

**UNESP – Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química**

Raone Cardoso de Carvalho Silva

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DO AÇO UNS S32750 SOLDADO POR
SAPNC EM SOLUÇÃO DE CLORETO**

**Araraquara
2021**

Raone Cardoso de Carvalho Silva

ESTUDO ELETROQUÍMICO DO AÇO UNS S32750 SOLDADO POR
SAPNC EM SOLUÇÃO DE CLORETO

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti

Araraquara
2021

FICHA CATALOGRÁFICA

S586e Silva, Raone Cardoso de Carvalho
Estudo eletroquímico do aço UNS S32750 soldado por
SAPNC em solução de cloreto / Raone Cardoso de Carvalho
Silva. – Araraquara : [s.n.], 2021
198 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Assis Vicente Benedetti

1. Aço inoxidável. 2. Soldagem por fricção. 3. Química de
superfície. 4. Microestrutura. 5. Análise eletroquímica.
I. Título.

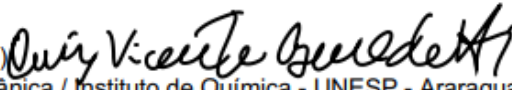
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

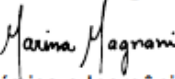
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "ESTUDO ELETROQUÍMICO DO AÇO UNS S32750 SOLDADO POR SAPI EM SOLUÇÃO DE CLORETO"

AUTOR: RAONE CARDOSO DE CARVALHO SILVA

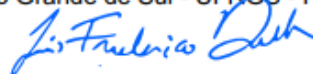
ORIENTADOR: ASSIS VICENTE BENEDETTI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. ASSIS VICENTE BENEDETTI (Participação Virtual) 
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Dr^a MARINA MAGNANI (Participação Virtual) 
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. LUIS FREDERICO PINHEIRO DICK (Participação Virtual)
Departamento de Metalurgia – DEMET / Universidade Federal do Rio Grande de Sul - UFRGS - Porto Alegre



Araraquara, 29 de junho de 2021

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Raone Cardoso de Carvalho Silva

Nascimento: 29 de março de 1994

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Volta Redonda – RJ

Estado Civil: Solteiro

Filiação: William Dimas da Silva e Silva Cardoso de Carvalho

Endereço: Avenida Pedro Aranha Amaral, n. 1100, casa A, Araraquara – SP

E-mail: raonecardoso21@outlook.com

ENDEREÇO PROFISSIONAL: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química de Araraquara, Rua Francisco Degni, 55, Bairro Quitandinha – 14800-060 - Araraquara – SP, Brasil. Telefone +55 (16) 3301-9782

Nome em citações bibliográficas: SILVA, R. C. DE C.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2018 – 2021 - Mestrado em andamento em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

Orientador: Assis Vicente Benedetti.

2013 – 2017 - Graduação em Bacharelado.

Universidade Federal Fluminense – Volta Redonda, UFF, Brasil.

Título: AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS 316L E DUPLEX EM SOLUÇÃO AQUOSA ÁCIDA COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CLORETO A ALTAS TEMPERATURAS.

Orientador: Elivelton Alves Ferreira.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos publicados

FERREIRA, E. A.; **SILVA, R. C. DE C.**; COSTA, L. A. T.; DE OLIVEIRA, C. P. R.; SILVA, G. C.; PAULA, A. DOS S.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Is duplex stainless steel more corrosion resistant than 316L in aqueous acid chloride-containing environments at temperatures higher than 100 °C. CORROSION ENGINEERING SCIENCE AND TECHNOLOGY **JCR**, v. 53, p. 1-8, 2018.

Trabalho publicados em anais de eventos científicos

SILVA, R. C. DE C.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Effect of chloride concentration on the electrochemical behavior of the UNS S32750 alloy welded by FSW. In: XXIV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica – SIBAE 2020, 2020. SIBAE 2020, 2020.

SILVA, R. C. DE C.; FUGIVARA, C. S.; SANTOS, T. F. A.; BENEDETTI, A. V. Electrochemical study of the effect of solder type FSW on UNS S32750 in acid solutions. In: XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – SIBEE 2019, 2019, Ribeirão Preto. SIBEE 2019, 2019.

LIMA, B. R.; **SILVA, R. C. DE C.**; COSTA, L. A. T.; OLIVEIRA, C. P. R.; FERREIRA, E. A. Determinação da espessura de filme de óxido anódico formado sobre o aço duplex a partir do valor do elemento de fase constante do óxido. In: XVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Rio de Janeiro – SBQ-Rio 2017, 2017, Rio de Janeiro. SBQ-Rio 2017, 2017.

Apresentações de trabalho

SILVA, R. C. DE C.; FUGIVARA, C. S.; SANTOS, T. F. A.; BENEDETTI, A. V. Electrochemical study of the effect of solder type FSW on UNS S32750 in acid solutions. 2019. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

SILVA, R. C. DE C.; FERREIRA, E. A. Resistência à corrosão do aço AISI 316 L em sistema de pré-tratamento de biomassa proveniente da cana de açúcar. 2017. (Apresentação de Trabalho/Outra).

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

Participação no XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), 01- 05 de setembro/2019.

Semana Nacional de Ciência e Tecnologia - Agenda Acadêmica UFF. 2016.

Biofísica do neurônio, Universidade Federal Fluminense - Volta Redonda, UFF, Brasil, 2016.

Dedico...

A Deus, meus amados pais, familiares, e a minha namorada. Por todo apoio incondicional em todo esse processo de formação. E a todas as pessoas que me ajudaram nessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

- Em primeiro a Deus, por ter me dado o dom da vida, me guiar e capacitar, nesse e em todos os outros momentos de minha vida.
- Aos meus pais, Willian e Silvana, pelos incontáveis momentos de felicidade, amor, carinho, ensinamentos e exemplos, que me guiaram e fortaleceram nessa trajetória. Obrigado por compreenderem e incentivarem as minhas escolhas. Também a minha família como um todo, que muitas vezes me deram força e apoio.
- Especialmente a minha namorada Manuela, por toda paciência, carinho, companheirismo e apoio incondicional.
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti, pela orientação, ensinamentos, paciência, disposição, incentivos e por ser um exemplo, que me proporcionou durante esse período amadurecimento pessoal e profissional.
- Ao Prof. Dr. Cecilio Sadao Fugivara pela disposição, ensinamentos e apoio no laboratório.
- Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo auxílio que me possibilitou o desenvolvimento da pesquisa.
- Aos meus colegas e amigos de Araraquara e companheiros de laboratório do GEMAT, em especial, Riberto, Jéssica, Fernando, Luis G Marcos e Barbara, pessoas que tive o prazer de conviver, e que muitas vezes me proporcionaram bons momentos.
- Agradeço ao Prof. Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, pelo envio das amostras empregadas.
- Aos membros da banca de qualificação Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto e Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi, que enriqueceram esse estudo com suas relevantes contribuições.
- A todos os funcionários: da Seção Técnica de Pós-Graduação e da biblioteca do Instituto de Química da Unesp de Araraquara.

- Agradeço ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.
- Enfim a todas as pessoas que contribuíram de forma direta e indireta para realização deste trabalho.

...MUITO OBRIGADO!

"Sempre me pareceu estranho que todos aqueles que estudam seriamente esta ciência acabam tomados de uma espécie de paixão pela mesma. Na verdade, o que proporciona o máximo de prazer não é o conhecimento e sim a aprendizagem, não é a posse, mas a aquisição, não é a presença, mas o ato de atingir a meta. "

CARL FRIEDRICH GAUSS

RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex são uma importante classe de ligas metálicas aplicados a diversas áreas para diferentes fins, normalmente em ambientes em que são exigidas boas propriedades mecânicas juntamente com boa resistência à corrosão. Em sua aplicação, constantemente, faz-se necessário a utilização de processos de soldagens, que por submeterem os materiais a altas temperaturas podem ocasionar a formação de precipitados, fases deletérias e o desbalanceamento das fases constituintes (ferrita e austenita), que influenciam a boa performance do material tanto mecânica quanto a resistência à corrosão. Em decorrência disso vem sendo discutido na literatura a aplicação do processo de soldagem por atrito com pino não consumível (SAPNC), que produz uma soldagem com menor entrada de calor, porém apresenta o processo de deformação plástica que está associado ao aumento das velocidades de formação de fases deletérias e precipitados. A superfície das amostras (UNS S32750) soldadas e não soldadas foram estudadas microestruturalmente por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica (MO), quimicamente por dispersão de energia de raios X (*Energy Dispersive X Ray Spectroscopy* - EDXS) e eletroquimicamente em soluções com diferentes concentrações de cloreto ($0,6$ a 3 mol L^{-1}) e em diferentes temperaturas (25 a $85 \text{ }^\circ\text{C}$), usando as técnicas de potencial de circuito aberto (E_{OPC}), curva de polarização cíclica (CPC), cronoamperometria (CA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e Mott-Schottky. Os resultados de quantificação das fases principais indicam um leve aumento da fração de austenita com a maior variação sendo no lado do retrocesso da ferramenta; a composição química das fases concorda com o previsto, devido ao aumento da fração de austenita, não sendo identificadas fases deletérias ou precipitados nas regiões de solda. Os ensaios eletroquímicos apontam para uma maior resistência à corrosão do metal base em $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e para ambos metal base e soldada dois comportamentos distintos são verificados: o primeiro na concentração de cloreto $0,6$ até 2 mol L^{-1} e para ambas as amostras se tem, em geral, uma diminuição da resistência à corrosão com o aumento de cloreto em solução; no segundo entre 2 e 3 mol L^{-1} observou-se o oposto com o aumento da resistência à corrosão. Esse comportamento deve-se ao enriquecimento de elementos de liga mais nobres no filme passivo. Porém em temperaturas mais elevadas ($85 \text{ }^\circ\text{C}$) as amostras soldadas apresentaram maior resistência à corrosão, isso deve-se aos menores caminhos de difusão.

