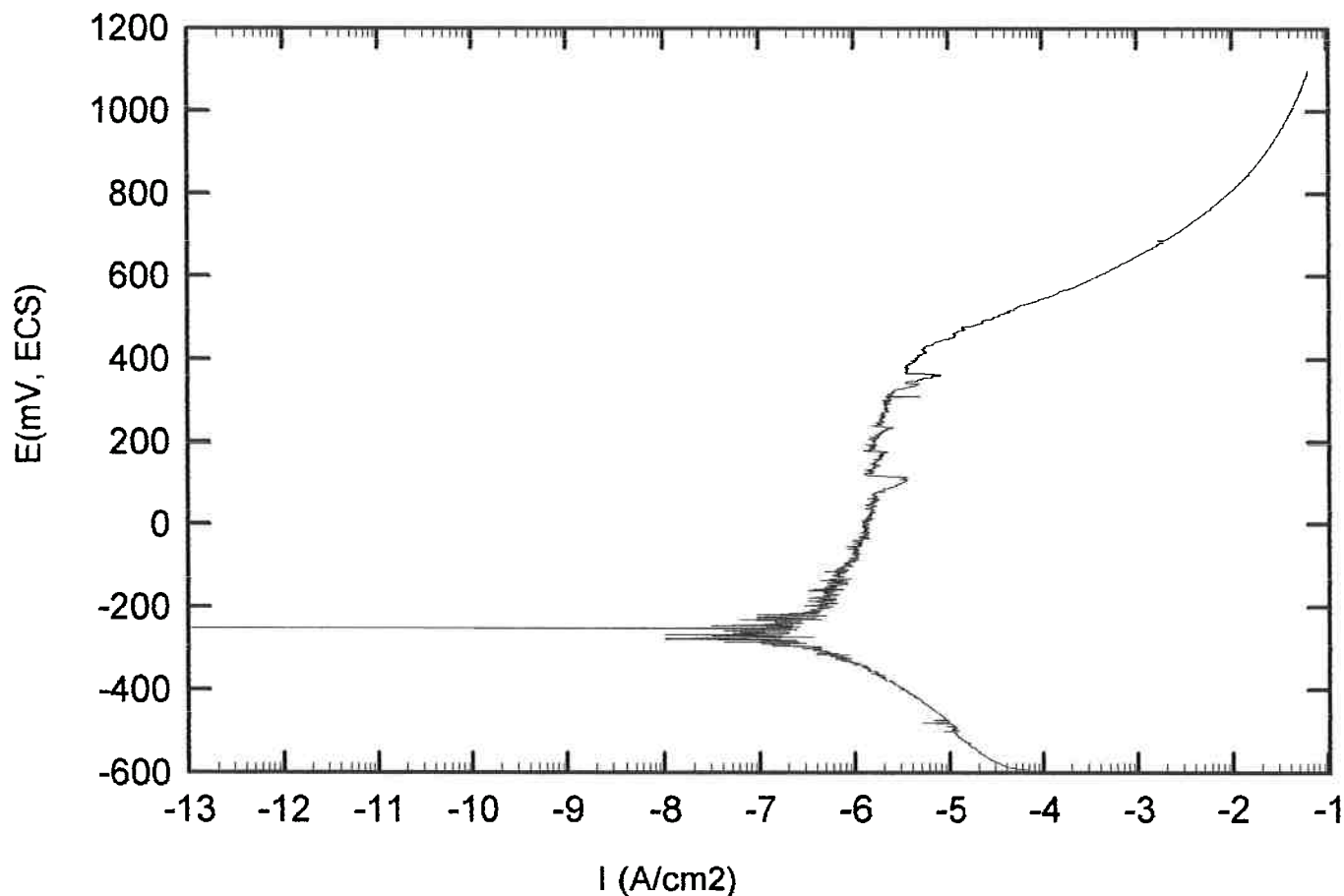


Figura 5.18: Representação típica de uma curva de polarização potenciodinâmica, realizada para o corpo-de-prova tratado a 850°C por 5h, em solução NaCl 0,5M. A velocidade de varredura foi de 1mV/s.

5.4.3 – Curvas de Polarização Potenciodinâmica

A Fig. 5.18 mostra uma curva típica de um ensaio de polarização potenciodinâmico, em que varia-se o potencial de eletrodo registrando-se a variação da corrente. Nota-se que as curvas obtidas são típicas de materiais passivados.

Nota-se, por esta figura, que o comportamento da amostra foi aproximadamente uniforme até cerca de 400 mV, a partir do qual se observa um acentuado aumento no valor da corrente. Esse comportamento não ocorre na amostra solubilizada, que não sofreu tratamento térmico. Notam-se, também, trechos com oscilações na curva.

O anexo 1c mostra as demais curvas de polarização potenciodinâmica para as demais amostras. Vale lembrar que este ensaio foi feito para as mostras tratadas a 850°C por 5, 7,5 e 10h, e para a amostra solubilizada.

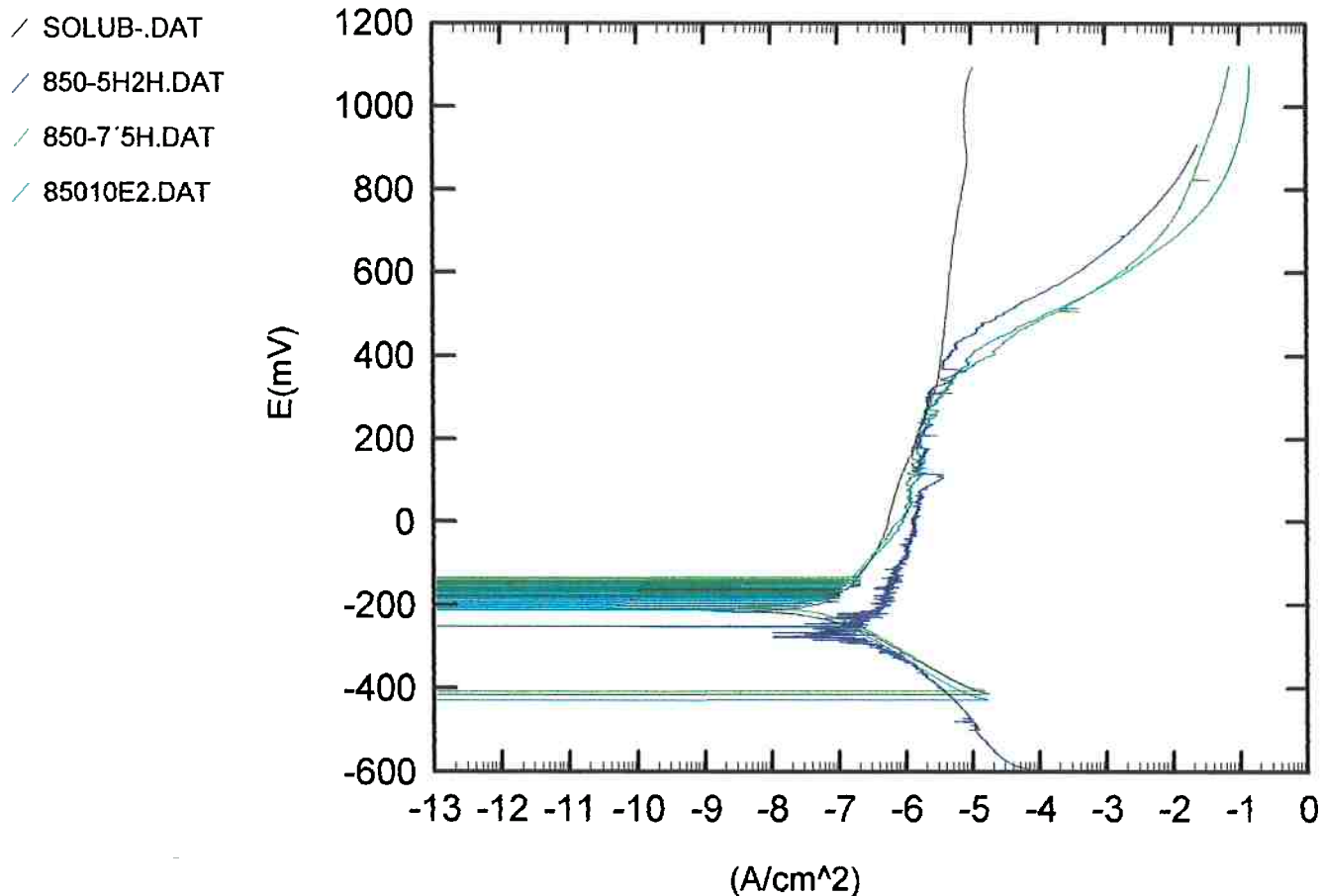


Figura 5.19: Comparação entre as curvas de polarização. A velocidade de varredura foi de 1 mV/s.

A Fig. 5.19 mostra um gráfico comparativo das curvas de polarização obtidas para as diferentes amostras. Como já foi comentado, observa-se, para as amostras que sofreram tratamentos térmicos, um incremento da variação de corrente a partir de um potencial de corrosão em torno de 400mV, denominado aqui de E_{CS} . Já para a amostra que não sofreu tratamento, não se observa tal comportamento. A Tabela 5.5 compara os valores dos potenciais de corrosão após suas estabilizações, com os valores de potencial E_{CS} obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica.

Tabela 5.5: Comparação entre os potenciais de corrosão após estabilização (E_{corr}), e os potenciais obtidos pelas curvas de polarização potenciodinâmica, a partir dos quais há um grande incremento na corrente.

Amostra	E_{corr} (mV, ECS)	E_{CS} (mV, ECS)
Solubilizada	-130	---
850°C/5h	-160	400
850°C/7,5h	-115	320
850°C/10h	-150	375

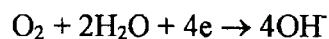
Observa-se há uma considerável diferença nos valores dos potenciais E_{corr} e E_{CS} . Nota-se também uma correlação entre esses valores de potenciais de acordo com a amostra, ou seja, para a amostra tratada a 850°C por 5h, obtiveram-se valores máximos tanto para E_{corr} quanto para E_{CS} .

6. Discussão dos Resultados

6.1 – Ensaio Eletroquímicos

6.1.1 – Variação do Potencial de Corrosão Com o Tempo

O aumento do potencial de corrosão que ocorre nos estágios iniciais de imersão é devido, aparentemente, ao crescimento da película passiva. Isto pode ser melhor visualizado na Fig. 6.1. Ao ser imerso na solução de ensaio o aço já possui uma película passiva caracterizada por uma densidade de corrente passiva i_{pp1} . A reação catódica disponível dentro da solução é a de redução do oxigênio, isto é



Assim, o potencial de corrosão que se irá estabelecer resultará da intersecção da curva catódica dessa reação com a curva anódica do metal, nesse caso representada por uma reta vertical devido à sua condição de se encontrar passivado. Portanto, no momento inicial o potencial de corrosão assumirá o valor E^*_1 .

O crescimento da película passiva será responsável por um aumento na proteção contra a corrosão, isto é, diminuição no valor da densidade de corrente passiva. Esse crescimento deverá continuar durante um certo tempo e depois deverá assumir um valor estável, o mesmo ocorrendo com a correspondente densidade de corrente de passivação. Assim, se o valor dessa densidade cair para i_{pp2} , o potencial de corrosão resultante será, conforme pode ser observado na Fig. 6.1, E^*_2 , ou seja, maior que o potencial de corrosão inicial. Para o aço solubilizado este será o potencial de corrosão final (estabilizado).

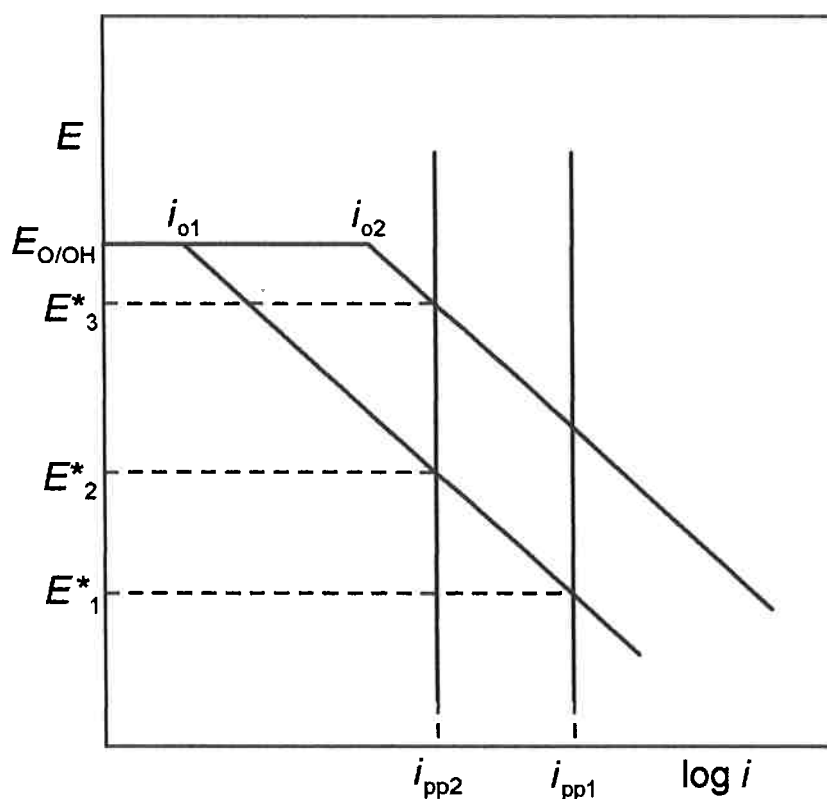


Figura 6.1: Ilustração esquemática da corrosão que ocorre no material, mostrando o efeito do crescimento da película passiva na diminuição da densidade de corrente de corrosão. E^* é o potencial de corrosão; i_{pp} é a densidade de corrente passiva.

Em relação ao maior potencial observado para a amostra tratada a 750°C por 5h, em relação à amostra solubilizada, conforme ilustrou a Fig. 5.13, sabe-se que, conforme visto na revisão, num aço que sofreu tratamento térmico forma-se, além da fase sigma, uma nova austenita. Esta austenita apresenta-se, conforme foi mostrado por Kobayashi e Wolyne^[19],

empobrecida em cromo e molibdênio. Dessa forma, o maior potencial de corrosão apresentado por aços contendo fase sigma poderia aparentemente estar associado com o aparecimento dessas novas fases, sobre as quais a densidade de corrente de troca da reação de redução do oxigênio seria maior. Assim, conforme ilustrado na Fig. 6.1, nesses aços a densidade de corrente de troca seria i_{o2} , sensivelmente maior que o valor de i_{o1} do aço solubilizado, levando a uma despolarização da reação de redução do oxigênio e, conseqüentemente, a um aumento no potencial de corrosão de E^*_2 para E^*_3 .

Comparando-se a curva do potencial de corrosão com o tempo para as amostras que sofreram mesmo tempo de tratamentos térmicos, mas a temperaturas diferentes, por exemplo 750°C/5h e 850°C/5h, verificou-se, conforme se observa na Fig. 5.14, que na temperatura maior, o potencial de corrosão estabiliza-se mais rápido, e num valor menor. Este menor potencial pode ser explicado por uma diminuição no valor da densidade de corrente de troca i_{o2} devido a uma recuperação parcial do empobrecimento em Cr e Mo da nova austenita. Como a 850°C as velocidades de difusão tanto do Cr como do Mo são bem maiores que a 750°C, esta recuperação é perfeitamente justificada. Assim, a 850°C a despolarização da reação de redução de oxigênio seria bem menor que a 750°C. Mais ainda, isto sugere também que aparentemente a participação da fase sigma nesse processo de despolarização seria pouco significativa e, talvez até, inexistente.

A diferença do potencial constatada para os aços tratados nessas temperaturas é compatível com os resultados obtidos por Chaves e Wolyneć ^[21] através da técnica de reativação potenciocinética, os quais constataram que o grau de sensitização nos aços tratados a 750°C é maior do que aqueles tratados a 850°C.

6.1.2 – Ensaio de Impedância Eletroquímica

Através dos gráficos obtidos pelo diagrama de Nyquist, embora não se obtiveram semicírculos completos, procurou-se determinar os valores de R_p para cada amostra, a partir dos pontos disponíveis. Determinou-se R_p para as amostras com estabilização total do potencial de corrosão e para aquelas com apenas seis horas de estabilização. Para tanto, considerou-se desprezível o valor de R_s . Os valores obtidos por este diagrama condizem com experiências de Cabrini et al ^[29], em que se observa um crescimento da resistência à corrosão com o decorrer do tempo de imersão.

Assim, a eq. (3.18) pode ser reescrita como:

$$\left(Z_{\text{Re}} - \frac{R_p}{2} \right)^2 + Z_{\text{Im}}^2 = \frac{R_p^2}{4} \quad (6.1)$$

ou seja
$$Z_{\text{Re}}^2 - R_p Z_{\text{Re}} + \frac{R_p^2}{4} + Z_{\text{Im}}^2 = \frac{R_p^2}{4} \quad (6.2)$$

e, portanto:
$$Z_{\text{Im}}^2 + Z_{\text{Re}}^2 = R_p Z_{\text{Re}} \quad (6.3)$$

Assim, num gráfico de $(Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2)$ vs Z_{Re} , obtém-se uma reta que passa pela origem e cujo declive é R_p .