PALAVRAS-CHAVE: Super duplex. SAPNC. FSW. Mott-Schottky. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

ABSTRACT

Duplex stainless steels are an important class of metallic alloys applied to various areas for different purposes, usually in environments where good mechanical properties together with good corrosion resistance are required. In its application it is constantly necessary to use welding processes, which, by subjecting the materials to high temperatures, can cause the formation of precipitates, deleterious phases and the unbalance of the constituent phases (ferrite and austenite), which influence the good performance of both mechanical material and corrosion resistance. As a result of this, the application of the Friction Stir Welding (FSW) that produces a weld with less heat input, has been discussed in the literature. However, it presents the plastic deformation that is associated with the rate increasing of formation of precipitates and deleterious phases. The surface of the welded and non-welded samples (UNS S32750) was microstructurally investigated by scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (MO), chemically by energy dispersive X ray spectroscopy (EDXS) and electrochemically in solutions with different chloride concentrations (0.6 to 3 mol L⁻¹) and at different temperatures (25 to 85 °C), by the open circuit potential (E_{OPC}), cyclic polarization curves (CPC), chronoamperometry (CA), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques, and Mott-Schottky analysis. The quantification of the main phases indicates a slight increase in the fraction of austenite with the greatest variation being on the side of the tool retraction, the chemical composition of the phases agrees with the prediction, due to the increase in the austenite fraction, no deleterious phase or precipitates were identified in the welded regions. The electrochemical tests point to a higher resistance against corrosion of the base metal at 25 °C, two different behaviors for both base metal and weld are verified: the first for chloride concentrations from 0.6 to 2 mol L⁻¹ and for both samples, in general, it is observed a decrease of corrosion resistance with the increase of chloride in solution; the second between 2 and 3 mol L⁻¹ the opposite was observed, i.e., an increase of corrosion resistance, being this behavior linked to the enrichment of nobler alloy elements in the passive film. However, at higher temperatures (85 °C) the welded samples showed greater resistance to corrosion, this is due to the smaller diffusion paths.

KEYWORDS: Super duplex. SANPC. FSW. Mott-Schottky. Electrochemical Impedance Spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1** - Diagrama de Schaeffler. Efeito dos elementos de liga sobre a 32
composição microestrutural do aço.
- Figura 1.2** - Ilustração dos processos de modificação do AISI 304 para 33
produção de outras ligas.
- Figura 1.3** - Estrutura austeno-ferrítica de aço inoxidável duplex laminado 34
a quente. Fase escura (ferrita), clara (austenita).
- Figura 1.4** - Seção do diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni. 38
- Figura 1.5** - Diagrama tempo vs. temperatura das formações de fases 39
prejudiciais em relação aos efeitos dos elementos de liga no aço
inoxidável duplex.
- Figura 1.6** - Curva de polarização anódica (densidade de corrente vs. 43
potencial) de metais que apresentam passivação.
- Figura 1.7** - Efeito de alguns elementos de liga sobre a curva de 45
polarização de aços inoxidáveis.
- Figura 1.8** - Representação esquemática da composição do filme e da 47
matriz.
- Figura 1.9** - Comportamento interfacial de semicondutores dos tipos n e p 50
em contato com um eletrólito.
- Figura 1.10** - Representação esquemática do modelo proposto por 52
HAKIKI *et al.* (1995) para estrutura do filme passivo forma em aço
inoxidável austenítico AISI 304.
- Figura 1.11** - Ciclo de produção e deterioração de materiais metálicos. 55
- Figura 1.12** - Representação esquemática de alguns dos tipos de 56
corrosão.
- Figura 1.13** - Esquema ilustrativo dos processos de crescimento de pites, 58

exemplo célula oclusa.

Figura 1.14 - Sequência ilustrativa do processo de soldagem por atrito com pino não consumível. 61

Figura 1.15 - Macrorregiões observadas na junta soldada por SAPNC, destacando a assimetria presente no processo. 61

Figura 1.16 - Exemplo de ferramentas: (a) ferramenta convencional; (b) pino tipo Whorl™; e (c) pino MX Triflute™. 63

Figura 2.1 - Exemplo do posicionamento da célula convencional (diâmetro 1,13 cm), e minicélula (diâmetro 0,54 cm), na amostra soldada. 70

Figura 3.1 - Imagens de MO obtidas pela revelação com solução NaOH 40% (m) das regiões: A) MB; B) ZTA-ZTMA-LA; C) ZM-LA; D) ZM-LR; e E) ZTMA-ZTA-LR. 76

Figura 3.2 - Imagens de MO obtidas pela revelação com solução Beraha modificado das regiões: A) MB; B) ZTA-ZTMA-LA; C) ZM-LA; D) ZM-LR; e E) ZTMA-ZTA-LR. 77

Figura 3.3 - Comparação da mesma região tratada por Beraha modificado: MEV da região de metal base A); e MO da mesma região de metal base B). 78

Figura 3.4 - Método DL-EPR aplicado a ambas as amostras com diferentes velocidades de varredura de potencial (0,5; 1; 1,5; e 5 mV s⁻¹). 82

Figura 3.5 - Ensaios de circuito aberto selecionados das amostras MB e S em diferentes concentrações de cloreto: A) 0,6, 1 e 1,5 mol L⁻¹ NaCl, B) 2; 2,5; e 3 mol L⁻¹ NaCl e C) valores de E_{ocp} e respectivos desvios nas diferentes concentrações de cloreto para ambas as amostras. 83

Figura 3.6 - Curvas de polarização cíclica representativas para MB e S em solução de concentração NaCl 0,6; 1; e 1,5 mol L⁻¹ (A) e 2; 2,5; e 3 mol L⁻¹ (B), com v 1 mV s⁻¹: 1ª Região de Tafel; 2ª Região pré-passiva; 3ª 85

Região passiva; e 4ª Região transpassiva; E_{pass} ; $E_{\text{transp}}^{(1^\circ)}$ e $E_{\text{transp}}^{(2^\circ)}$.

Figura 3.7 - Valores de E_{corr} e i_{corr} , e seus respectivos desvios nas 86 diferentes concentrações de cloreto para ambas as amostras.

Figura 3.8 - Efeito do tamanho do grão no processo de passivação MB 86 (A) e S (B).

Figura 3.9 - Valores de i_{pass} e seus respectivos desvios nas diferentes 88 concentrações de cloreto para ambas as amostras.

Figura 3.10 - Expansão da CPC para MB e S em solução de 90 concentração 0,6 e 1 mol L⁻¹ NaCl (A), 1,5 e 2 mol L⁻¹ (B) e 2,5 e 3 mol L⁻¹ (C), v 1 mV s⁻¹: 1) Regiões passiva e transpassiva; 2) E_{pass} ; $E_{\text{transp}}^{(1^\circ)}$; e $E_{\text{transp}}^{(2^\circ)}$.

Figura 3.11 - Imagens da superfície do MB antes (A) e depois (B) de ser 91 aplicada a CPC em solução 0,6 mol L⁻¹ NaCl.

Figura 3.12 - Imagens da superfície do S antes (A) e depois (B) de ser 92 aplicada a CPC em solução 0,6 mol L⁻¹ NaCl.

Figura 3.13 - Imagens da superfície do MB antes (A) e depois (B) de ser 92 aplicada a CPC em solução 3 mol L⁻¹ NaCl.

Figura 3.14 - Imagens da superfície do S antes (A) e depois (B) de ser 93 aplicada a CPC em solução 3 mol L⁻¹ NaCl.

Figura 3.15 - Valores de $E_{\text{transp}}^{(1^\circ)}$ e $E_{\text{transp}}^{(2^\circ)}$ e seus respectivos desvios 93 nas diferentes concentrações de cloreto para ambas as amostras.

Figura 3.16 - Cronoamperometria de 1 h para as amostras MB e S em 95 solução de concentração: A) 0,6 e 1 B) 1,5 e 2 mol L⁻¹, C) 2,5 e 3 mol L⁻¹ NaCl.

Figura 3.17 - Valores de i_{ss} e k , e seus respectivos desvios nas diferentes 96 concentrações de cloreto para ambas as amostras.

Figura 3.18 - Log i vs. log t para as amostras MB e S em solução de 97
concentração NaCl: A) 0,6 e 1 B) 1,5 e 2 mol L⁻¹, C) 2,5 e 3 mol L⁻¹.

Figura 3.19 - (A) Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') e (B) diagramas de 98
Bode (log|Z| vs. log f e $-\theta$ vs. log f) para as amostras MB e S com seus
respectivos ajustes (linhas sólidas) em solução 0,6 mol L⁻¹ NaCl.