A Fig. 6.2 exemplifica, para uma amostra estabilizada a 6 horas e totalmente estabilizada, a determinação dessa reta, com o posterior cálculo de R_p .

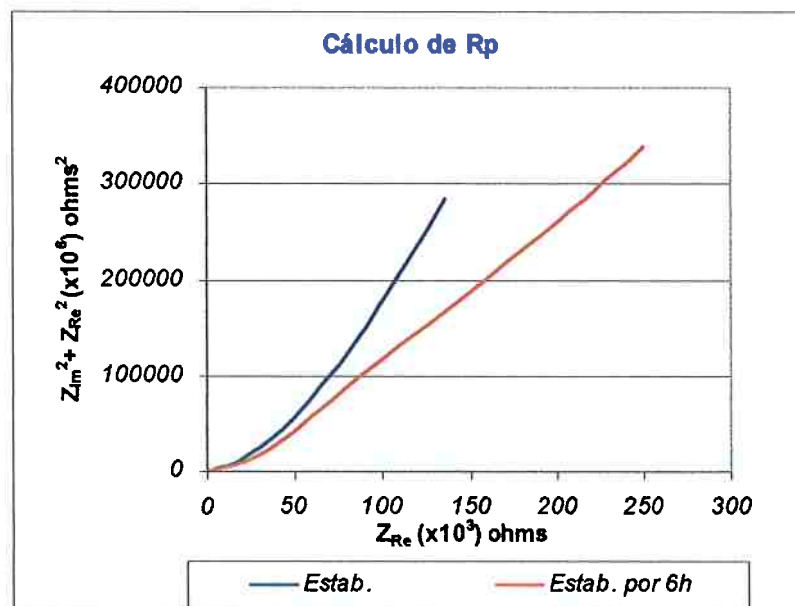


Figura 6.2: Determinação experimental do valor de R_p , para o corpo-de-prova 01 ($750^\circ\text{C}/7,5\text{h}$) com tempos de estabilizações diferentes.

Nota-se um declive mais acentuado para o caso em que a estabilização completa, ou seja, o valor de R_p é maior neste caso.

Aplicando este procedimento às demais amostras, obtiveram-se, pela análise de regressão, os resultados de R_p constantes na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Valores determinados de R_p .

	750°C/7,5h	850°C/5h	850°C/7,5h	850°C/10h	750°C/10h	750°C/5h	Solubilizado
Estabil.	1884059	1013485	623348	1543586	1009823	238793	713574
Estab.6h	1337769	403630	498616	462000	566017	252139	356000

Pela tabela acima verifica-se que o valor de R_p é menor nos casos em que a estabilização não foi completa. Como o valor de R_p indica a maior ou menor facilidade de corrosão, ou seja, quanto maior R_p menor é a tendência à corrosão, comprova-se o que fora dito antes, isto é, com o decorrer do tempo há um crescimento da película passiva, fazendo com que o valor de i_{pp} decresça.

O Anexo 2 c mostra gráficos comparativos das amostras os quais foram obtidos após completa estabilização das mesmas. Nota-se uma dificuldade em interpretar os dados referentes às comparações entre os tratamentos térmicos, havendo a necessidade de um estudo mais aprofundado.

6.1.3 – Ensaio de Polarização Potenciodinâmica

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica observou-se um comportamento semelhante àquele obtido nos ensaios de determinação do potencial de pite, isto é, um aumento significativo de densidade de corrente a partir de um certo potencial (E_{CS}). No presente caso, este aumento é atribuído à corrosão seletiva da nova austenita. Estes resultados mostram que a quebra da película passiva formada sobre a nova austenita é dependente de potencial e que, de forma semelhante ao fenômeno de corrosão por pite, é possível evitar-se a corrosão seletiva do material contendo esta fase mediante a manutenção do potencial de corrosão em valores mais baixos.

7. Conclusões

1. O potencial de corrosão na solução NaCl 0,5M tanto da amostra solubilizada como das amostras contendo fase sigma, aumenta com o tempo, até atingir um valor estável. O tempo para se atingir este valor estável nas amostras contendo fase sigma é praticamente o dobro daquele da amostra solubilizada, que é da ordem de 6 horas.

2. O potencial de corrosão estabilizado das amostras tratadas a 750°C é sensivelmente maior que o da amostra que o da amostra solubilizada e o das amostras tratadas a 850°C. Esta diferença seria aparentemente devido a diferenças no grau de despolarização da reação de redução do oxigênio ocasionada pela formação da nova austenita durante o processo de precipitação de fase sigma.

3. O aumento do potencial de corrosão nos estágios iniciais de imersão deve ser atribuído ao crescimento da película passiva, o que foi confirmado nos ensaios de impedância eletroquímica.

4. Os ensaios de impedância conduzidos dentro da solução NaCl 0,5M não apresentaram diferenças significativas entre as diferentes amostras, o que aparentemente seria devido à impossibilidade de se obter respostas em baixas frequências.

5. Na solução NaCl 0,5M a corrosão seletiva da nova austenita somente se manifesta em potenciais mais elevados (da ordem de 400mV, ECS). Este fato sugere que nesta solução a corrosão seletiva pode ser evitada mediante aplicação de proteção catódica.

8. Sugestões de Continuidade

No ensaio de polarização potenciodinâmica observou-se um aumento na variação de corrente, o que foi explicado pela dissolução seletiva da nova austenita. Como continuidade a

esse acontecimento, seria interessante a realização de ensaios de impedância eletroquímica com a imposição deste potencial.

Seria adequado um melhor estudo dos ensaios de impedância eletroquímica para poder melhor comparar os resultados em relação aos diferentes tratamentos térmicos estabelecidos.

9. Referências Bibliográficas

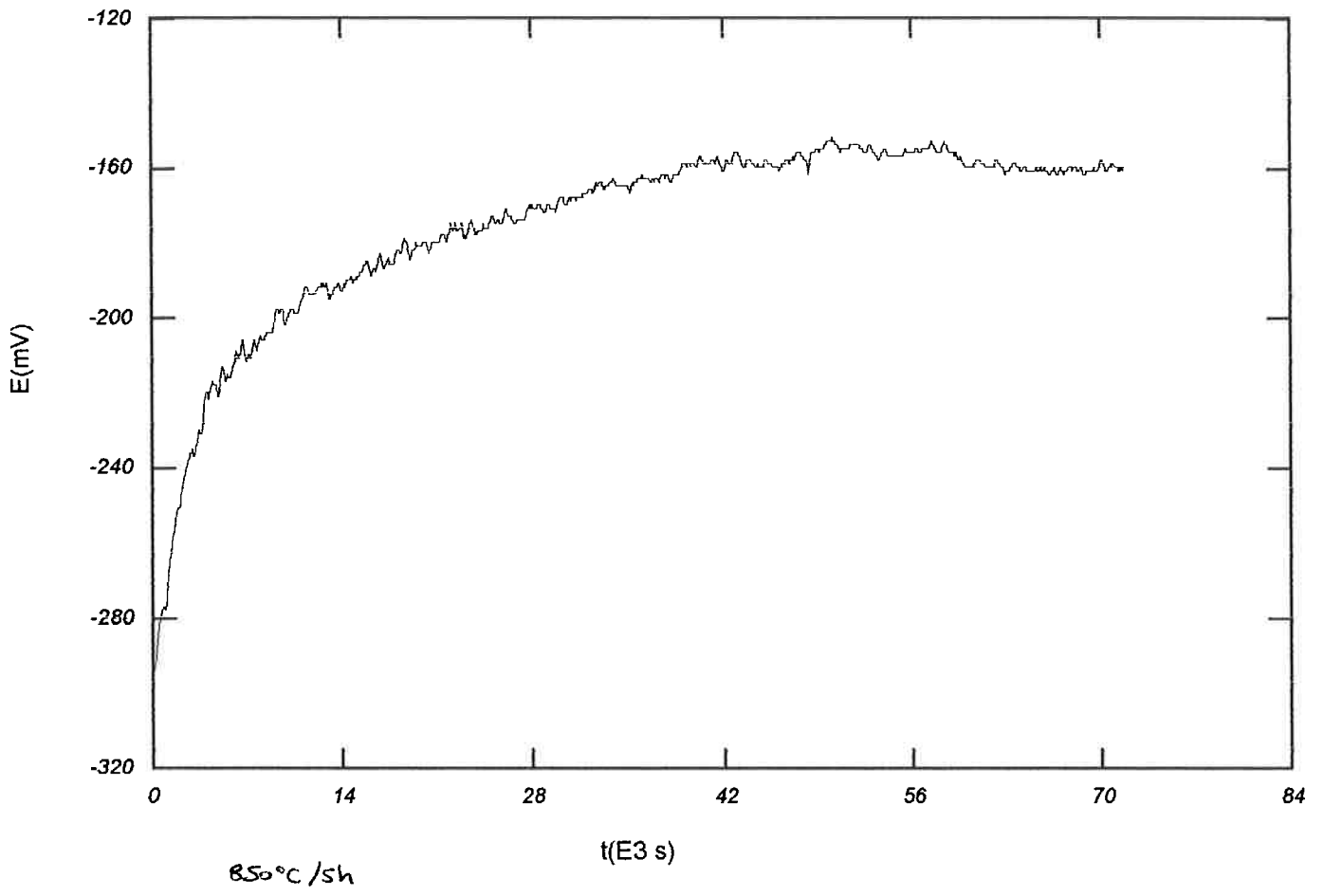
1. BRANDI, S. D.; PADILHA, A.F. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura dúplex. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE AÇO INOXIDÁVEL, 2., São Paulo, 1990. INOX' 90 São Paulo, ABM, 1990. p. 135 – 52.
2. MAEHARA, T.; KOIKE, M.; JUJIRO, N.; KUNITAKE, T. Trans. Iron Steel Japan, v.23, n.3, p.240 - 46, 1983.
3. NORSTROM, L. A.; PETTERSSON, S.; NORDIN, S. Sigma phase embrittlement in some ferritic-austenitic stainless steels. Zeitsch Workstoff. vol. 12, p. 229 - 34, 1981.
4. WALKER, R. A. Duplex and high alloy stainless steel – corrosion resistance and weldability . Mat. Sc. & Tech., v. 4, n° 01, p. 78 - 84, 1988.
5. POHL, M.; PADILHA, A. F.; FOSSMARK, O. Bruchvorgaenge in ferritisch-austenitischen duplexstaehlen mit 475°C – Versproedung. In: CONFERENCE ON THE WOK GROUP SCANNONG MICROSCOPY IN MATERIALS TESTING., 13, Munick, 1988. Munick, Deutscher Verband fuer Materialpruefung, 1988. p.305 – 14.

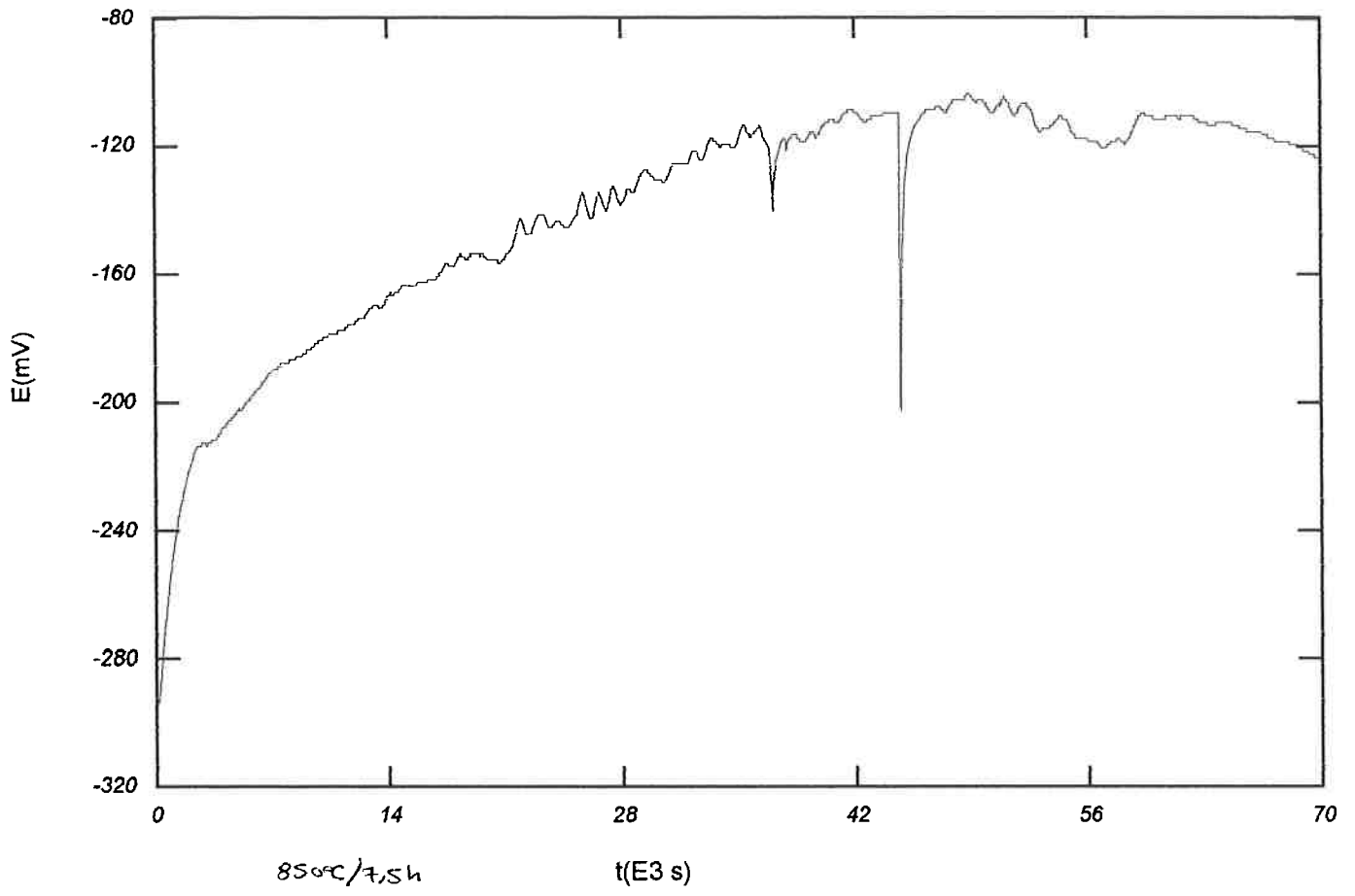
6. REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A.F. Three types of embrittlement in ferritic-austenitic duplex stainless steel. Metalurgia Internacional (ABM), v. 32 nº 227, p. 46-50, 1990.
7. KURODA, T. *et al* Precipitation behavior of sigma phase in duplex stainless steels and weld metals, II Doc. IX , Vol. 11, p. 1 – 8, 1999.
8. OKAMOTO, H. *et al* Duplex stainless steel In: INTERNATIONAL CONFERENCE DUPLEX' 94, 4., Glasglow, 1994, p. 39 – 47.
9. http://cyberbuzz.gatech.edu/asm_tms/phase_diagrams/pd/c_cr_fe_liquidous.jpg.
10. BARBOSA, C. A.; MORI, F. Y.; SOUZA, M. H. C.; Falleiros, I. G. S. Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico, Metalurgia (ABM), v.32 nº 227, p.669 - 73, 1976.
11. MAEHARA, Y.; OHMORI, Y.; MURAYAMA, J.; FUJINO, N.; KUNITAKE, T. Effects of alloying elements on sigma phase precipitation in alpha-gama duplex phase stainless steels – Met. Sc., v.17 nº11, p. 541 - 47, 1983.
12. MACDONALD, D. D. Some advantages and pitfalls of electrochemical impedance spectroscopy. Corrosion Science, vol. 46, nº 03, p. 229 – 40, 1990.
13. KEDDAM, M.; GABRIELLI, C. Review of applications of impedance and noise analysis to uniform and localized corrosion, Corrosion Science, vol. 48, nº 10, p. 794 - 811, 1992.
14. WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão – apostila da disciplina PMT-781 da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo , cap 06, p. 6.1 6.31, março, 1996.

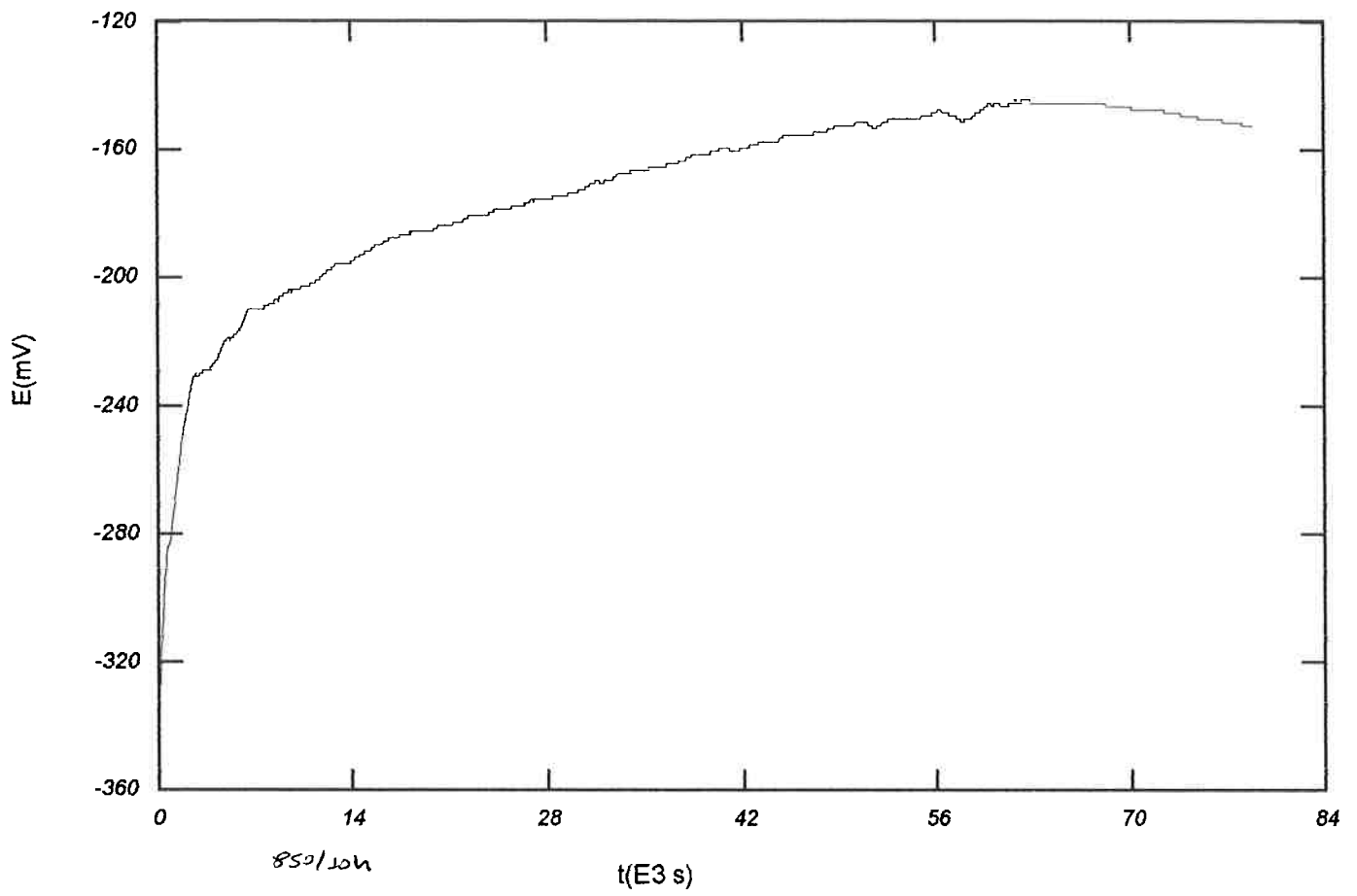
15. MANSFELD, F. Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. Background and methods of analysis Corrosion Science, vol. 37, n° 5, p. 301 - 11, 1981.
16. ORSINI, L. Q. Curso de Circuitos Elétricos, Edgard Blücher, 1997. v.1, p. 12- 33.
17. TAYLOR, S. R.; GILEADI, E. Physical interpretation of the Warburg impedance Corrosion Science, vol 51, n° 09, p. 334 – 45, 1995.
18. ASTM. **Standart test method for determining volume fraction by systematic manual point count.** : E 562, Philadelphia, p. 589 – 94, 1989.
19. WOLYNEC, S.; KOBAYASHI, D. Y. Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels, Materials Research, v. 2, N° 4, p. 239 - 47, 1999.
20. FALLEIROS, N. A.; WOLYNEC, S. Comparison Between Potenciodynamic and Potenciostatic tests for Pitting Potential Measurement of Duplex Stainless Steels Corrosion, v. 55, N° 05, p. 443 – 48, 1999.
21. CHAVES, R.; WOLYNEC, S. Investigation of selective corrosion in duplex stainless steel UNS 531803 using the electrochemical potenciokinetic reactivation method – preliminary results. In: NACE – BRAZIL CORROSION COLLOQUIUM, 3., São Paulo, 1999. São Paulo, NACE, 1999. p. 57- 68.

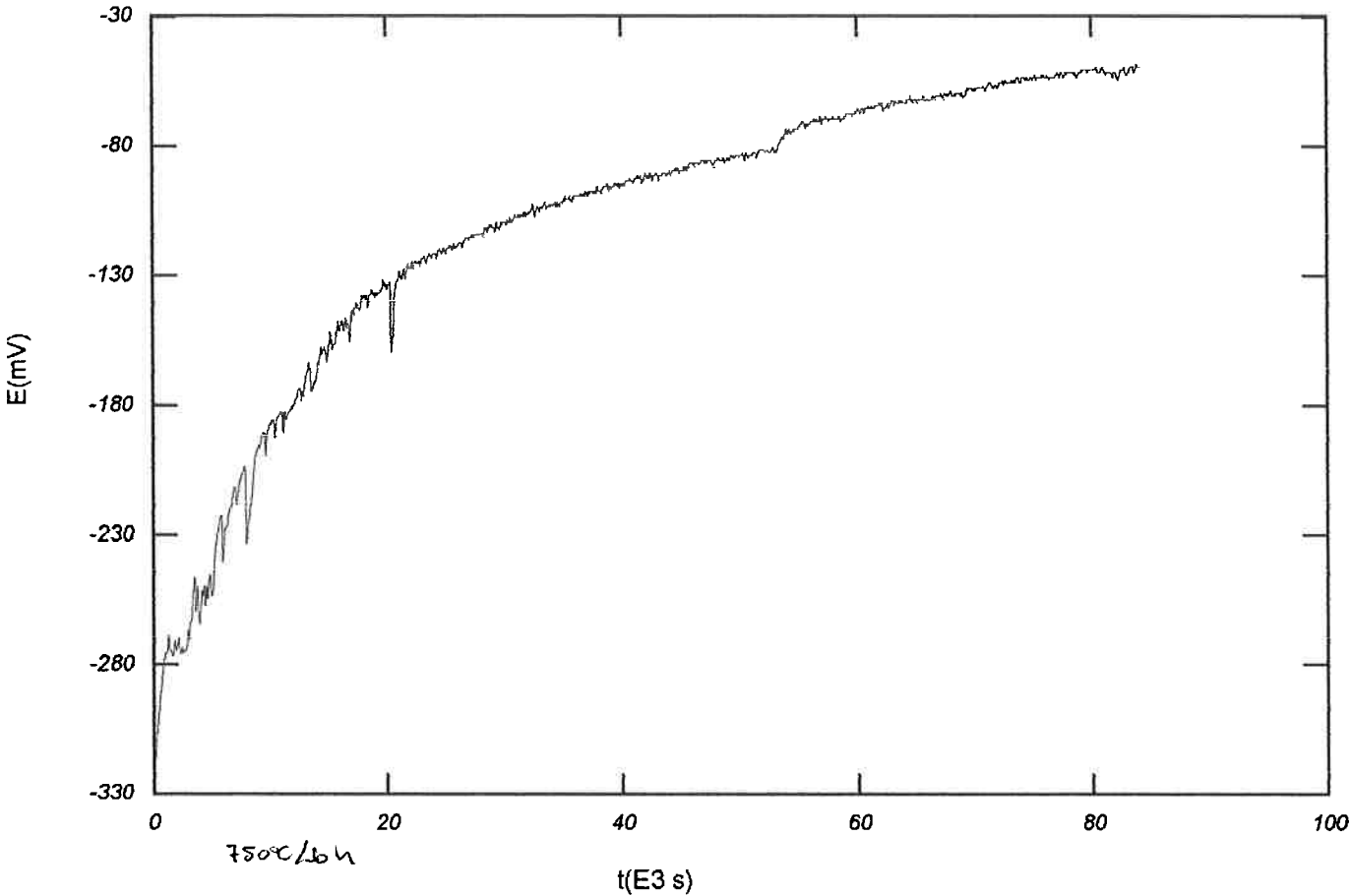
22. PADILHA, A. F.; REICK, W.; POHL, M. O desenvolvimento dos aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex , Metalurgia (ABM), vol 48, nº 409, p. 551 - 63, setembro, 1992.
23. FALLEIROS, N. A.; HAKIM, A.; WOLYNEC, S. Comparison between potentiodynamic and potentiostatic tests for pitting potential measurement of duplex stainless steels Corrosion Science, vol. 55, nº 5, p. 443 – 47, 1999.
24. MICHELI, L. *et al* Estudo comparativo da resistência à corrosão em meio de cloreto de sódio dos aços inoxidáveis austeníticos tipo 254, 316 e 304, p. 108 - 117.
25. PICKERING, F. B. The metallurgical evolution of stainless steels. London, ASM, 1981. p.449 – 53.
26. MARCUS, P.; OUDAR, J. Corrosion Technology, Philip A. Schweitzer, P. E. editor, Marcel Dekker, Inc., 1996, p.70 – 80.
27. SCULLY, J.R. Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates. Corrosion Science, vol. 56, nº 02, p. 199 – 218, 2000.
28. http://cyberbuzz.gatech.edu/asm_tms/phase_diagrams/pd/fe_ni_cr.gif
29. CABRINI, M., et al Effect of different surface finishing and of hydroxyapatite coatings on passive and corrosion current of Ti6Al4V alloy in simulated physiological solution, Biomaterials, vol. 18, nº 11, p. 783 – 87, 1997.