Figura 3.20 - (A) Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') e (B) diagramas de 98
Bode (log|Z| vs. log f e $-\theta$ vs. log f) para as amostras MB e S com seus
respectivos ajustes (linhas sólidas) em solução 1 mol L⁻¹ NaCl.

Figura 3.21 - (A) Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') e (B) diagramas de 99
Bode (log|Z| vs. log f e $-\theta$ vs. log f) para as amostras MB e S com seus
respectivos ajustes (linhas sólidas) em solução 1,5 mol L⁻¹ NaCl.

Figura 3.22 - (A) Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') e (B) diagramas de 99
Bode (log|Z| vs. log f e $-\theta$ vs. log f) para as amostras MB e S com seus
respectivos ajustes (linhas sólidas) em solução 2 mol L⁻¹ NaCl.

Figura 3.23 - (A) Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') e (B) diagramas de 100
Bode (log|Z| vs. log f e $-\theta$ vs. log f) para as amostras MB e S com seus
respectivos ajustes (linhas sólidas) em solução 2,5 mol L⁻¹ NaCl.

Figura 3.24 - (A) Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') e (B) diagramas de 100
Bode (log|Z| vs. log f e $-\theta$ vs. log f) para as amostras MB e S com seus
respectivos ajustes (linhas sólidas) em solução 3 mol L⁻¹ NaCl.

Figura 3.25 - Circuitos elétricos equivalentes propostos pela literatura 103
para aços inoxidáveis em diferentes sistemas.

Figura 3.26 - Valores de R_p e seus respectivos desvios nas diferentes 105
concentrações de cloreto para ambas as amostras.

Figura 3.27 - Valores de espessura (d) e seus respectivos desvios nas 107
diferentes concentrações de cloreto para ambas as amostras.

Figura 3.28 - Resultados do método de Mott-Schottky para MB e S em 109

solução de concentração mol L⁻¹ NaCl: A) 0,6 e 1, B) 1,5 e 2, e C) 2,5 e 3 com delimitação das regiões: I) semiconductor tipo p; II) Região de E_{FB}; III) semiconductor tipo n.

Figura 3.29 - Valores de N_D e N_A, e seus respectivos desvios nas diferentes concentrações de cloreto para ambas as amostras. 110

Figura 3.30 - Curvas de polarização cíclica selecionadas para MB (A), ZM-LA (B), ZM-LR (C) e em D expansão da região de Tafel, nas diferentes temperaturas em solução NaCl 1 mol L⁻¹ NaCl com v=1 mV s⁻¹. 113

Figura 3.31 - Imagens da superfície do MB depois de ser aplicada a CPC nas temperaturas de (A) 25 e (B) 85 °C em solução 1 mol L⁻¹ NaCl. 114

Figura 3.32 - Imagens da superfície da ZM-LA depois de ser aplicada a CPC nas temperaturas de (A) 25 e (B) 85 °C em solução 1 mol L⁻¹ NaCl. 114

Figura 3.33 - Imagens da superfície da ZM-LR depois de ser aplicada a CPC nas temperaturas de (A) 25 e (B) 85 °C em solução 1 mol L⁻¹ NaCl. 115

Figura 3.34 - Valores de E_{corr} (A) e i_{corr} (B) e seus respectivos desvios nas diferentes temperaturas para as regiões estudadas em 1 mol L⁻¹ NaCl. 116

Figura 3.35 - Valores de i_{pass} e seus respectivos desvios nas diferentes temperaturas para as regiões estudadas em 1 mol L⁻¹ NaCl. 117

Figura 3.36 - Expansão das CPCs selecionadas para MB (A), ZM-LA (B) e ZM-LR (C) nas temperaturas de 25, 45, 65 e 85 °C em solução 1 mol L⁻¹ NaCl com v=1 mV s⁻¹. 118

Figura 3.37 - Valores de E_{transp} (1°) e seus respectivos desvios nas diferentes temperaturas para as regiões estudadas em 1 mol L⁻¹ NaCl. 118

Figura 3.38 - Cronoamperometria de 1h para MB (A), ZM-LA (B) e ZM-LR (C) nas diferentes temperaturas em solução de concentração 1 mol L⁻¹ NaCl com ampliação da parte final do experimento para obter o valor de i_{ss}. 120

- Figura 3.39** - Valores de i_{ss} e k e seus respectivos desvios nas diferentes 122
temperaturas para as regiões estudadas em 1 mol L⁻¹ NaCl.
- Figura 3.40** - Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') em A), e em B) Bode 124
($\log|Z|$ vs. $\log f$ e $-\theta$ vs. $\log f$), para a amostra MB com seus respectivos
ajustes nas diferentes temperaturas em solução 1 mol L⁻¹ NaCl.
- Figura 3.41** - Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') em A), e em B) Bode 125
($\log|Z|$ vs. $\log f$ e $-\theta$ vs. $\log f$), para a amostra ZM-LA com seus
respectivos ajustes nas diferentes temperaturas em solução 1 mol L⁻¹
NaCl.
- Figura 3.42** - Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') em A), e em B) Bode 125
($\log|Z|$ vs. $\log f$ e $-\theta$ vs. $\log f$), para a amostra ZM-LR com seus
respectivos ajustes nas diferentes temperaturas em solução 1 mol L⁻¹
NaCl.
- Figura 3.43** - Valores de R_P e seus respectivos desvios nas diferentes 126
temperaturas para as amostras estudadas 1 mol L⁻¹ NaCl.
- Figura 3.44** - Valores de espessura (d) em nm e seus respectivos desvios 127
nas diferentes temperaturas para as regiões estudadas 1 mol L⁻¹ NaCl.
- Figura 3.45** - Resultados do método de Mott-Schottky para MB (A), ZM- 129
LA (B) e ZM-LR (C) em solução 1 mol L⁻¹ NaCl nas diferentes
temperaturas nas regiões: I) semiconductor tipo p; II) Região de E_{FB} ; III)
semiconductor tipo n.
- Figura 3.46** - Valores de N_D em A) e de N_A em B) e seus respectivos 130
desvios nas diferentes temperaturas para as regiões estudadas em 1 mol
L⁻¹ NaCl.
- Figura 3.47** - Valores de i_{ss} e seus respectivos desvios nos potenciais 131
entre 0 e 550 mV, nas concentrações: A) 0,6 e 1 mol L⁻¹ NaCl; B) 1,5 e 2
mol L⁻¹ NaCl; e C) 2,5 e 3 mol L⁻¹ NaCl.
- Figura 3.48** - Valores de i_{ss} e seus respectivos desvios nas diferentes 133

concentrações de NaCl: A) exemplo de uma CA em -200 mV; B) em 650 mV; C) em 800 mV; e D) em 1000 mV, para ambas as amostras.

Figura 3.49 - Imagens da superfície depois de ser aplicada 1000 mV por 1 h para MB, nas soluções: A) 0,6 mol L⁻¹ NaCl e B) 2 mol L⁻¹ NaCl. 135

Figura 3.50 - Imagens da superfície depois de ser aplicada 1000 mV por 1 h para S, nas soluções de NaCl e amostras: A) 2 mol L⁻¹ NaCl e B) 3 mol L⁻¹ NaCl. 136

Figura 3.51 - Diagramas de Nyquist (-Z'' vs. Z') em A), e em B) Bode (log|Z| vs. log f e -θ vs. log f), para a amostra MB com seus respectivos ajustes, na solução 0,6 mol L⁻¹ NaCl nos potenciais de -200, 200, 800 e 1000 (expandido). 137

Figura 3.52 - Diagramas de Nyquist (-Z'' vs. Z') em A), e em B) Bode (log|Z| vs. log f e -θ vs. log f), para a amostra MB com seus respectivos ajustes, na solução 2 mol L⁻¹ NaCl nos potenciais de -200, 200, 800 e 1000 (expandido). 138

Figura 3.53 - Diagramas de Nyquist (-Z'' vs. Z') em A), e em B) Bode (log|Z| vs. log f e -θ vs. log f), para a amostra S com seus respectivos ajustes, na solução 2 mol L⁻¹ NaCl nos potenciais de -200, 200, 800 e 1000 (expandido). 138

Figura 3.54 - Diagramas de Nyquist (-Z'' vs. Z') em A), e em B) Bode (log|Z| vs. log f e -θ vs. log f), para a amostra S com seus respectivos ajustes, na solução 3 mol L⁻¹ NaCl nos potenciais de -200, 200, 800 e 1000 (expandido). 139

Figura 3.55 - Circuitos elétricos equivalentes propostos para a aplicação 1000 mV em diferentes concentrações de cloreto. 141

Figura 3.56 - Valores de R_p e seus respectivos desvios nos potenciais entre -200 até 800 mV, nas soluções: A) 0,6 e 1 mol L⁻¹ NaCl, B) 1,5 e 2 mol L⁻¹ NaCl e C) 2,5; e 3 mol L⁻¹ NaCl. 142

Figura 3.57 - Valores de R_p e seus respectivos desvios A) 0 mV; B) 200 mV; C) 800 mV; e D) em 1000 mV para diferentes concentrações de cloreto, para ambas as amostras. 143

Figura 3.58 - Valores de d (nm) e seus respectivos desvios nos potenciais entre -200 até 550 mV, nas soluções: A) 0,6 e 1 mol L⁻¹ NaCl, B) 1,5 e 2 mol L⁻¹ NaCl e C) 2,5; e 3 mol L⁻¹ NaCl para ambas as amostras. 145