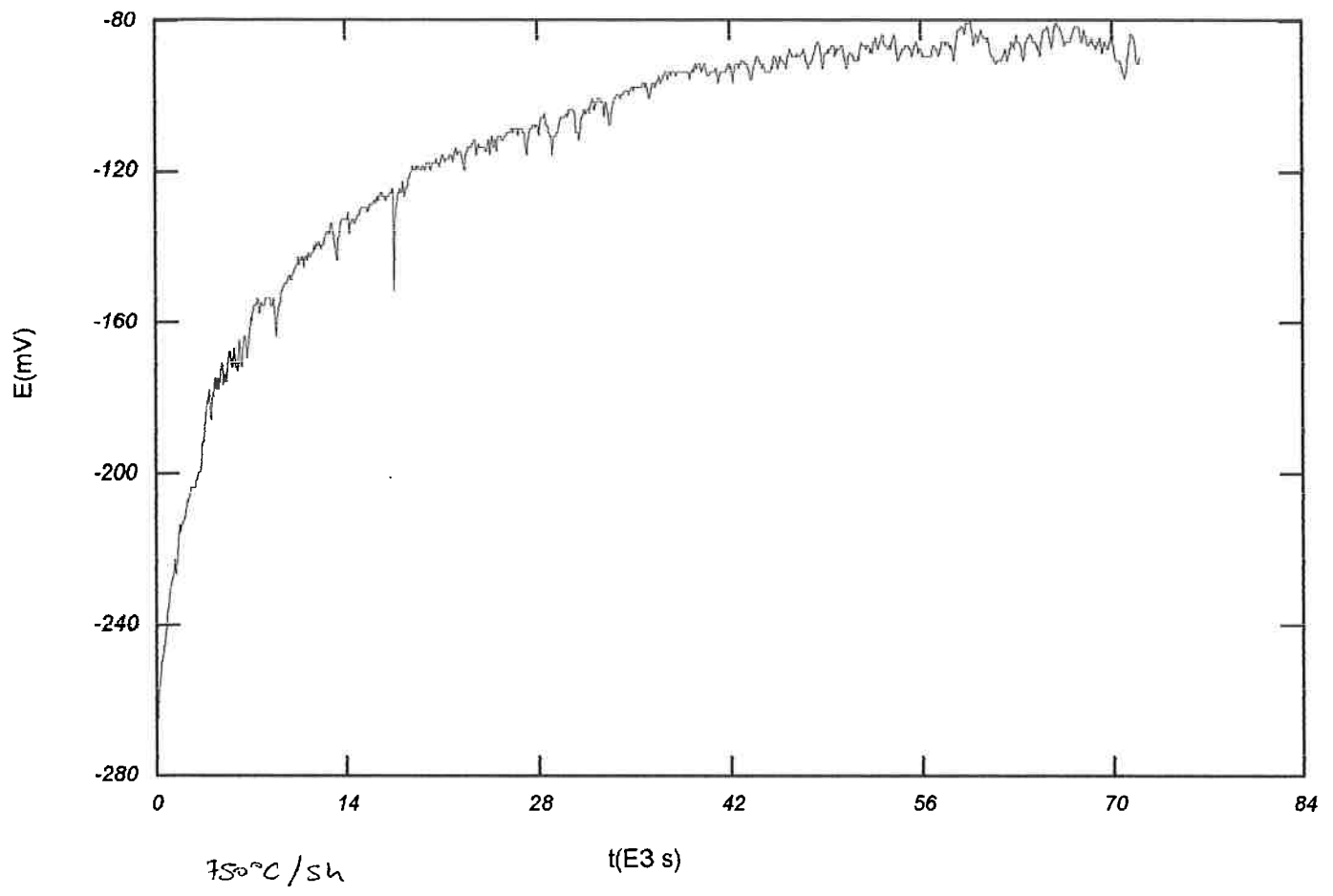
ANEXO 1 a

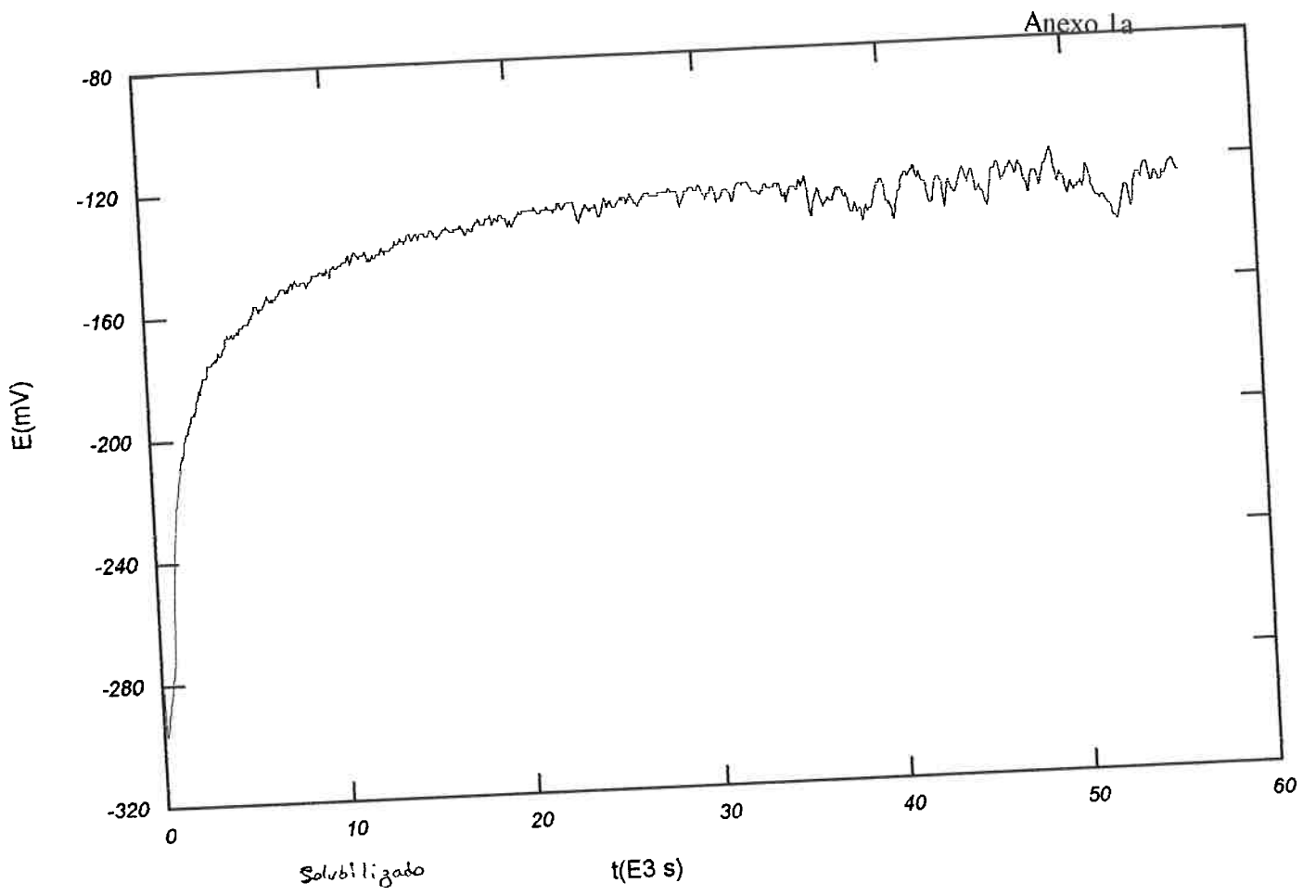








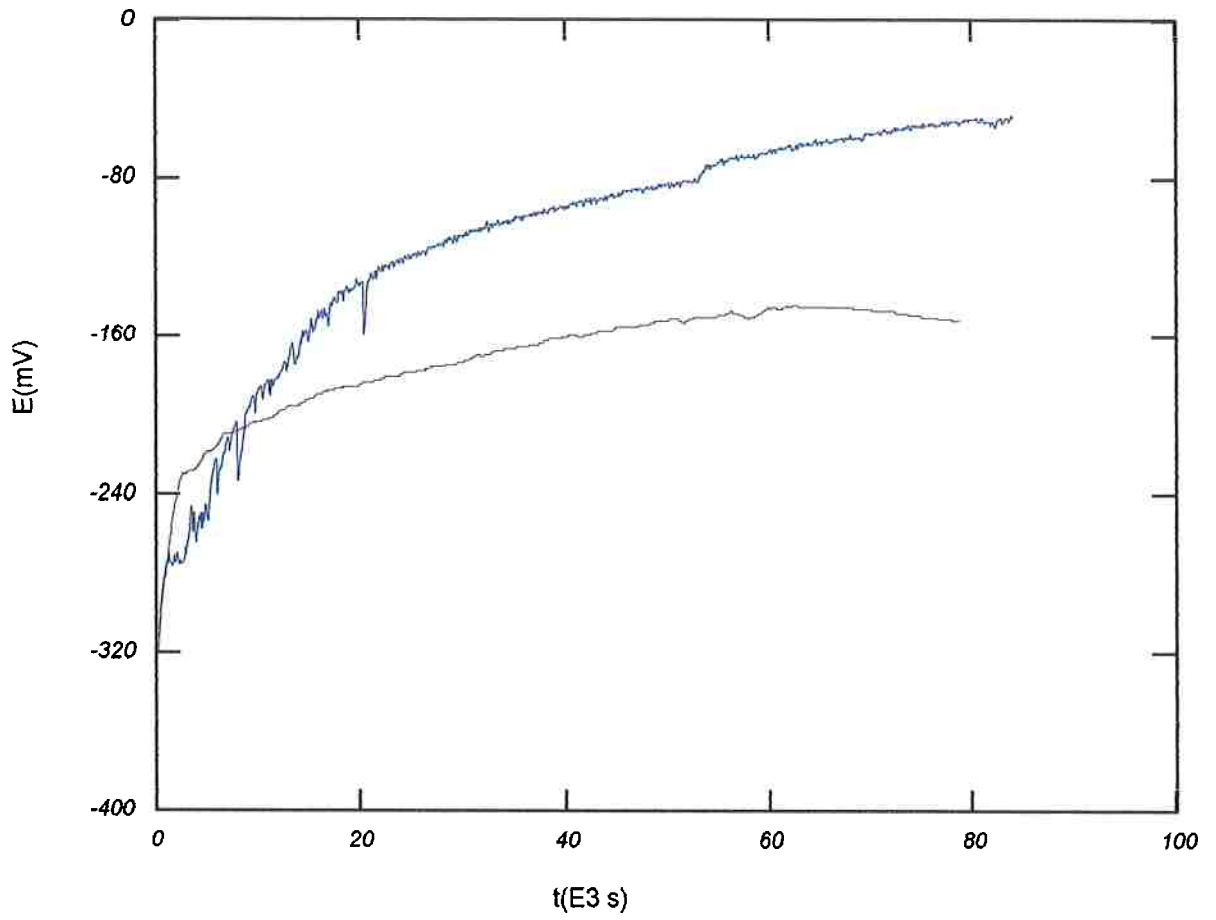




ANEXO 1 b

850-10H.DAT

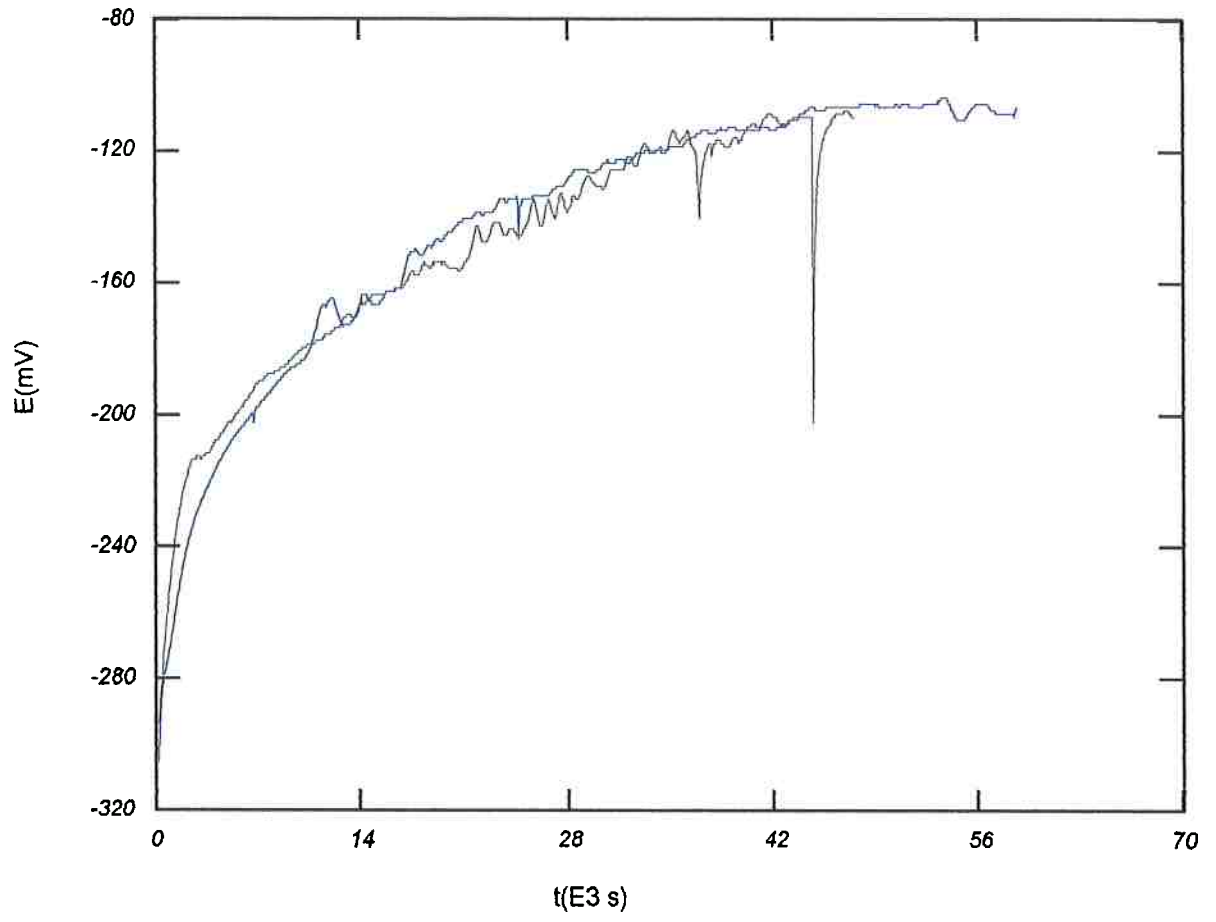
750-10H.DAT



750

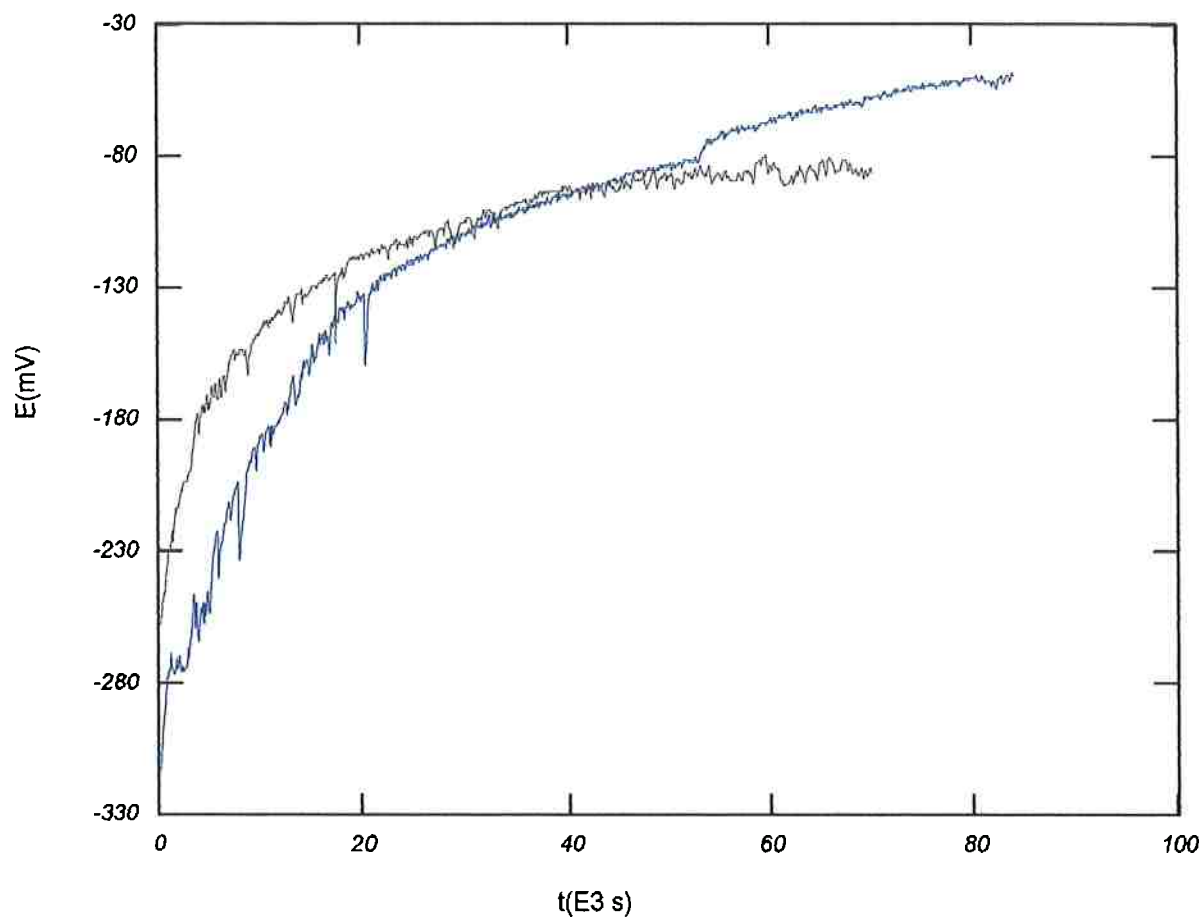
850-75H.DAT

750-75H.DAT



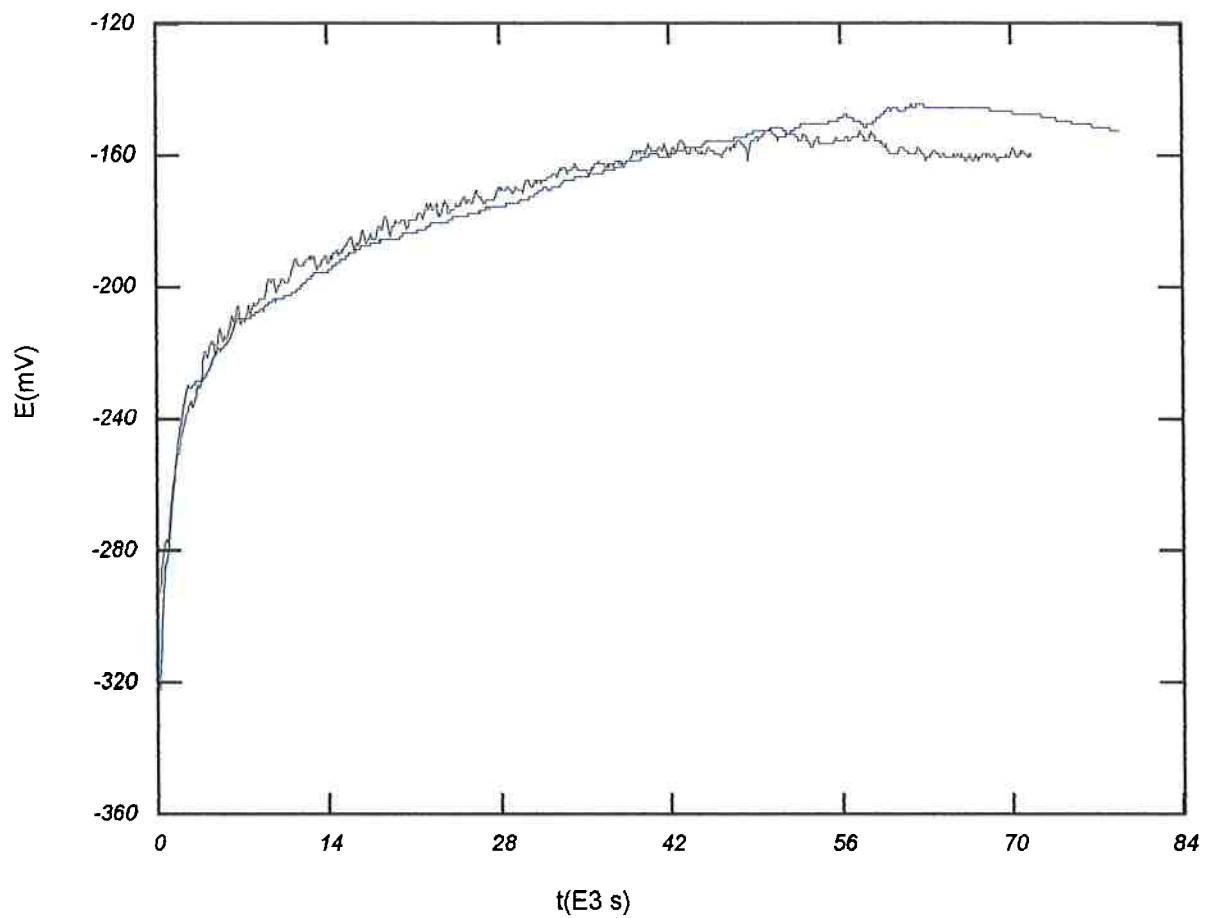
750-5H.DAT

750-10H.DAT



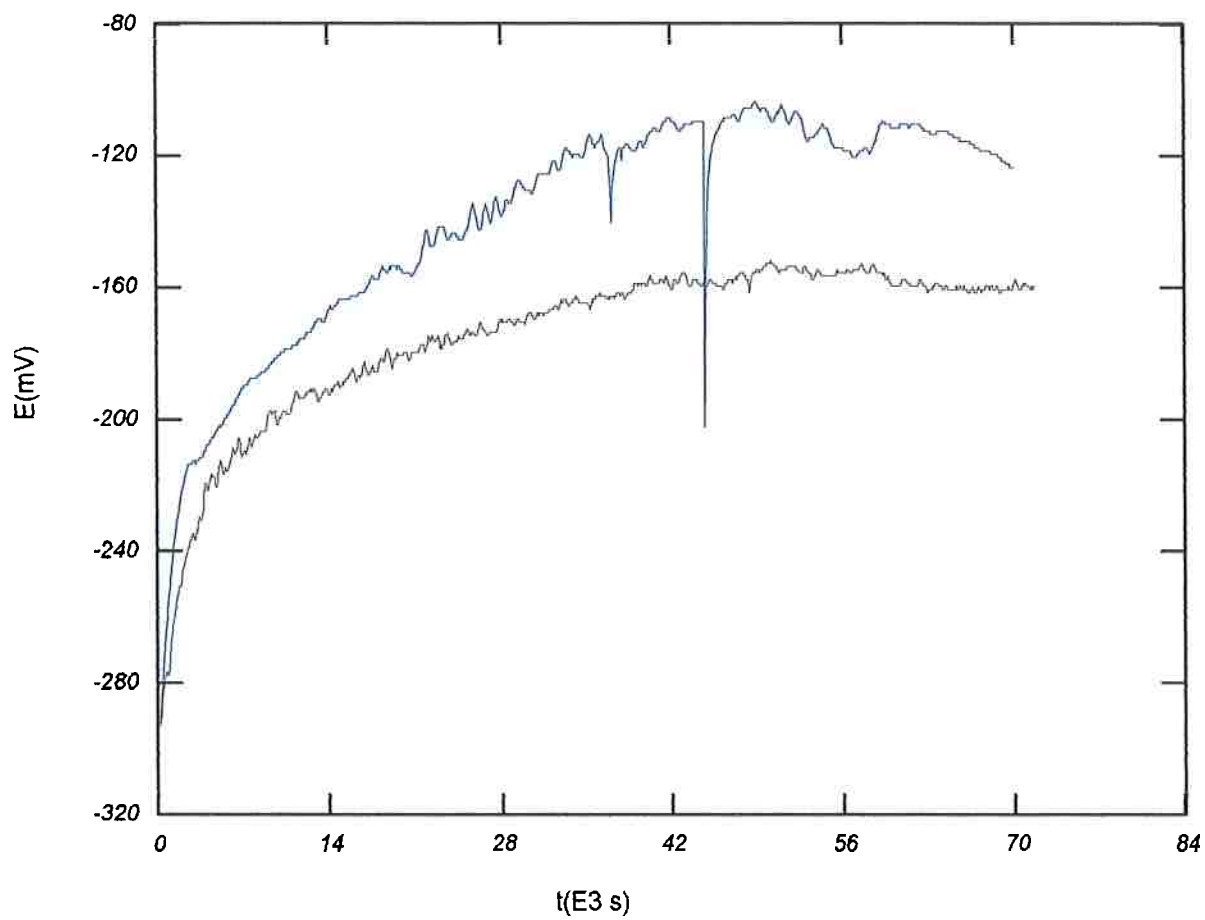
850-5H.DAT

850-10H.DAT



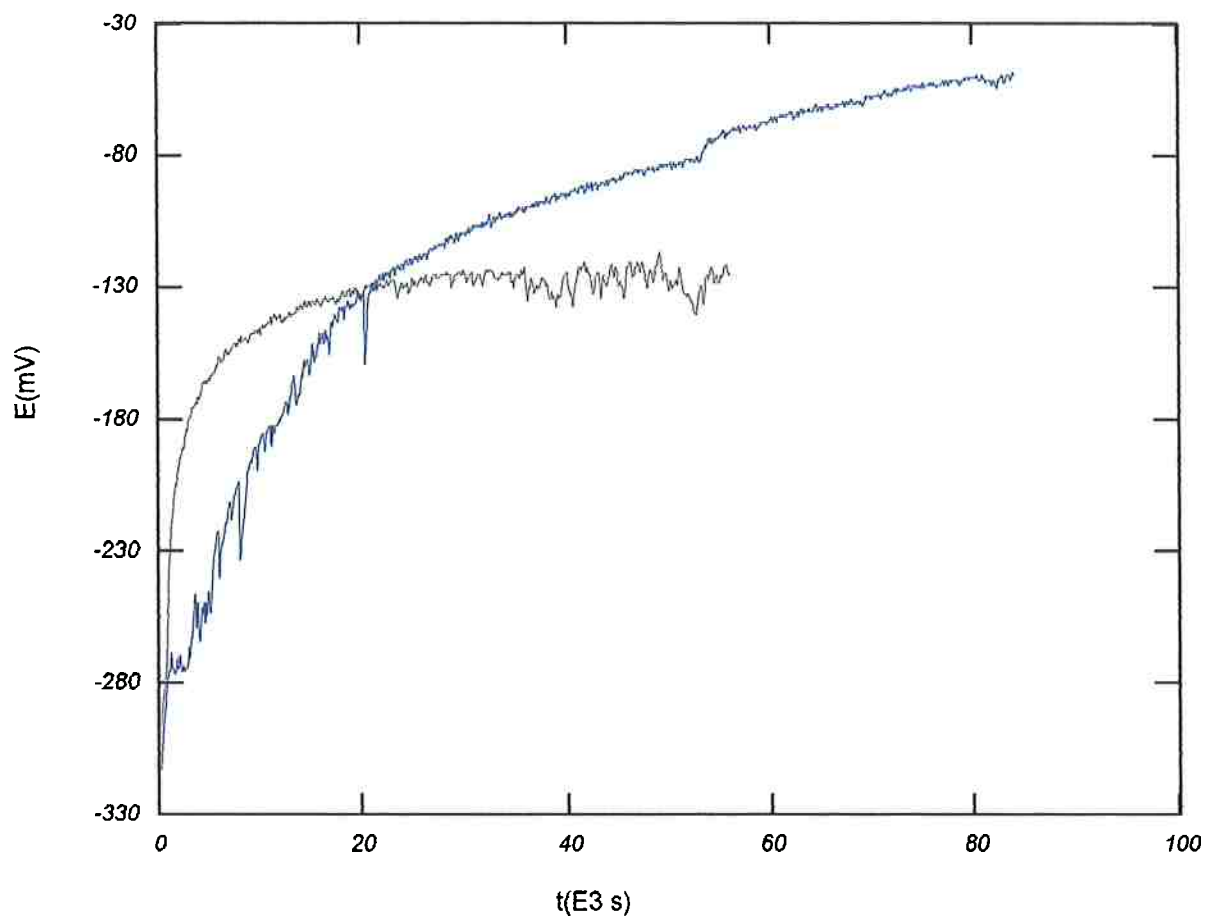
850-5H.DAT

850-75H.DAT

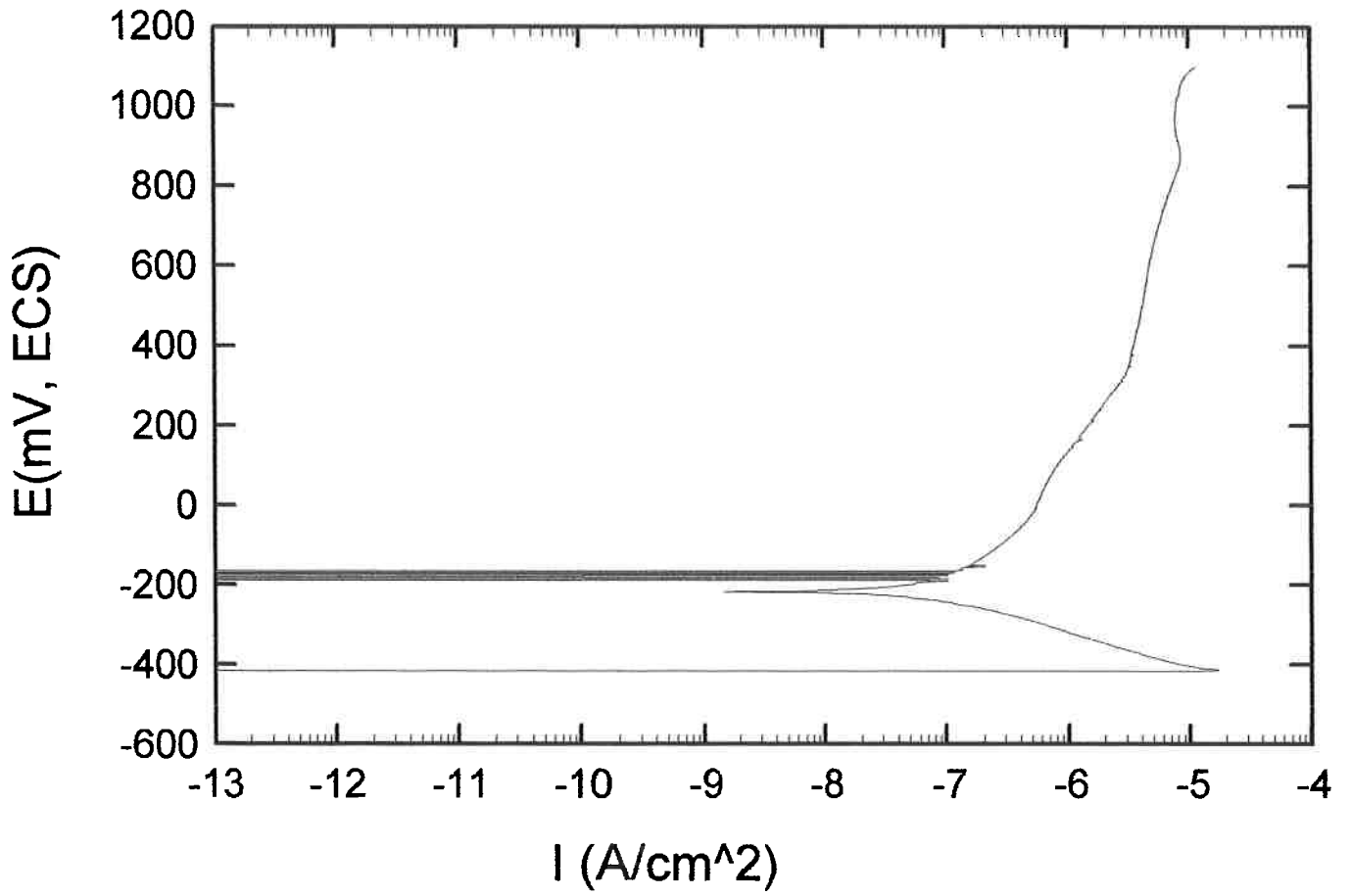


SOLUB.DAT

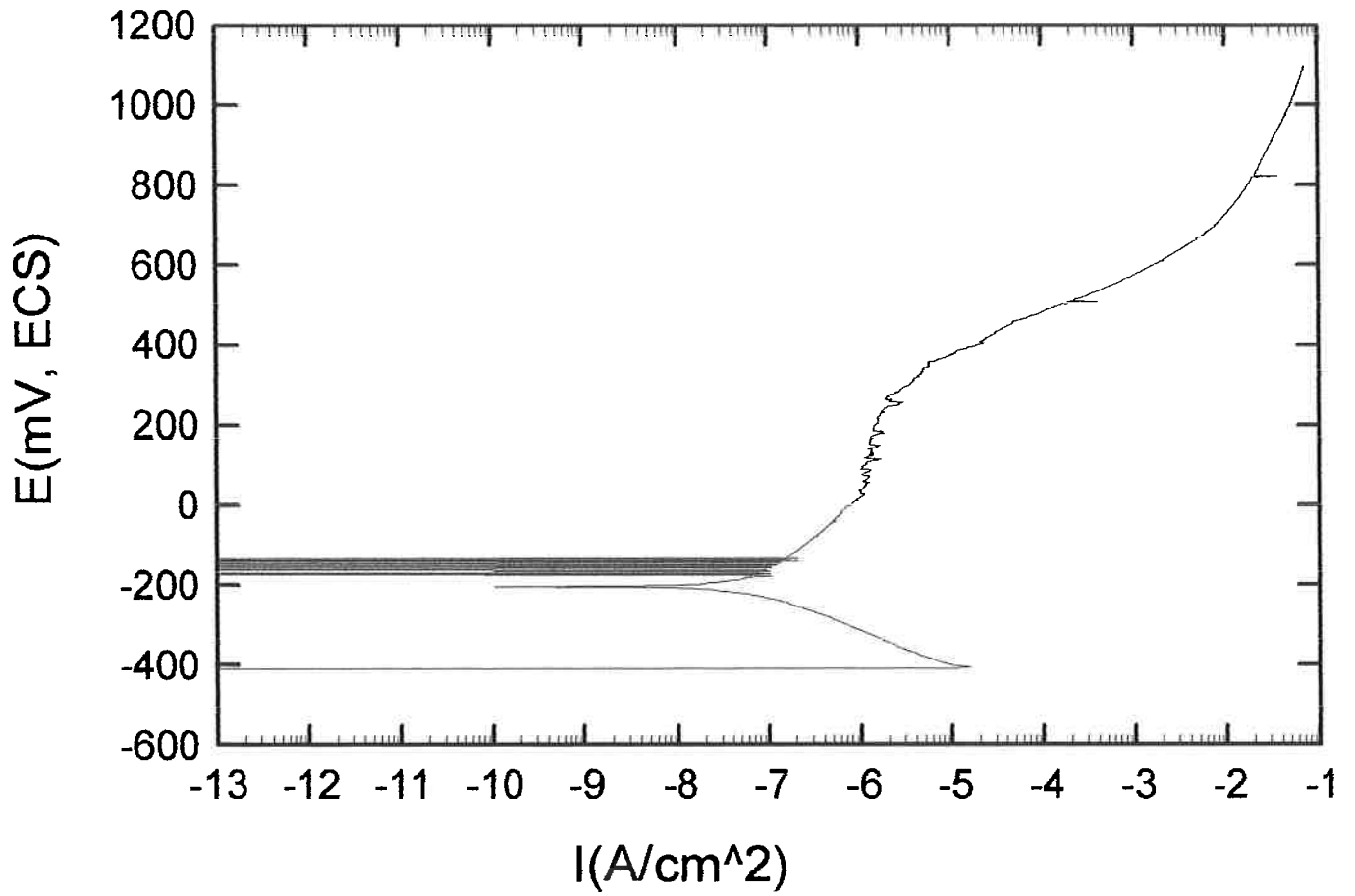
750-10H.DAT



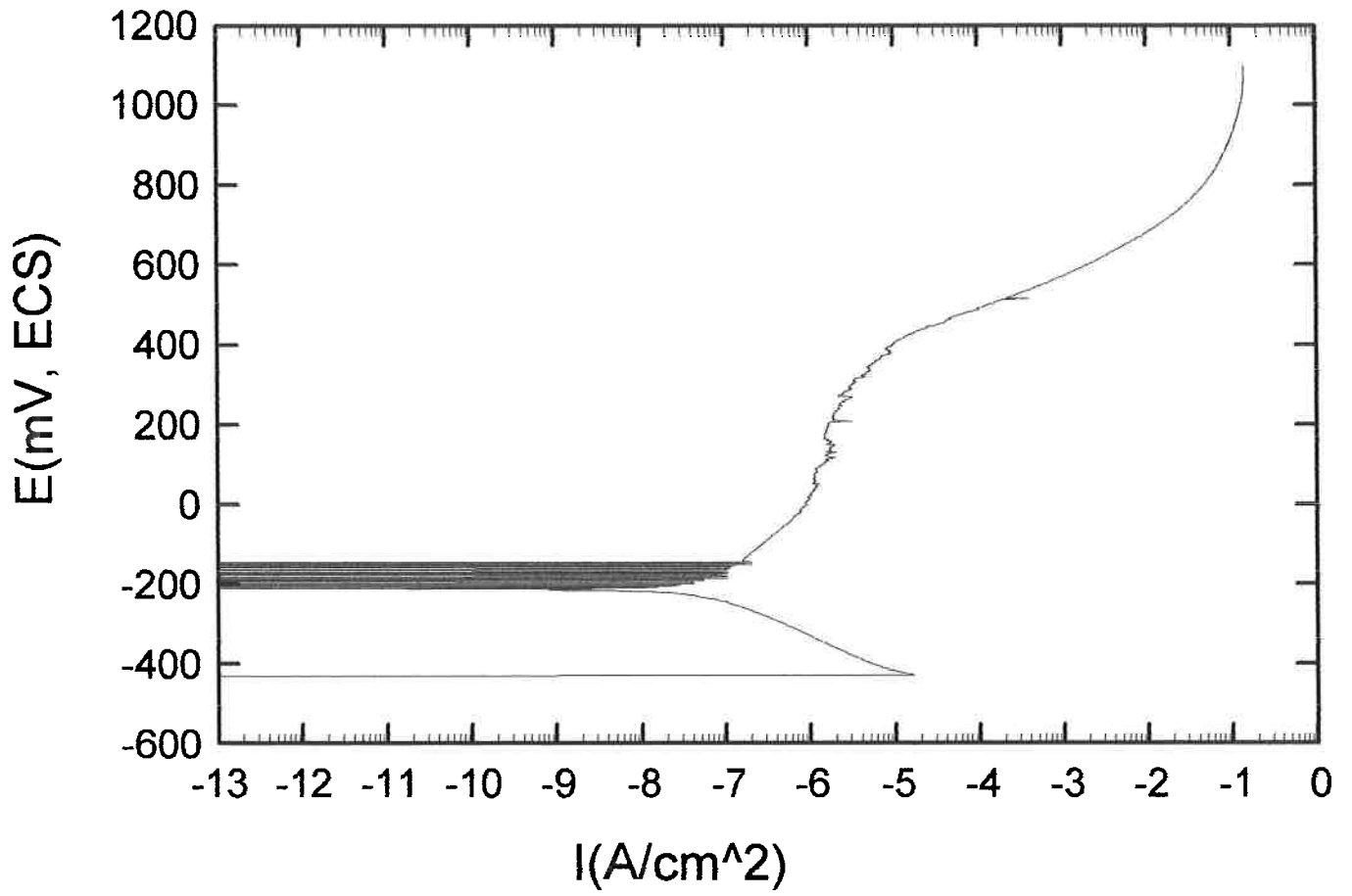
ANEXO 1 c



Curva de polarização potenciodinâmica para a amostra solubilizada.



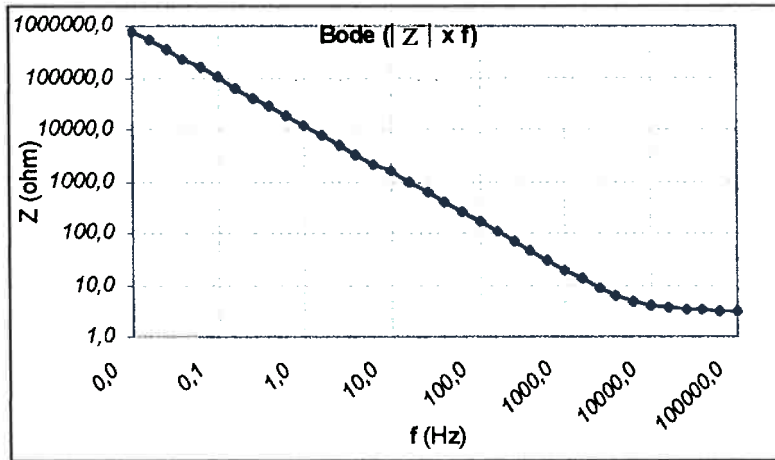
Curva de polarização potenciodinâmica para a amostra tratada a 850°C por 7,5h.