Figura 3.59 - Valores de r (nm V⁻¹) obtidos do intervalo de 0 até 550 mV, nas diferentes concentrações de NaCl para ambas as amostras. 146

Figura 3.60 - Valores de N_D e seus respectivos desvios nos potenciais entre 0 até 550 mV, nas soluções: A) 0,6 e 1 mol L⁻¹ NaCl, B) 1,5 e 2 mol L⁻¹ NaCl e C) 2,5 e 3 mol L⁻¹ NaCl para ambas as amostras. 147

Figura 3.61 - Valores de N_A e seus respectivos desvios nos potenciais entre 0 até 550 mV, nas soluções: A) 0,6 e 1 mol L⁻¹ NaCl, B) 1,5 e 2 mol L⁻¹ NaCl e C) 2,5 e 3 mol L⁻¹ NaCl para ambas as amostras. 148

Figura 3.62 - Ilustração do comportamento da superfície: (I) com aumento do potencial aplica para a formação do filme passivo (E_f) A) em -200 mV; B) entre 0 e 550 mV; e C) entre 650 e 800 mV para diferentes concentrações de cloreto para ambas as amostras; e (II) com o aumento da concentração de cloreto D) menor concentração; e E) maior concentração. 149

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Principais características das principais fases deletérias e precipitados formados em aços inoxidáveis.	40
Tabela 2.1 - Composição química (% em massa) da liga UNS S32750.	68
Tabela 2.2 - Soluções utilizadas para revelar grãos e fases deletérias.	70
Tabela A1 - EDXS das diferentes fases na região de Metal Base.	170
Tabela A2 - Valores de I_a , I_r e calculados de R_a para as amostras de MB e S em solução $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, em diferentes velocidade.	171
Tabela A3 - Composição química semiquantitativo para as fases nas diferentes regiões, média de pelo menos 5 medidas de EDXS, PREN calculado a partir da equação 3 e fração das fases obtida por metalografia de pelo menos 30 imagens.	170
Tabela B1 - Dados e os respectivos desvios de E_{ocp} obtidos após imersão nas diferentes soluções de NaCl por 24 horas.	172
Tabela B2 - Dados e desvios de E_{corr} , i_{corr} , i_{pass} , 1^o e 2^o $E_{transp.}$ obtidos da curva de polarização, para as amostras MB e S em diferentes concentrações de NaCl.	173
Tabela B3 - Dados e desvios de i_{ss} e k obtidos da cronoamperometria, diretamente e pela equação 4 respectivamente, para as amostras MB e S em diferentes concentrações de NaCl.	174
Tabela B4 - Dados e desvios obtidos a partir de EEC para as amostras MB e S nas diferentes concentrações de NaCl.	175
Tabela B5 - Dados e desvios obtidos a partir de C_{eff} e d obtidos para as amostras MB e S nas diferentes concentrações de NaCl por diferentes métodos.	176

- Tabela B6** - Dados e desvios de N_D e N_A obtidos pelo método de Mott-Schottky para as amostras MB e S nas diferentes concentrações de cloreto. 177
- Tabela C1** - Dados e desvios de E_{corr} , i_{corr} , i_{pass} , 1° e $2^\circ E_{transp.}$ obtidos da curva de polarização para as amostras MB, ZM-LA e ZM-LR em diferentes temperaturas em solução $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. 178
- Tabela C2** - Dados e desvios de i_{ss} e k obtidos da cronoamperometria, diretamente e pela equação 4 respectivamente, para as amostras MB, ZM-LA e ZM-LR em diferentes temperaturas em solução $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. 179
- Tabela C3** - Dados e desvios de N_D e N_A obtidos pelo método de Mott-Schottky para as amostras MB, ZM-LA e ZM-LR em diferentes temperaturas em solução $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. 180
- Tabela C4** - Dados e desvios obtidos a partir de EEC, para as amostras MB, ZM-LA e ZM-LR em diferentes temperaturas em solução $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. 181
- Tabela C5** - Dados e desvios obtidos através de C_{eff} e d obtidos para as amostras MB, ZM-LA e ZM-LR em diferentes temperaturas em solução $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. 179
- Tabela D1** - Dados e desvios de i_{ss} obtidos da cronoamperometria em 0, 200, 400, 550, 650, 800 e 1000 mV, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl. 182
- Tabela D2** - Dados e desvios obtidos a partir de EEC e C_{eff} e d resultante da aplicação de -200 mV vs. RE, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl. 183
- Tabela D3** - Dados e desvios obtidos a partir de EEC e C_{eff} e d resultante da aplicação de 0 mV vs. RE, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl. 184

- Tabela D4** - Dados e desvios obtidos a partir de EEC e C_{eff} e d resultante da aplicação de 200 mV vs. RE, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl. 185
- Tabela D5** - Dados e desvios obtidos a partir de EEC e C_{eff} e d resultante da aplicação de 400 mV vs. RE, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl. 186
- Tabela D6** - Dados e desvios obtidos a partir de EEC e C_{eff} e d resultante da aplicação de 550 mV vs. RE, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl. 187
- Tabela D7** - Dados e desvios obtidos a partir de EEC e C_{eff} e d resultante da aplicação de 650 mV vs. RE, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl. 188
- Tabela D8** - Dados e desvios obtidos a partir de EEC e C_{eff} e d resultante da aplicação de 800 mV vs. RE, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl. 189
- Tabela D9** - Dados e desvios obtidos a partir de EEC e C_{eff} e d resultante da aplicação de 1000 mV vs. RE, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl. 190
- Tabela D10** - Dados e desvios obtidos a partir de R_P resultante da aplicação em -200, 0, 200, 400, 550, 650, 800 e 1000 mV, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl. 191
- Tabela D11** - Dados e desvios de C_{eff} e d obtidos para as amostras MB e S em diferentes concentrações de na solução de NaCl com aplicação de potencial de -200 mV por 1 hora para crescimento do filme passivo. 192
- Tabela D12** - Dados e desvios de C_{eff} e d obtidos para as amostras MB e S em diferentes concentrações de na solução de NaCl com aplicação de potencial de 0 mV por 1 hora para crescimento do filme passivo. 193

Tabela D13 - Dados e desvios de C_{eff} e d obtidos para as amostras MB e S em diferentes concentrações de na solução de NaCl com aplicação de potencial de 200 mV por 1 hora para crescimento do filme passivo. 194

Tabela D14 - Dados e desvios de C_{eff} e d obtidos para as amostras MB e S em diferentes concentrações de na solução de NaCl com aplicação de potencial de 400 mV por 1 hora para crescimento do filme passivo. 195

Tabela D15 - Dados e desvios de C_{eff} e d obtidos para as amostras MB e S em diferentes concentrações de na solução de NaCl com aplicação de potencial de 550 mV por 1 hora para crescimento do filme passivo. 196

Tabela D16 - Dados de r (nm V^{-1}) obtidos diretamente e através da relação vista na equação 31, para as amostras MB e S em diferentes concentrações de NaCl. 197

Tabela D17 - Dados e desvios de N_D e N_A obtidos através do método de Mott-Schottky para as amostras MB e S resultante da aplicação em 0, 200, 400 e 550 mV, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl. 198

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Ampère
S	Amostra soldada
θ	Ângulo de fase
C_{eff}	Capacitância efetiva (<i>Effective Capacitance</i>)
C	Capacitância
cm ²	Centímetro quadrado
EEC	Circuito elétrico equivalente (<i>Electrical Equivalent Circuit</i>)
Z''	Componente imaginário da impedância
Z'	Componente real da impedância
mol L ⁻¹	Concentração em quantidade de matéria
i	Corrente
CA	Cronoamperometria
CPC	Curva de Polarização Cíclica
EBSD	Difração de elétrons retroespalhados (<i>Electron Backscatter Diffraction</i>)
DCE	Dupla Camada Elétrica
CPE	Elemento de fase constante (<i>Constant Phase Element</i>)
SHE	Eletrodo padrão de hidrogênio (<i>Standard Hydrogen Electrode</i>)
Eq	Equação
EDXS	Espectroscopia de dispersão de energia de raios X (<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>)
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica (<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>)
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
d	Espessura do filme passivo
F	Frequência
Hz	Hertz
h	Hora
L	Indutor
LA	Lado do avanço
LR	Lado do retrocesso