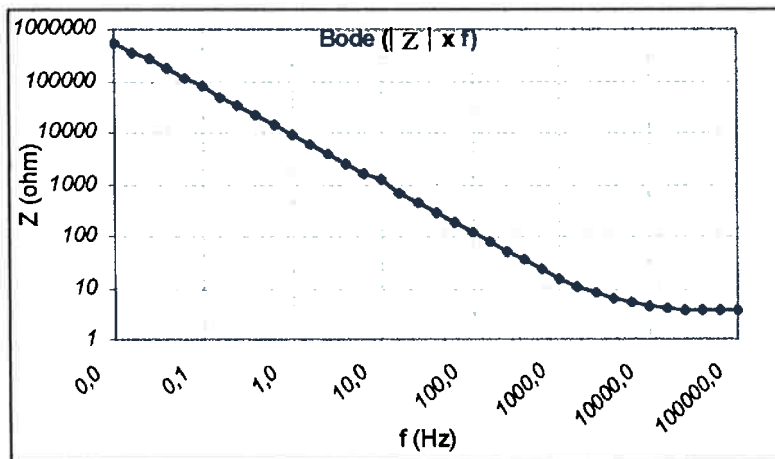
Curva de polarização potenciodinâmica para a amostra tratada a 850°C por 10h.

ANEXO 2 a

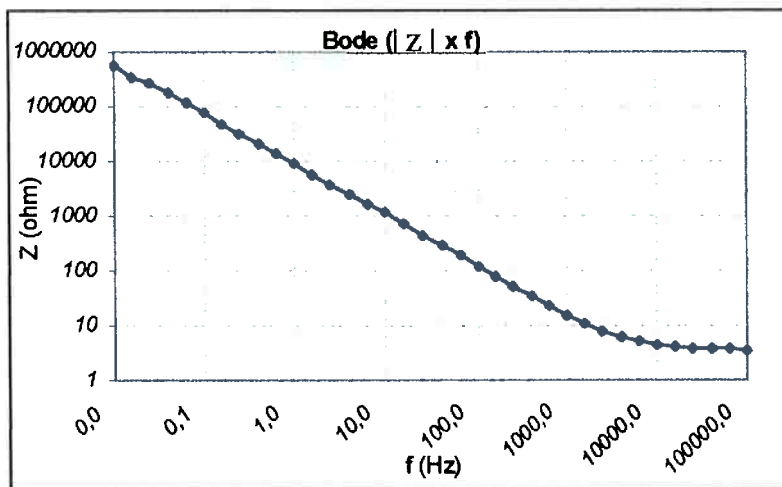
Diagramas de Bode ($|Z| \times f$) Para as Amostras Estabilizadas



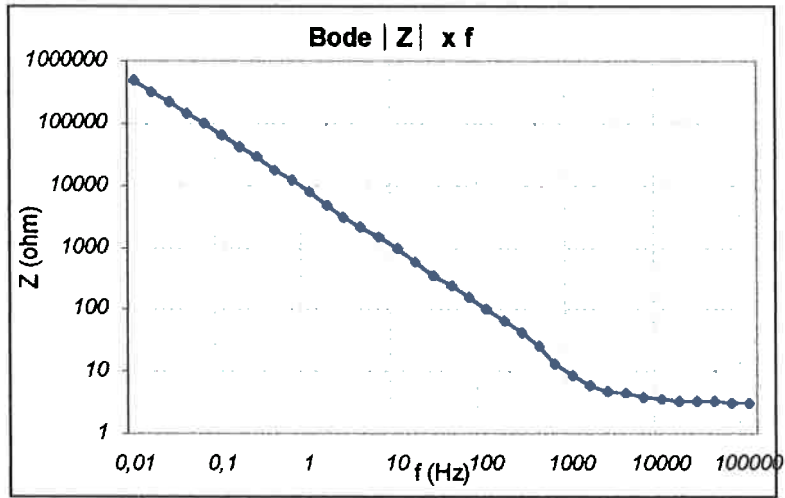
750°C/7,5h



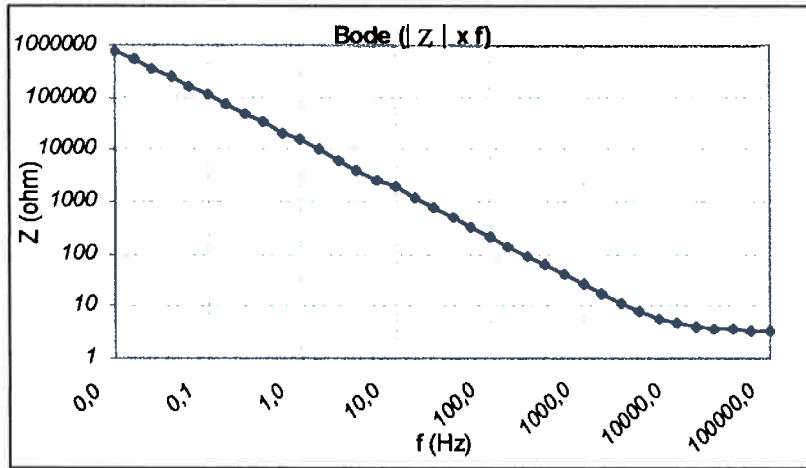
850°C/5h



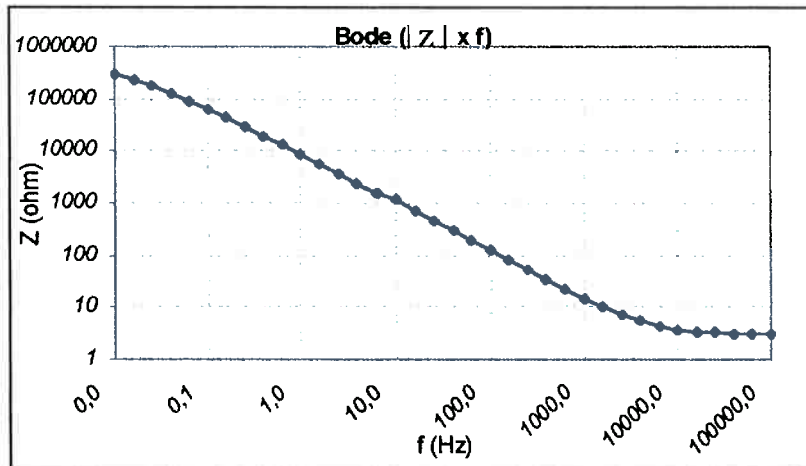
850°C/7,5h



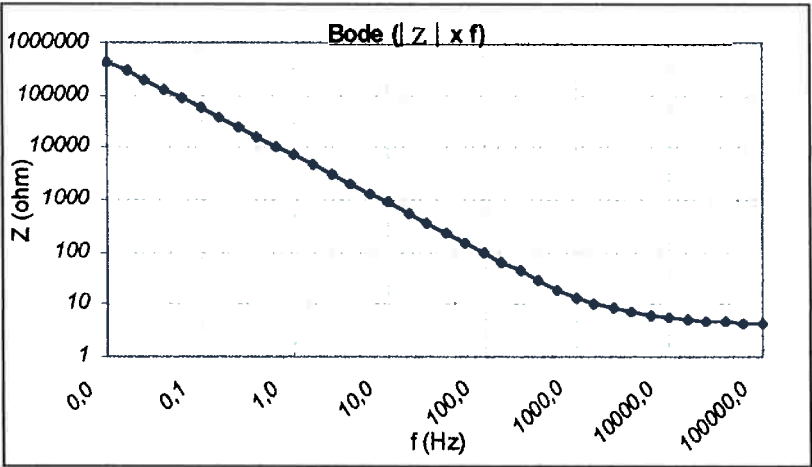
850°C/10h



750°C/10h

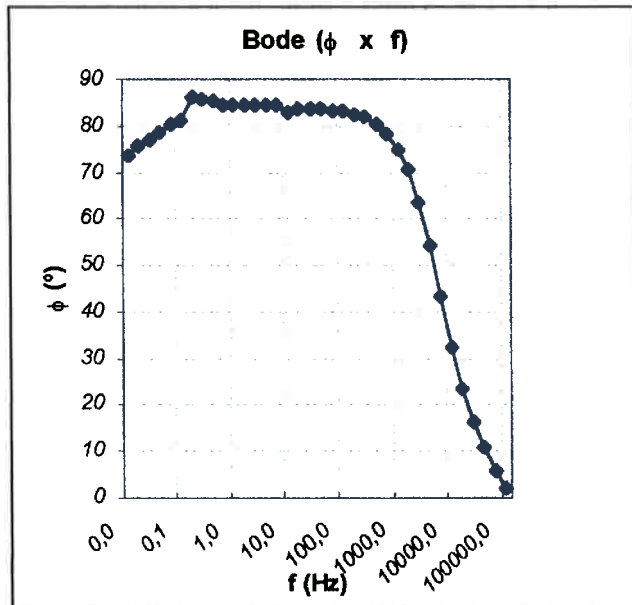


750°C/5h

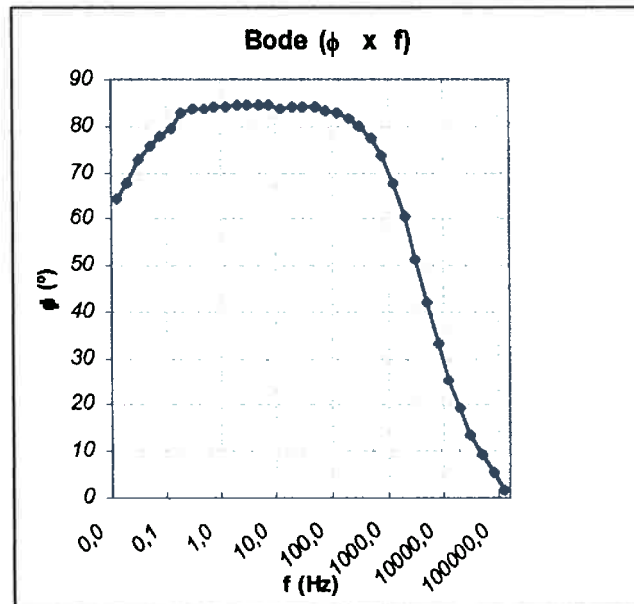


Solubilizado-estabilizado

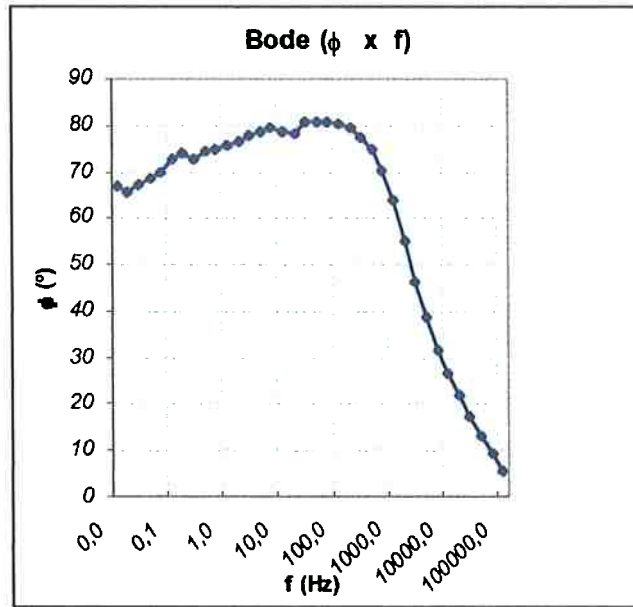
Diagramas de Bode (ϕ x f) Para As Amostras Estabilizadas