MB	Metal base
μ	Micro
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
m	Mili
$ Z $	Módulo de impedância
nm	Nanômetro
PCBN	Nitreto cúbico de boro policristalino (<i>Polycrystalline Cubic Boron Nitride</i>)
PREN	Número de equivalência de resistência à formação de pite (<i>Pitting Resistance Equivalent Number</i>)
N	Número de portadores de carga
Ω	Ohm
E	Potencial
E_{ocp}	Potencial de circuito aberto (<i>Open Circuit Potential</i>)
k	Quilo (10^3)
χ^2	Qui-quadrado
DL-EPR	Reativação eletroquímica potenciocinética em duplo loop (<i>Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation</i>)
R	Resistor
rpm	Rotação por minuto
SANPC	Solda por atrito com pino não consumível (<i>Friction Stir Welding – FSW</i>)
R	Taxa de formação do filme passivo
T	Tempo
KKT	Transformada de Kramers-Kronig (<i>Kramers-Kronig Transform</i>)
k	Velocidade da reação de formação do filme passivo
V	Volt
ZM	Zona de mistura
ZTA	Zona termicamente afetada
ZTMA	Zona termomecanicamente afetada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	29
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
2.1 Aço inoxidável.....	31
2.1.1 Aço inoxidável duplex e super duplex.....	33
2.1.2 Equilíbrio entre as principais fases	37
2.1.3 Precipitados intermetálicos e fases deletérias	39
2.2 Passivação	42
2.2.1 Propriedades semicondutoras do filme passivo	47
2.3 Corrosão	53
2.3.1 Tipos de corrosão.....	55
2.3.2 Corrosão por pites.....	56
2.4 Solda por atrito com pino não consumível.....	59
2.4.1 Processo de soldagem por atrito com pino não consumível	60
2.4.2 Processo de soldagem por atrito com pino não consumível em aços inoxidáveis duplex	64
3 OBJETIVOS.....	67
4 MATERIAIS E MÉTODOS	68
4.1 Amostras	68
4.1.1 Preparação das amostras	68
4.2 Solução de eletrólito de suporte.....	69
4.3 Temperatura empregada nos ensaios eletroquímicos	69
4.4 Célula eletroquímica	69
4.5 Equipamento empregado nos experimentos.....	70
4.6 Solução para ataque químico e eletrolítico	70
4.7 Estudos microestrutural, de composição química e fração das fases	71
4.8 Ensaios eletroquímicos.....	72

4.8.1 Célula eletroquímica convencional em diferentes concentrações de cloreto em temperatura ambiente	72
4.8.2 Estudo com minicélula eletroquímica em diferentes temperaturas....	73
4.8.3 Estudo com célula convencional em diferentes potenciais aplicado em temperatura ambiente	74
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1 Estudos microestrutural, de composição química e fração das fases	76
5.2 Resultados eletroquímicos	82
5.2.1 Célula eletroquímica convencional em diferentes concentrações de cloreto em temperatura ambiente	82
5.2.1.1 Resultados de potencial em circuito aberto.....	82
5.2.1.2 Resultados de curva de polarização cíclica	84
5.2.1.3 Resultados de cronoamperometria	94
5.2.1.4 Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	97
5.2.1.5 Resultados de Mott-Schottky.....	108
5.2.2 Estudo com minicélula eletroquímica em diferentes temperaturas	112
5.2.2.1 Resultados de curva de polarização cíclica	112
5.2.2.2 Resultados de cronoamperometria	119
5.2.2.3 Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	122
5.2.2.4 Resultados de Mott-Schottky.....	128
5.2.3 Estudo com célula convencional em diferentes potenciais aplicado em temperatura ambiente	130
5.2.3.1 Resultados de cronoamperometria	130
5.2.3.2 Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	137
5.2.3.3 Resultados de Mott-Schottky.....	146
6 CONCLUSÕES	150
REFERÊNCIAS.....	152
Apêndice A: Célula eletroquímica convencional em diferentes concentrações de cloreto em temperatura ambiente.....	170

Apêndice B: Imersão em solução por 24 h em temperatura ambiente 25 ± 2 °C, com célula convencional	172
Apêndice C: Estudo com minicélula eletroquímica em diferentes temperaturas	178
Apêndice D: Estudo com célula convencional em diferentes potenciais aplicado em temperatura ambiente	182

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis super duplex são uma subclasse dos aços inoxidáveis duplex que foi aperfeiçoada para aplicações em meios mais agressivos, como estruturas utilizadas em águas profundas para extração de óleo e gás, plantas de dessalinização, em bombas centrifugas, válvulas reguladoras etc. em meios sujeitos a elevadas concentrações de íons cloreto, temperatura e pressão, podendo ainda apresentar pH ácido (BARBOSA; SOKOLOWSKI, 2010; 2013; BASTOS *et al.*, 2007; CHAIL; KANGAS, 2016; CHAN; TJONG, 2014; MARTINS, 2006; NILSSON, 1992; OLSSON; SNIS, 2007).

As boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão para os aços inoxidáveis duplex são conseguidas por meio da composição química e balanço das fases austenita e ferrita. A composição e o balanço entre as fases estão intimamente ligados, e o não balanço pode causar um empobrecimento de elementos formadores das principais fases. Essa nova distribuição dos elementos diminui drasticamente a resistência à corrosão localizada (ALVAREZ-ARMAS, 2008; DAVIS, 1994; MCGUIRE, 2008; ROBERGE, 2000).

Os aços inoxidáveis duplex quando submetidos a processos e/ou trabalho entre 300 e 1000 °C, sem adequado controle, podem formar diversos precipitados e fases deletérias prejudiciais ao desempenho mecânico, à resistência à corrosão, consequência, principalmente, da instabilidade da ferrita nesse intervalo de temperatura. As principais fases deletérias e precipitados são Cr₂N (nitreto de cromo), fase sigma (σ), fase chi (χ) e fase austenita secundária (γ_2) (BARBOSA; SOKOLOWSKI, 2010; CHAN; TJONG, 2014; DENG *et al.*, 2009; GUNN; 1997; JEON *et al.*, 2012; LO; SHEK; LAI, 2009; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007).

Qualquer liga metálica exige invariavelmente a aplicação de processos de soldagem e nesses há grande aumento da temperatura local. Nos processos convencionais de soldagem, principalmente os métodos por fusão, há elevada carga energética, aumentando a probabilidade de formação de fases deletérias, precipitados e desbalanceamento entre as fases ferrita e austenita, o que diminui drasticamente a resistência à corrosão (SANTOS, 2012).

Visando diminuir o aporte termico, a soldagem por atrito com pino não consumível (SAPNC, ou FSW - *Friction Stir Welding*) foi desenvolvida no The Welding Institute (TWI), Reino Unido (THOMAS *et al.*, 1991). Esse processo utiliza o calor e a deformação plástica severa, gerados no atrito produzido pela rotação de uma ferramenta (LIUA *et al.* 2018; MISHRA *et al.*, 2018; MISHRA; MAHONEY, 2007; THOMAS *et al.*, 1991).

As juntas soldadas por SAPNC (FSW) apresentam diferentes regiões termicamente afetadas: a zona de mistura (ZM); a zona termomecanicamente afetada (ZTMA); a zona termicamente afetada (ZTA); e o metal base (MB). O processo de SAPNC não é simétrico com relação à linha central da solda, devido a diferenças de velocidade alcançadas nas laterais da ferramenta e o material soldado. Assim, define-se como lado de avanço (LA) aquele em que a direção do deslocamento da ferramenta e do fluxo do material são os mesmos, e o lado de retrocesso (LR) sendo o oposto (MISHRA; MAHONEY, 2007).

No processo SAPNC, mesmo com menores temperaturas e curtos tempos (na ordem de segundos) de exposição do material, a deformação pode alterar a cinética de precipitação das fases deletérias (SANTOS, 2012). Aliada a altas concentrações de elementos de liga presentes em aços inoxidáveis super duplex, a formação de fases deletérias e/ou precipitados tendem para tempos menores (DAVIS, 1994).

Neste trabalho, foram feitos estudos da superfície da amostra para identificar a formação de fases deletérias e/ou precipitados, e do comportamento dessas diferentes regiões da solda frente à corrosão em concentrações variadas de cloreto e em diferentes temperaturas. Em seguida foi feita a comparação desses resultados com resultados descritos na literatura para outros tipos de solda.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aço inoxidável

Os aços inoxidáveis são uma importante e complexa categoria de aços desenvolvidos, principalmente, para resistir à corrosão quando aplicados em um variado número de indústria e ambientes. Entre elas estão as indústrias químicas, petroquímicas, de transporte, têxtil, alimentícias, de papel e celulose, farmacêutica, automobilística, aeroespacial, na produção de utensílios domésticos, próteses, entre outras (DAVIS, 1994; LIPPOLD; KOTECKI, 2005; LO; SHEK; LAI, 2009).

Outras características desejáveis são: moderada resistência mecânica e tenacidade, excelente formabilidade em temperatura ambiente e tenacidade criogênica, boa resistência à escamação, oxidação e fluência a temperaturas elevadas (KRAUSS, 2015).

Essas ligas devem conter um mínimo de aproximadamente 11% em massa de cromo (Cr), fração essa que quando homogenia na superfície garante proteção contra corrosão em diversos meios. Essa proteção se deve à formação de uma fina camada passiva (alguns nanômetros) sobre a superfície, composta principalmente de óxido/hidróxido de Cr que se regenera em ambientes suficientemente oxidantes (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; CHAN; TJONG, 2014; DAVIS, 1994; KRAUSS, 2015; LIPPOLD; KOTECKI, 2005; LIU; WU, 2007; MCGUIRE, 2008).

Além do Cr muitos outros elementos como níquel (Ni), manganês (Mn), molibdênio (Mo), nitrogênio (N), titânio (Ti), nióbio (Nb), alumínio (Al), silício (Si), vanádio (V), tungstênio (W), enxofre (S), selênio (Se), cobalto (Co), cobre (Cu), elementos de terras raras, carbono (C), fosforo (P), entre outros, são adicionados nas ligas ou mantidos em concentrações controladas. Isso é feito para diversos fins como estabilização de fase, melhora na resistência à corrosão e aumento de propriedades mecânicas (DAVIS, 1994; KIM *et al.*, 2010; SEDRIKS, 1996).

Deve-se salientar que apesar de formação da película passiva em aços inoxidáveis, essa não impede por completo o processo de corrosão, e sim o diminui e ainda que exista o filme, ataques corrosivos localizados (por exemplo, corrosão por pites, corrosão por fenda e corrosão sob tensão) são grandes problemas para a

aplicação destes aços. Entender e evitar estes processos de corrosão localizada é o foco de um grande esforço para escolher e aprimorar os aços inoxidáveis (KORB; OLSON, 1987; SIMMONS, 1996).

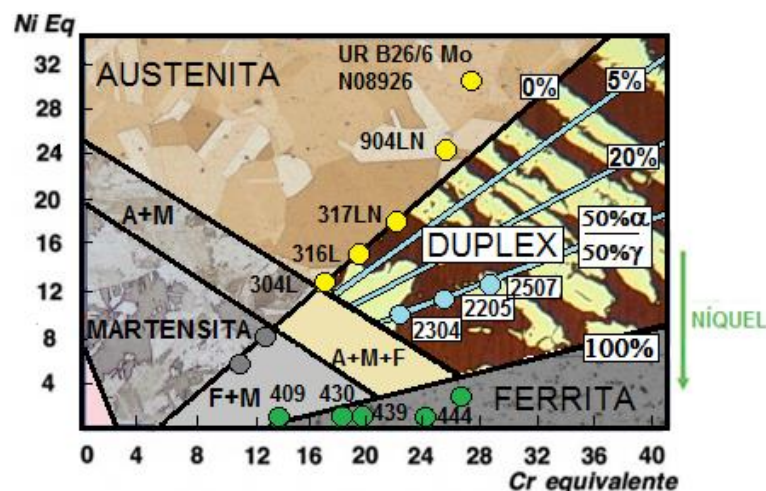
Embora haja uma grande variedade de aços inoxidáveis, estes podem ser classificados em 5 famílias que apresentam diferentes fases, propriedades mecânicas e resistência à corrosão: austeníticos, martensíticos, ferríticos, duplex (ferrítico/austenítico) e endurecíveis por precipitação (*precipitation-hardenable-PH*) (DAVIS, 1994). Por serem o Cr e o Ni os principais elementos de liga desses aços e que juntamente com outros elementos estabilizam as fases austenita (γ), ferrita (α) e martensita, tem-se uma classificação das diferentes fases em função da variação dos equivalentes destes elementos, como é mostrado no diagrama de Schaeffler (figura 1.1).

$$Cr_{eq} = x(Cr) + 2(Si) + 1,5(Mo) + 5(V) + 5,5(Al) + 1,5(Ti) + 0,75(W) \quad (\text{Eq. 1})$$

$$Ni_{eq} = x(Ni) + 1,0(Co) + 0,5(Mn) + 0,3(Cu) + 25(N) + 30(C) \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que os elementos da equação Cr_{eq} estabilizam a ferrita (alfagênicos) e os elementos de Ni_{eq} estabilizam a austenita.

Figura 1.1 - Diagrama de Schaeffler. Efeito dos elementos de liga sobre a composição microestrutural do aço.



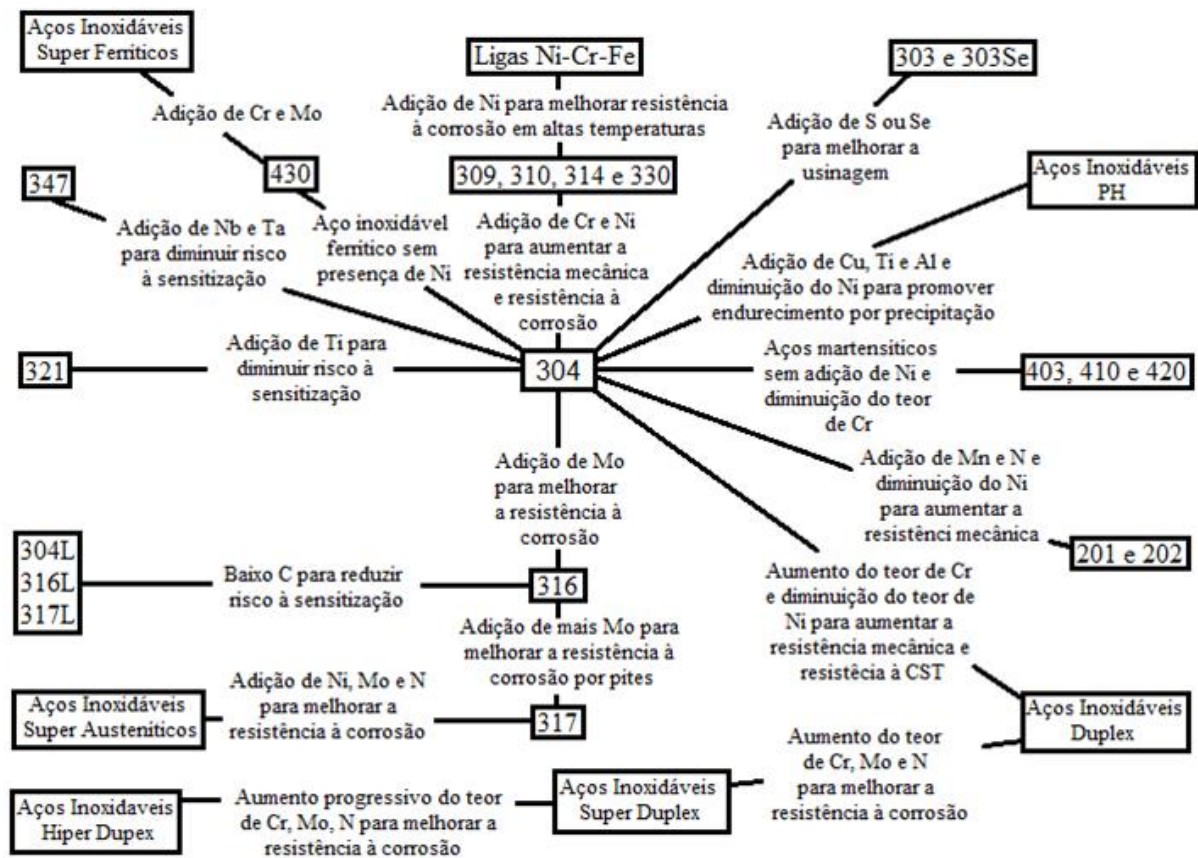
Fonte: Adaptado de CHATLES, 2015.

O diagrama de Schaeffler indica a microestrutura obtida após arrefecimento rápido em temperatura ambiente a partir de 1050 °C e não é um diagrama de

equilíbrio. Esse diagrama foi originalmente estabelecido para estimar o teor de ferrita delta de soldas em aços austeníticos (KOTECKI; SIEWERT, 1992; SEDRIKS, 1996).

Na figura 1.2 é apresentada resumidamente a funcionalidade de alguns elementos de liga. A figura mostra as modificações feitas a partir do aço inoxidável austenítico 304 (18% de Cr e 8% Ni), comumente utilizado.

Figura 1.2 - Ilustração dos processos de modificação do AISI 304 para produção de outras ligas.



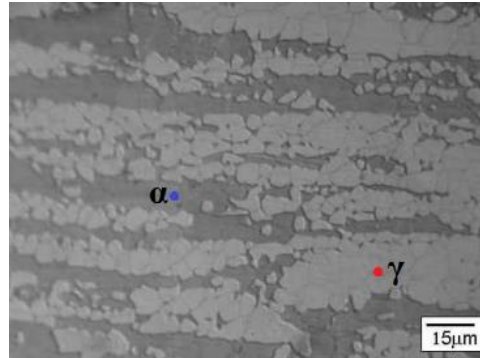
Fonte: Adaptado de PADILHA; GUEDES, 1994.

2.1.1 Aço inoxidável duplex e super duplex

A família duplex é assim denominada por apresentar, em temperatura ambiente, as fases austenítica (cfc) e ferrítica (ccc) e geralmente a matriz é ferrítica com a formação de ilhas de austenita compostas por frações aproximadamente iguais de austenita e ferrita (50%/50%), (MCGUIRE, 2008; SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007). Esses aços são geralmente ligas de Fe-Cr-Ni ou Fe-Cr-Ni-Mo, com adições de outros elementos de liga para agregar ou melhorar propriedades. As proporções dos elementos constituintes e processamentos permitem o equilíbrio das

frações volumétricas de austenita e ferrita, conforme visto na figura 1.3 (ALVAREZ-ARMAS, 2008; ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009; KRAUSS, 2015).

Figura 1.3 - Estrutura austeno-ferrítica de aço inoxidável duplex laminado a quente. Fase escura (ferrita - fase α), clara (austenita - fase γ).



Fonte: Adaptado de ALVAREZ-ARMAS, 2008.

A família duplex, segundo a literatura, foi desenvolvida nos anos 30, inicialmente para diminuir os problemas de corrosão intergranular nos primeiros aços inoxidáveis austeníticos de alto teor de C. As ligas de primeira geração, apesar de apresentarem boas características de desempenho, tiveram limitações no processo de soldagem, apresentando zona termicamente afetada (ZTA) com baixa tenacidade e significativa diminuição da resistência à corrosão comparada ao metal base (MB), devido formar-se um excesso de ferrita (ALVAREZ-ARMAS, 2008; LILJAS, 2008; OLSSON; LILJAS, 1994).