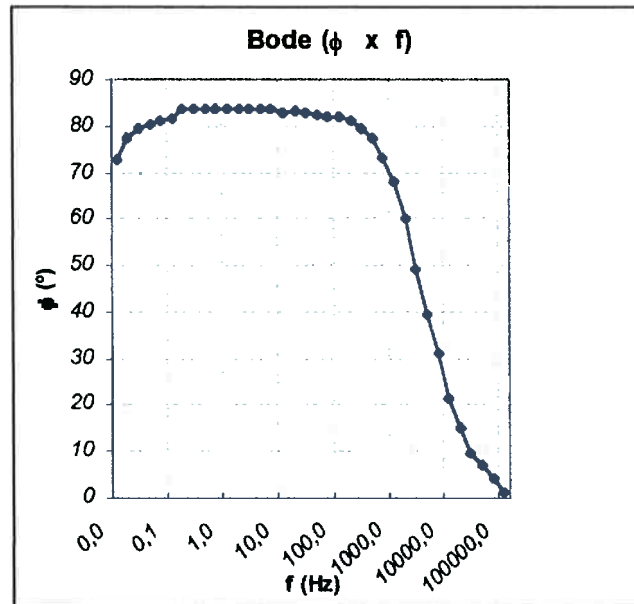
750°C/7,5h



850°C/5h

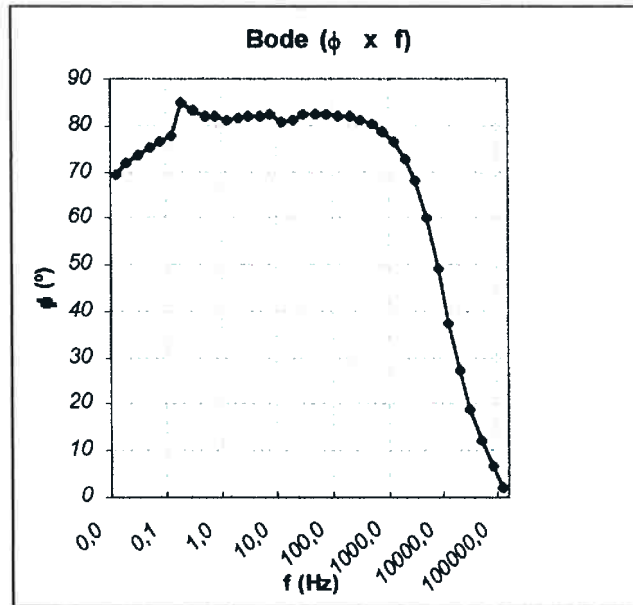


850°C/7,5h

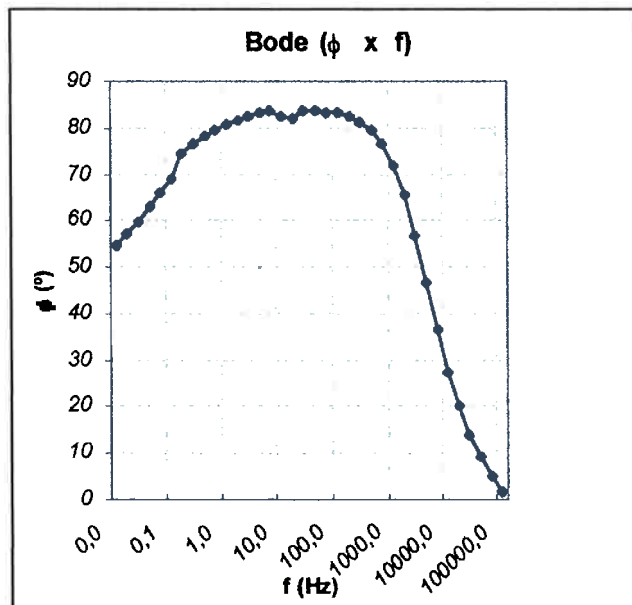


850°C/10h

Anexo 2a

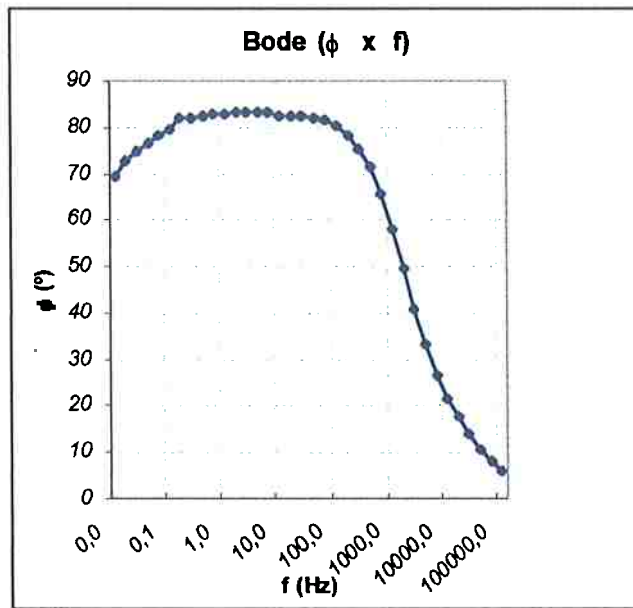


750°C/10h



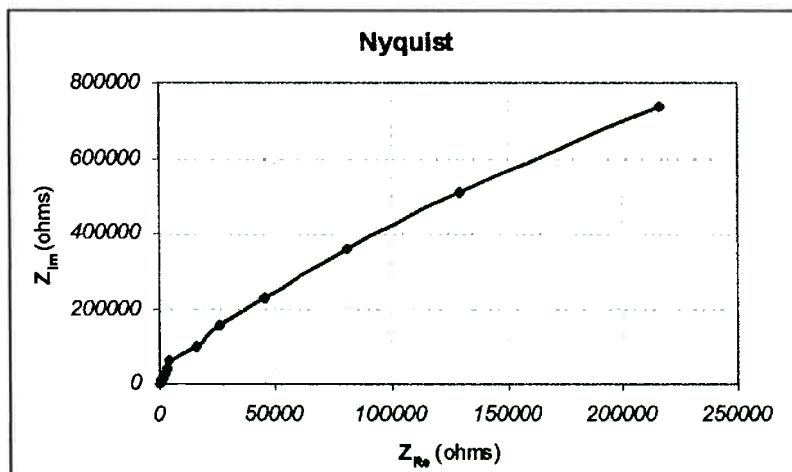
750°C/5h

Anexo 2a

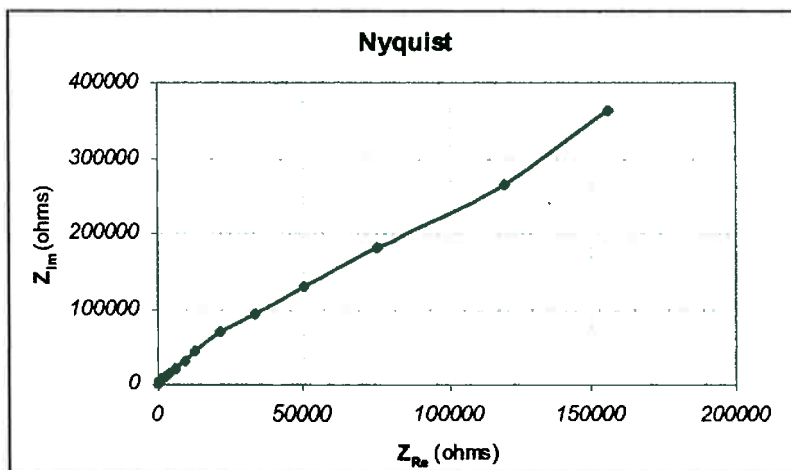


solubilizado

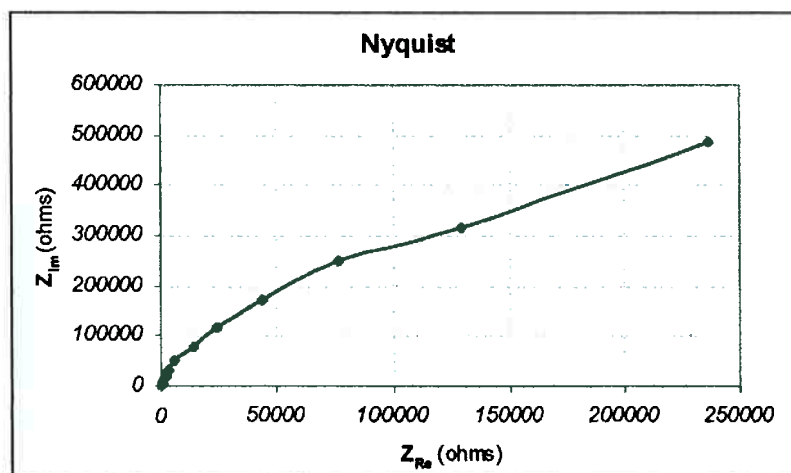
Diagramas de Nyquist Para as Amostras Estabilizadas



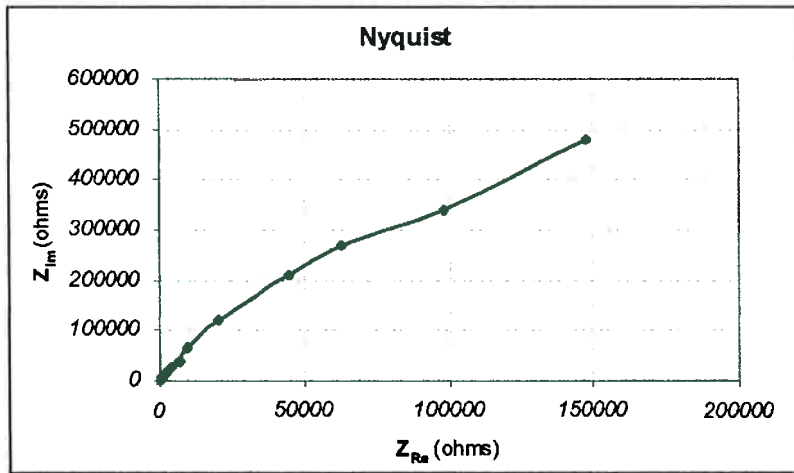
750°C/7,5h



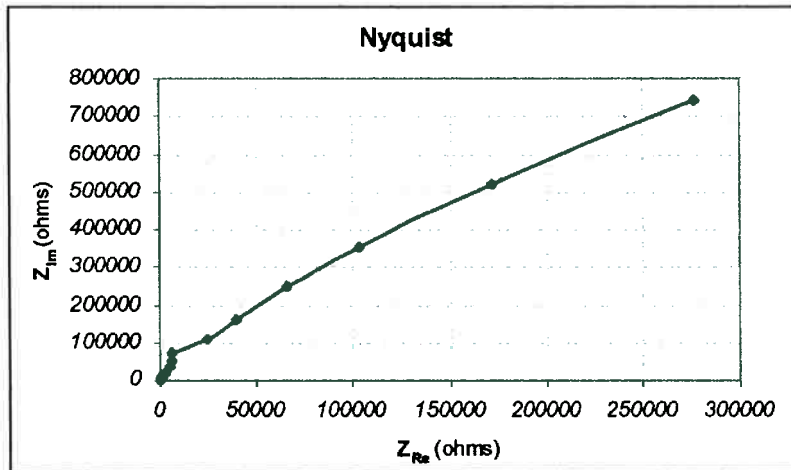
850°C/5h



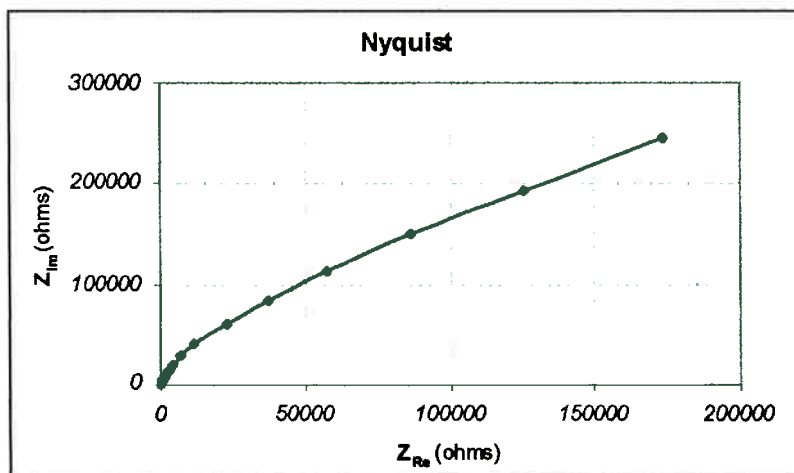
850°C/7,5h



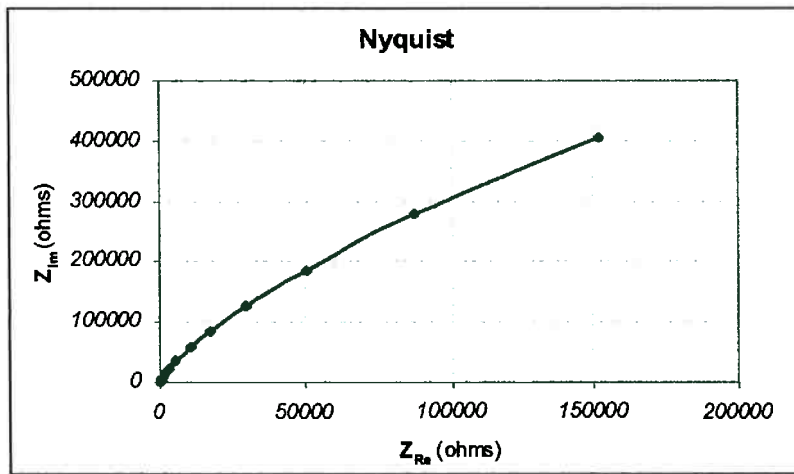
850°C/10h



750°C/10h

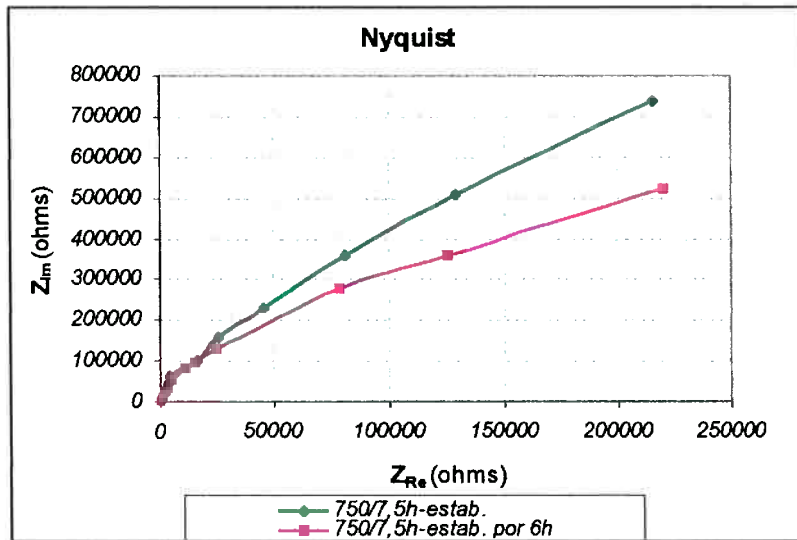


750°C/5h

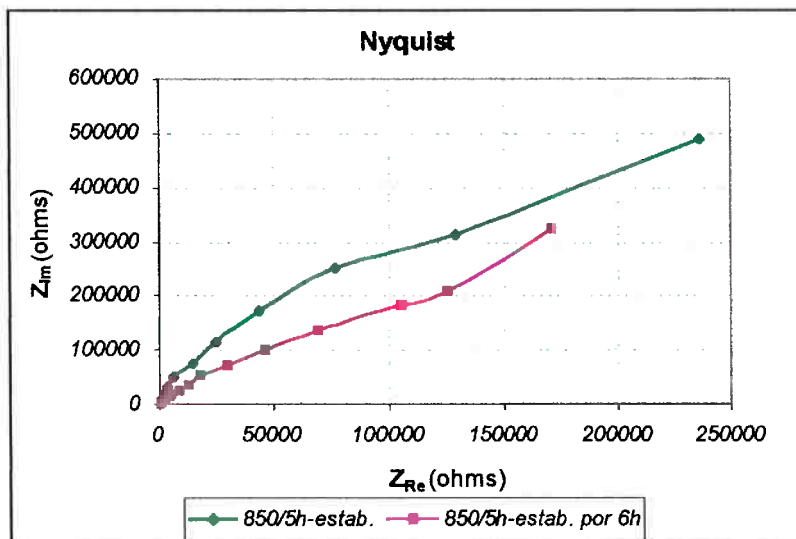


solubilizado

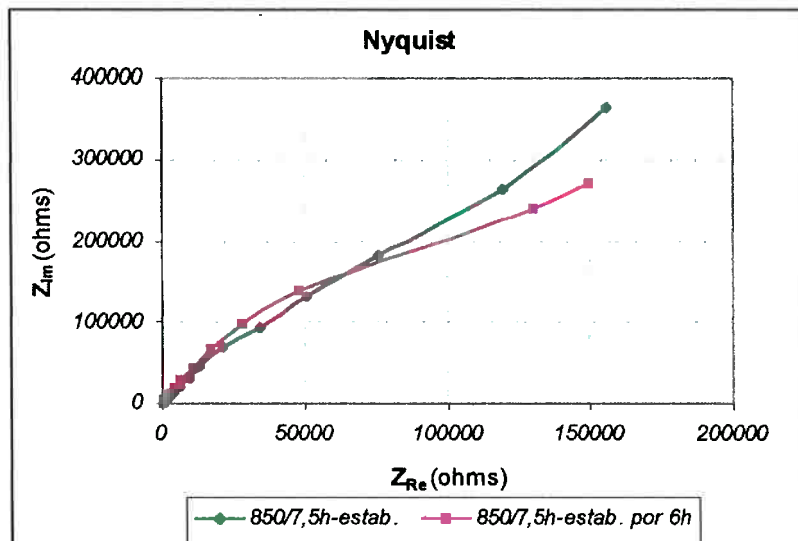
ANEXO 2 b



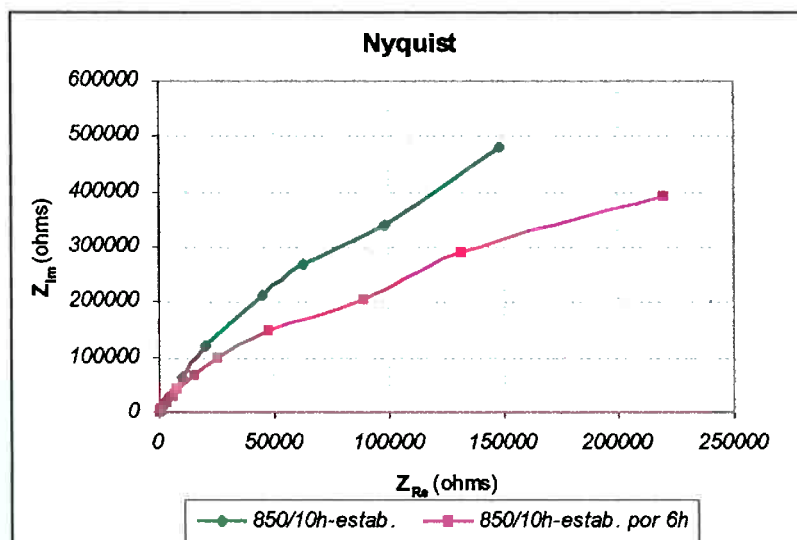
750°C/7,5h; Comparação do diagrama de Nyquist para tempos diferentes de estabilização do potencial de corrosão.



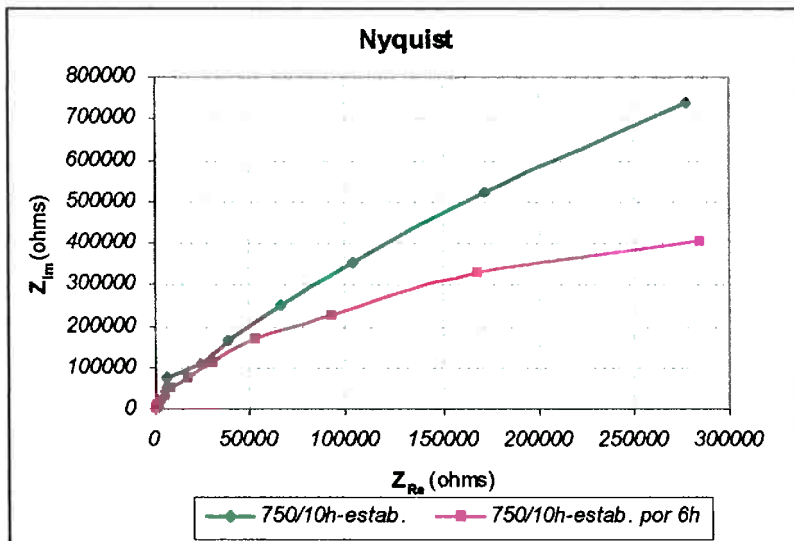
850°C/5h; Comparação do diagrama de Nyquist para tempos diferentes de estabilização do potencial de corrosão.



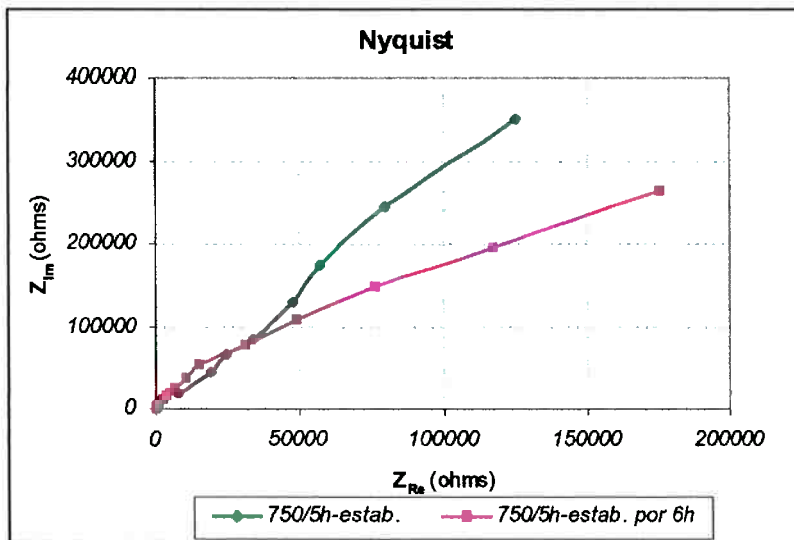
850°C/7,5h; Comparação do diagrama de Nyquist para tempos diferentes de estabilização do potencial de corrosão.