Entre o final da década de 1960 e início da de 1970, segundo Alvarez-Armas (2008), houve dois principais fatores que impulsionaram o desenvolvimento e o uso de ligas duplex. O primeiro foi a escassez de Ni que elevou o preço dos aços austeníticos, combinado ao aumento da atividade na indústria de petróleo que exigia materiais resistentes aos ambientes agressivos. O segundo fator foi a introdução de processos de descarbonização pelos métodos *Vacuum Oxygen Decarburization* (VOD) e *Argon Oxygen Decarburization* (AOD). Estas técnicas permitiram produzir aços com concentração de C muito baixa e um conteúdo de nitrogênio (N) bem controlado, melhorando a resistência à corrosão e a estabilidade em alta temperatura da estrutura duplex, e a soldabilidade por estabilizar a austenita. Nos anos 70, a introdução da fundição contínua na produção de aço inoxidável contribuiu para diminuir os custos de produção e aumentar a qualidade (ALVAREZ-ARMAS, 2008).

Nas três últimas décadas surgiram os aços inoxidáveis super duplex que são ligas duplex com maior adição dos elementos N e Mo em relação aos aços duplex convencionais. Esses elementos são citados na literatura como principais auxiliadores no aumento da resistência à corrosão por pites (LOABLE *et al.*, 2017; OGAWA; KOSEKI, 1989; PADHY *et al.*, 2011; SIMMONS, 1996; WESTIN, 2010).

O N além de uma alternativa para diminuir a concentração de Ni que apresenta alta flutuação de preço no mercado, diminuindo o custo da liga, aumenta a resistência à corrosão por pite em meio ácido, ajudando na repassivação. A melhor passivação ocorre pela formação de íons NH_4^+ , aumento do pH no interior dos pites, facilitando a regeneração do filme passivo. O N auxilia também na resistência mecânica e por ser estabilizante da fase austenita auxilia sua formação em temperaturas mais altas, podendo manter o equilíbrio ferrita/austenita em processos a quente (LOABLE *et al.*, 2017; SIMMONS, 1996).

O Mo atua de forma diferente do N, segundo a revisão feita no trabalho de Uemura *et al.* (2009), o papel benéfico do Mo está no aumento da estabilidade do estado passivo e na melhoria da resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis. Os efeitos do Mo foram explicados pela adsorção e/ou formação de espécies de Mo(IV) e Mo(VI), que auxiliam na supressão da dissolução ativa do filme passivo, e pela interação sinérgica de Mo e outros elementos de liga (LOABLE; *et al.*, 2017; UEMURA *et al.*, 2009; YAMAMOTO, *et al.*, 2009).

Além das características já descritas, esses aços são moderadamente magnéticos, podem ser endurecidos por tratamento térmico, podem ser soldados, apresentam fragilização quando submetidos a temperaturas superiores a 300 °C, são resistentes à corrosão sob tensão por cloreto, embora menos do que os aços inoxidáveis ferríticos, boa tenacidade e ductilidade. Apresentam transição dúctil/frágil em -100 °C (superior aos ferríticos e inferior aos austeníticos), resistência ao escoamento maior que dos austeníticos correspondentes, alta condutividade térmica e baixa expansão térmica, com isso sofrem menos com processo de fadiga (ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009; DAVIS, 1994; MCGUIRE, 2008; SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007).

Essas propriedades fazem dessas ligas uma alternativa aos aços inoxidáveis austeníticos em diversas aplicações, em especial entre -50 °C e 280 °C (em ar), em aplicações estruturais com uso de materiais menos espessos (diminuição de peso). Se apresentam também como alternativa para preparação de juntas dissimilares, permitindo obter juntas soldadas com menor tensão residual em relação aos clássicos aços austeníticos utilizados para este fim (ROBERGE, 2000; SANTOS, 2012; SIEURIN, 2006).

O número de equivalência de resistência à formação de pite (*PREN - Pitting Resistance Equivalent Number*) é aqui introduzido por ser empregado para definir a classificação de ligas duplex. As ligas super duplex são caracterizadas por valores superiores a 40 e inferiores a 48, e acima deste valor são considerados hiper duplex. O cálculo pode ser realizado empregando-se as seguintes expressões:

$$PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \quad (\text{Eq. 3})$$

$$PREN = \%Cr + 3,3\%(Mo + 0,5W) + 16\%N \quad (\text{Eq. 4})$$

Em que a equação 4 inclui as ligas com tungstênio (ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009).

Teoricamente quanto maior o PREN mais resistente o material é à corrosão por pites e esse valor permite estimar a resistência de aços inoxidáveis em função dos elementos de liga Cr, Mo, N e W. Mas a utilização desse índice deve ser ponderada, pois, apesar de ocorrer uma boa correlação entre as expressões do PREN e os resultados de diversos ensaios de corrosão, esses valores não se aplicam a todos os meios e condições, portanto, a expressão deve ser utilizada qualitativamente (ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009; COVINO; CRAMER, 2003; LIPPOLD; KOTECKI; 2005).

Os aços inoxidáveis super duplex são uma subclasse das ligas duplex, como dito acima, foram aperfeiçoados para aplicações em meios mais agressivos, como estruturas utilizadas em águas profundas para extração de óleo e gás, cuja natureza corrosiva de um pite é aumentada pela presença de cloretos (Cl⁻) em soluções aquosas, dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S) em temperaturas (~100 °C) e pressão elevada. Também são aplicados em plantas de dessalinização

e meios sujeitos a elevadas concentrações de íons cloreto (BARBOSA; SOKOLOWSKI, 2010; 2013; BASTOS *et al.*, 2007; CHAIL; KANGAS, 2016; CHAN; TJONG, 2014; NILSSON, 1992; OLSSON; SNIS, 2007).

Outros exemplos específicos de aplicações de aços inoxidáveis super duplex em condições extremas são em bombas centrífugas, válvulas reguladoras de fluxo e tubos sem costura, que trabalham com água do mar pressurizada (280 Bar), em temperatura de 40 °C e com concentração de cloreto de até 120.000 ppm (MARTINS, 2006).

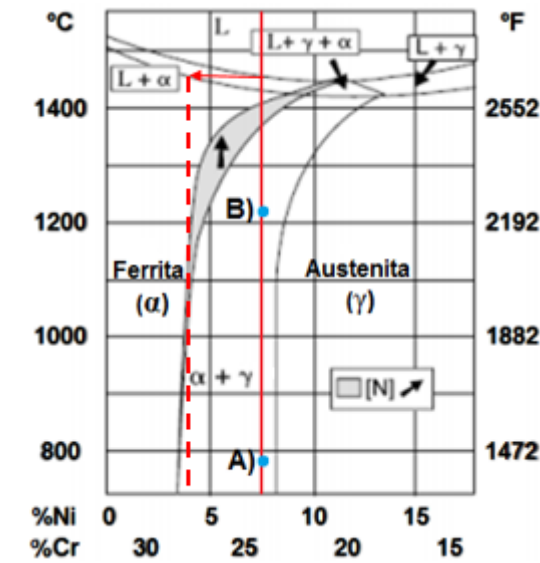
A estrutura bifásica, o equilíbrio entre as fases e a ausência de fases deletérias e/ou precipitados nessas ligas são responsáveis pelo bom desempenho mecânico e elevada resistência à corrosão (ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009; ROBERGE, 2000).

2.1.2 Equilíbrio entre as principais fases

O equilíbrio entre as fases é obtido pela composição química e por processos térmicos (controle de temperatura tanto no aquecimento quanto na taxa de resfriamento) e/ou com processos de deformação específicos. Para melhor compreender o efeito do tratamento térmico e composição se analisa o diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni da figura 1.4.

No diagrama ternário (68% de Fe), exemplo na região próxima de 7% Ni (composição próxima da liga UNS S32750), essas ligas se solidificam primeiramente como dendritas de ferrita ricas em Cr, após em matriz ferrítica, e com o contínuo arrefecimento, abaixo da linha solvus, se transformam parcialmente em austenita (transformação na fase sólida), na forma de ilhas de austenita. A temperatura na qual ocorre essa mudança depende da composição da liga, portanto, com tratamento térmico aplicando temperaturas acima da região em que se tem a formação de austenita. Um posterior arrefecimento rápido gerará uma maior proporção de ferrita e o contrário é gerado com tratamentos térmicos em temperaturas mais baixas e taxa de arrefecimento mais lentas, podendo-se assim controlar a proporção das fases (ALVAREZ-ARMAS, 2008; DAVIS, 1994; MCGUIRE, 2008; ROBERGE, 2000).

Figura 1.4 - Seção do diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni.



Na figura 1.4 se verifica também um exemplo do processo de solda por atrito com pino não consumível (SAPNC), que geralmente para materiais com alta temperatura de fusão como aços inoxidáveis, atinge temperaturas entre 800 e 1200 °C (intervalo A e B na figura 1.4), e nesse caso pode-se verificar o favorecimento para formação de austenita.