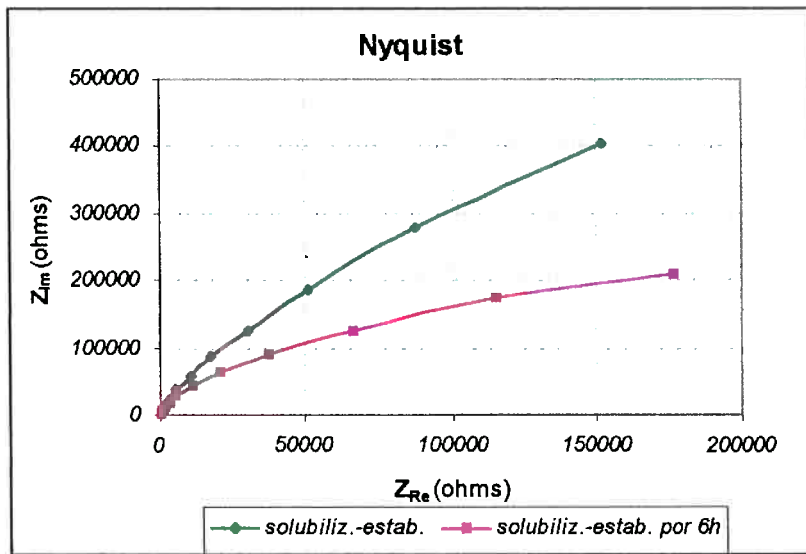
850°C/10h; Comparação do diagrama de Nyquist para tempos diferentes de estabilização do potencial de corrosão.



750°C/10h; Comparação do diagrama de Nyquist para tempos diferentes de estabilização do potencial de corrosão.



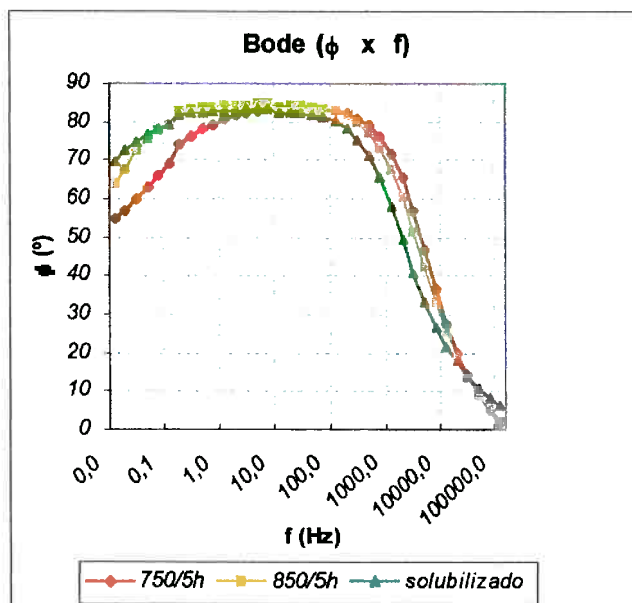
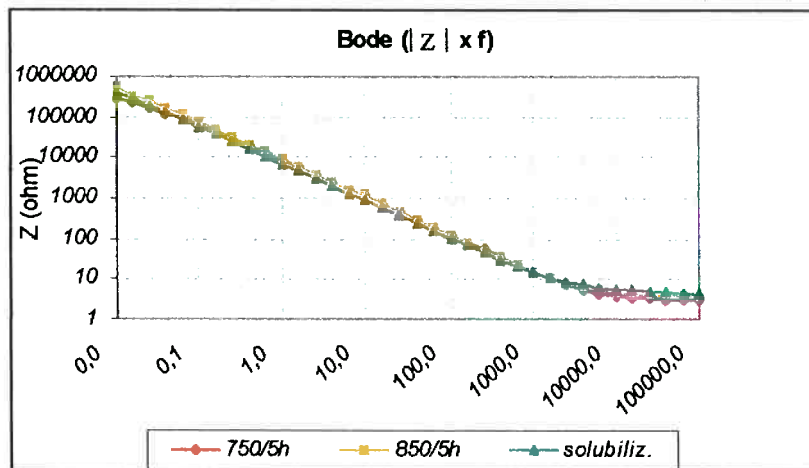
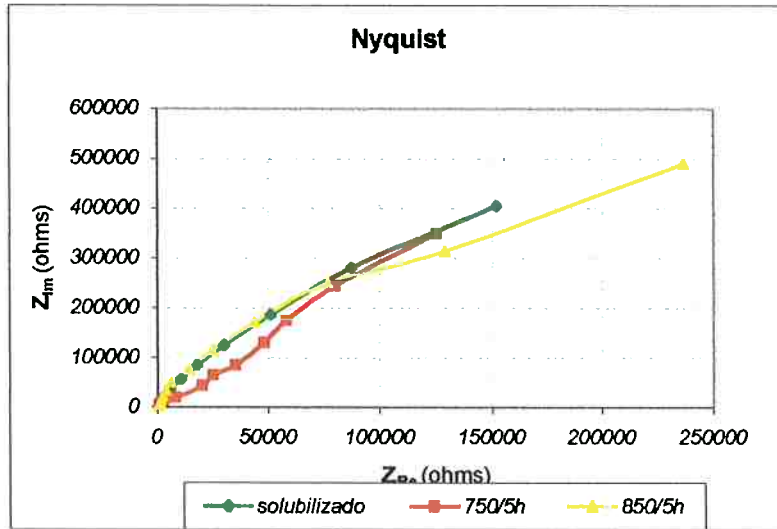
750°C/5h; Comparação do diagrama de Nyquist para tempos diferentes de estabilização do potencial de corrosão.



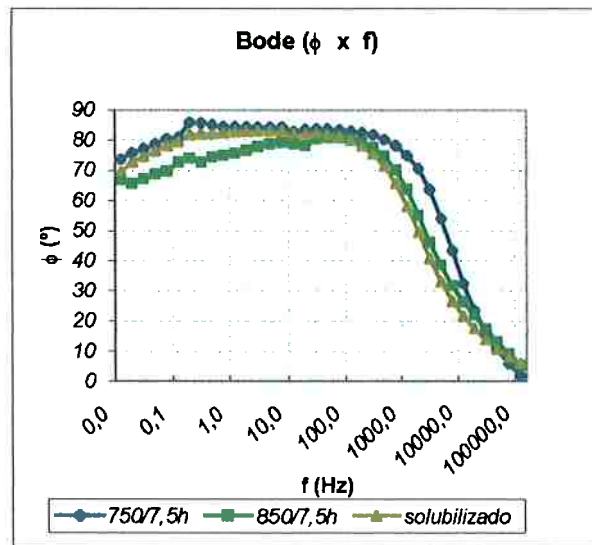
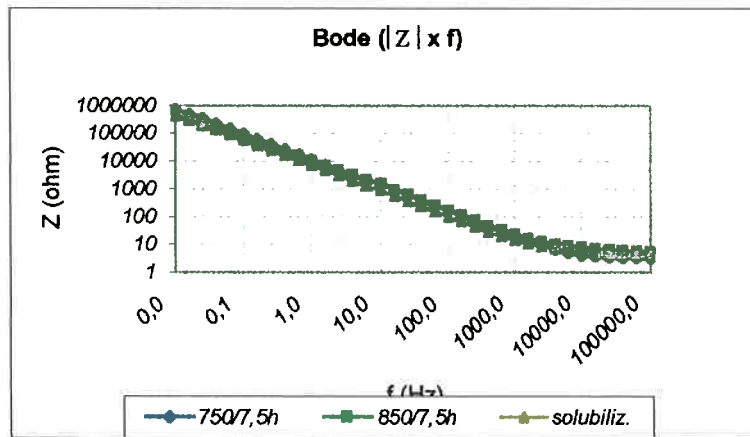
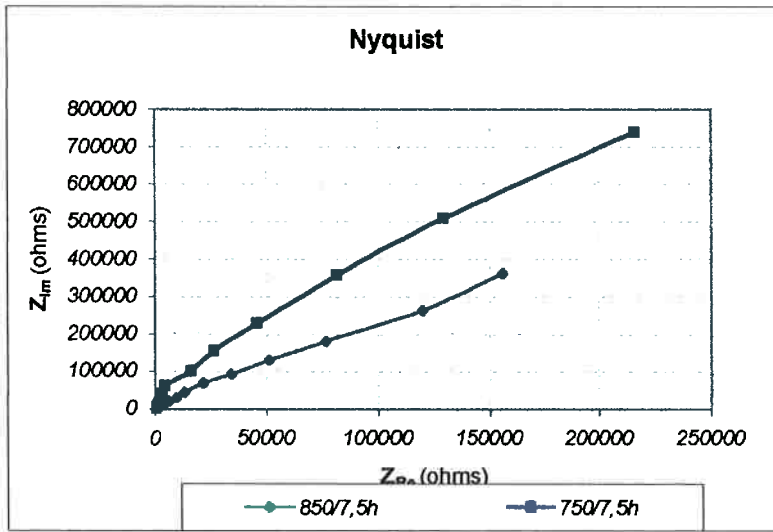
Solubilizado; Comparação do diagrama de Nyquist para tempos diferentes de estabilização do potencial de corrosão.

ANEXO 2 c

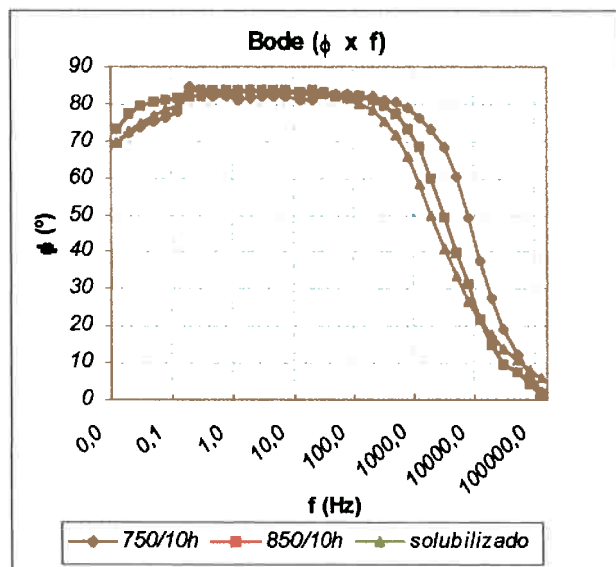
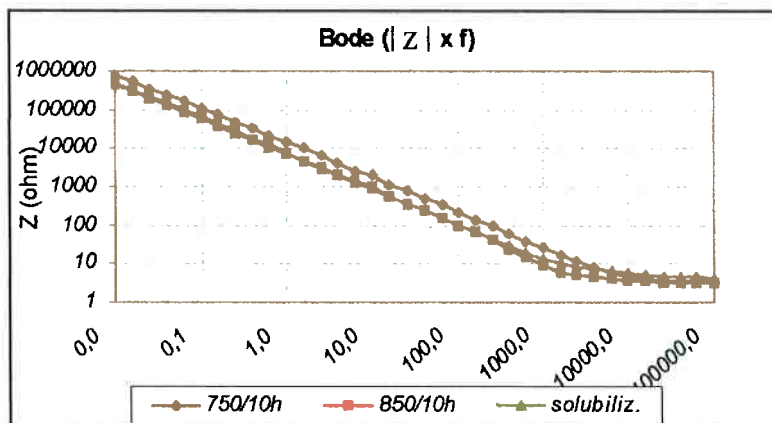
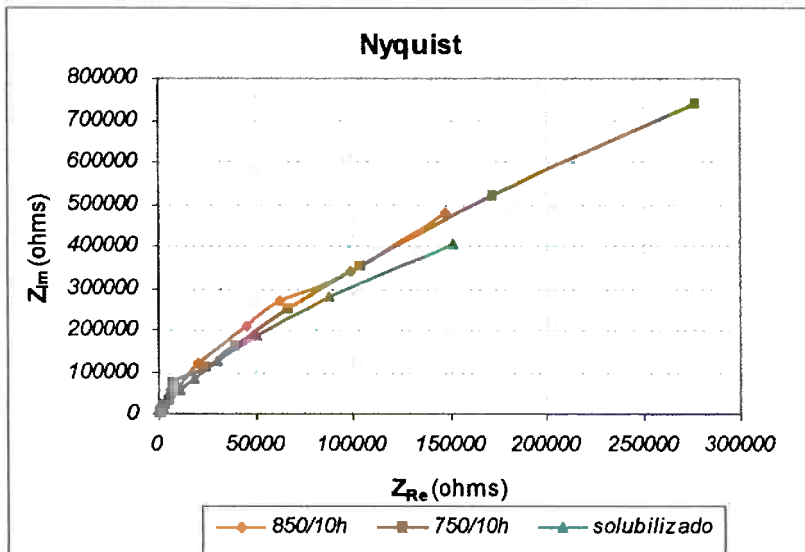
Comparação entre os valores obtidos do diagrama de Nyquist para diferentes temperaturas de tratamento térmico.



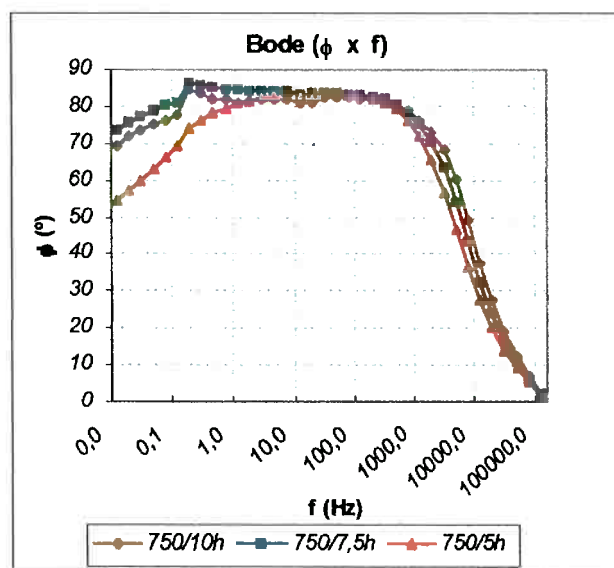
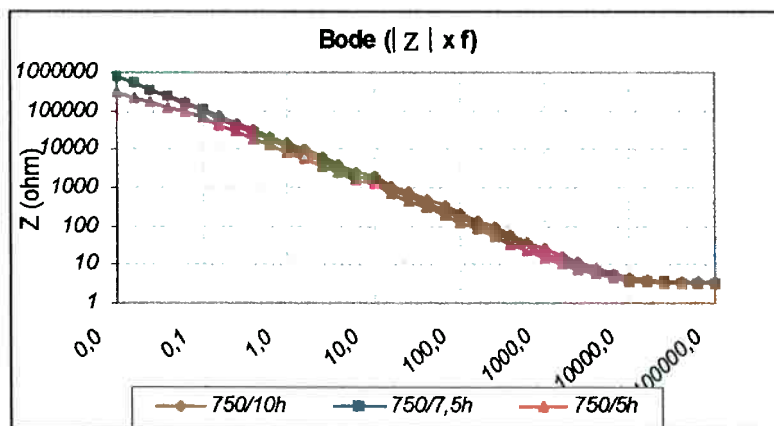
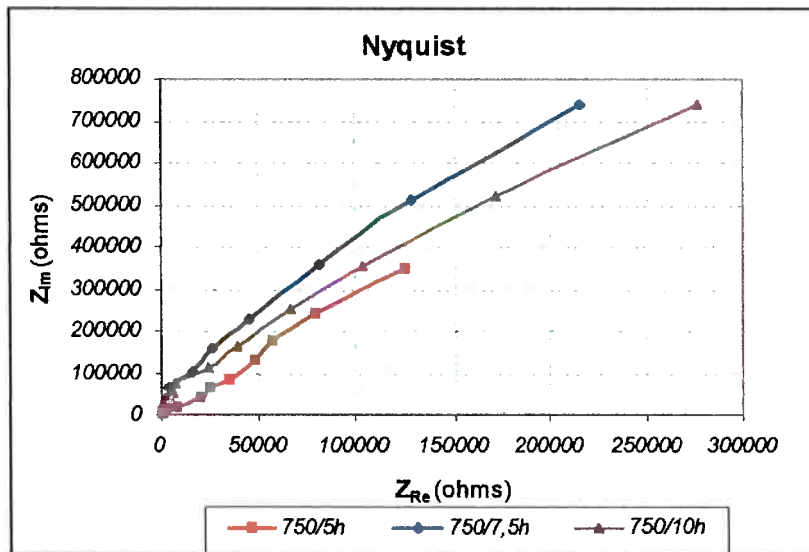
Comparação entre os valores obtidos do diagrama de Nyquist para diferentes temperaturas de tratamento térmico por um tempo de 7,5h.



Comparação entre os valores obtidos do diagrama de Nyquist para diferentes temperaturas de tratamento térmico por um tempo de 10h.



Comparação entre os valores obtidos do diagrama de Nyquist para diferentes tempos de tratamento térmico à temperatura de 750°C.



Comparação entre os valores obtidos do diagrama de Nyquist para diferentes tempos de tratamento térmico à temperatura de 850°C.