As boas propriedades mecânicas, de soldabilidade e resistência à corrosão assim como para as ligas duplex de mais baixa liga, são conseguidas por meio da composição química e balanço das fases. A composição e o balanço entre as fases estão intimamente ligados, e o não balanço pode causar um empobrecimento de elementos formadores dessa fase quando sua proporção aumenta e, conseqüentemente, a outra fase se enriquece em outros elementos poucos solúveis na primeira. Essa nova distribuição dos elementos diminui drasticamente a resistência à corrosão por pites.

Ha *et al.* (2015) estudaram o efeito da fração de ferrita na liga UNS S32750 sobre a corrosão por pites. Variando a proporção de ferrita entre 42 – 67% obtiveram melhor resultado na proporção de 56%, o que foi associado ao melhor particionamento dos elementos. Zhang *et al.* (2017) submeteram a liga UNS S32750 a diferentes tratamentos térmicos após o processo de soldagem TIG (*Tungsten Inert Gas*) e observaram que o equilíbrio entre as fases e o conseqüente particionamento

mais adequado dos elementos nas regiões de solda, aumentaram a resistência à corrosão por pites (HA *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2017). Resultados semelhantes foram obtidos para a liga UNS S32760 (BARBOSA; SOKOLOWSKI, 2010).

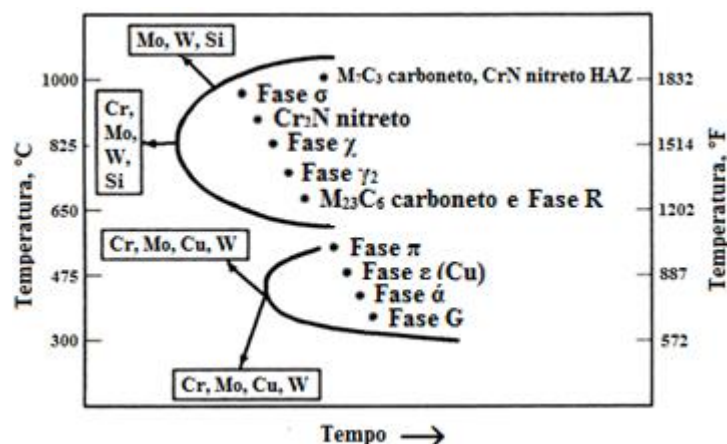
Além do problema de equilíbrio entre fases, os aços inoxidáveis duplex como os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos apresentam inúmeros tipos de precipitados e fases deletérias que são responsáveis pela diminuição da resistência à corrosão e das propriedades mecânicas (ALVAREZ-ARMAS, 2008; ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009; DAVIS, 1994; KRAUSS, 2015; LIPPOLD; KOTECKI, 2005; MCGUIRE, 2008).

2.1.3 Precipitados intermetálicos e fases deletérias

Os aços inoxidáveis duplex, devido a sua natureza termodinamicamente metaestável, apresentam susceptibilidade à formação de diversos precipitados e fases deletérias quando submetidos a processos e/ou trabalho entre 300 e 1050 °C, geralmente é dividido entre duas regiões de temperatura, abaixo de 600 °C e entre 600 e 1050 °C. A formação dos precipitados e/ou fases deletérias está, principalmente, ligada à instabilidade da ferrita nessas temperaturas (BARBOSA; SOKOLOWSKI, 2010; DENG *et al.*, 2009; GUNN; 1997; JEON *et al.*, 2012; LO; SHEK; LAI, 2009; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007).

Na figura 1.5 é apresentado um diagrama TTT (tempo-temperatura-transformação) para aços inoxidáveis.

Figura 1.5 - Diagrama TTT da formação de fases prejudiciais em relação aos efeitos dos elementos de liga no aço inoxidável duplex.



Fonte: Adaptado de DAVIS, 1994.

No diagrama é mostrado a influência dos elementos Cr, Mo, W, Cu e Si. Verifica-se que o aumento da concentração desses elementos tende a acelerar o processo de formação, sendo isto um complicador principalmente para aplicação de aços inoxidáveis super duplex (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

A tabela 1.1 resume as principais características dos principais precipitados e fases secundárias possíveis de se formar em aços inoxidáveis.

Tabela 1.1 - Principais características das principais fases deletérias e precipitados formados em aços inoxidáveis.

Precipitado	Composição Química	Intervalo de Formação (°C)	Estrutura	Localização Preferencial
Carbonetos de Cr	M_7C_3 ex. $(Cr, Fe)_7C_3$	950-1050	CFC	Interface α/γ
	$M_{23}C_6$ ex. $(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$; $Cr_{16}Fe_5Mo_2C_6$	600-950		
Sigma (σ)	Fe-Cr-Mo	600-1000	Tetragonal	Interface α/γ
Nitretos de Cr	Cr_2N	700-950		Intragranular na ferrita (α)
	CrN		Cúbico	
Chi (χ)	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$; $(Fe, Ni)_{36}Cr_{18}Mo_4$	700-900	CCC	Interface α/γ
Austenita secundária (γ_2)	Martensítico (tipo 1)	650	CFC	Intragranular na ferrita (α)
	Widmanstätten (tipo 2)	>650		Interfaces α/γ e α
	Eutetóide (tipo 3)	700-900		Com σ
R ou Laves	Fe-Cr-Mo	550-650	Romboédrica/ Hexagonal	Interfaces α/γ e α
Pi (π)	$Fe_7Mo_{13}N_4$	550-600	Cúbico	Intragranular na ferrita (α)
Epsilon (ϵ)	Rica em Cu	Não definida		Intragranular na ferrita (α)
Alfa linha (α')	Rica em Cr	270-550	CCC	Intragranular na ferrita (α)
Fase G	$\geq 14\%$ Si	300-400		Interface α'/α''

Fonte: PARDAL, 2009; MCGUIRE, 2008.

A formação dessas fases e precipitados contribui para a diminuição da resistência à corrosão, principalmente, por pites e intergranular. Isto ocorre pelo empobrecimento local, em torno dessas fases, dos principais elementos que garantem a formação e manutenção da película protetora (CHAN; TJONG, 2014; LO; SHEK; LAI, 2009).

As principais fases e precipitados em aços inoxidáveis são nitreto de Cr (Cr_2N), fase sigma (σ), austenita secundária (γ_2) e fase chi (χ), e a temperatura na qual se tem a maior formação dessas fases em um período de tempo estabelecido depende da composição da liga (BARBOSA; SOKOLOWSKI, 2010; CHAN; TJONG, 2014; DENG *et al.*, 2009; GUNN; 1997; JEON *et al.*, 2012; LO; SHEK; LAI, 2009; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007).

A formação das fases σ e χ ocorre entre 600 e 1050 °C, preferencialmente na fase ferrita, que tem maior concentração e difusão dos elementos constituintes (Fe-Cr-Mo), sendo a fase χ mais rica em Mo e de formação mais rápida (BARBOSA; SOKOLOWSKI, 2010; CHAN; TJONG, 2014; JEON *et al.*, 2012; LO; SHEK; LAI, 2009).

Entre essas fases, a fase σ é a que foi mais estudada. A fase σ é preferencialmente nucleada nos limites de ferrita-austenita e ferrita-ferrita dos aços inoxidáveis duplex e está comumente associada à formação da fase austenita secundária pela transformação eutetoide da ferrita ($\alpha \rightarrow \gamma_2 + \sigma$). Durante sua formação, Cr e Mo se difundem da fase ferrítica para a fase σ crescente, causando áreas de depleção de Cr e Mo, localizadas ao redor da fase σ . Essas áreas com menor concentração de Cr e Mo e maior quantidade de Ni tornam-se instáveis e são transformadas em austenita secundária (DENG *et al.*, 2009; FARGAS; MESTRA; MATEO, 2013).

Estudos da liga UNS S32750, em temperaturas de 800 a 950 °C, focados nas fases σ , χ e γ_2 , propuseram outros dois modos de formação de γ_2 além da decomposição eutetoide da ferrita: nucleação e crescimento e crescimento de ilhas de austenita secundária pré-existentes. Nesses estudos também foi demonstrado que a fase χ , rica em Mo, é gerada nos contornos de grãos ferrita-ferrita e austenita-

ferrita durante os primeiros minutos de exposição a 850 °C, e a manutenção da temperatura causa a substituição da fase χ pela fase σ (PARDAL *et al.*, 2010).

Deng *et al.* (2009) observaram que ao expor UNS S31803 a 850 °C por diferentes tempos (2 min, 48 h) aumentava a proporção da fase σ com o tempo enquanto a fase ferrita diminuía, indicando que a fase σ se formava a partir da ferrita (DENG *et al.*, 2009). Isso concorda com os resultados de Isern *et al.* (2016) que estudaram as ligas duplex UNS S32205 e super duplex UNS S32750 envelhecidas a 830 °C por períodos de 1 min a 9 h. Os autores perceberam que a cinética das transformações ocorridas nos aços duplex era maior na maior porcentagem dos elementos Cr e Mo. No aço inoxidável super duplex UNS S32750, após 9 h de tratamento, a fase σ substituiu quase completamente a fase da ferrita enquanto após o mesmo tempo porcentagens significativas de ferrita permaneceram no aço inoxidável duplex UNS S32205 (ISERN *et al.*, 2016).

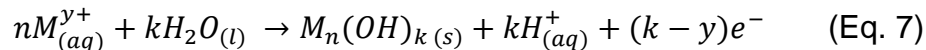
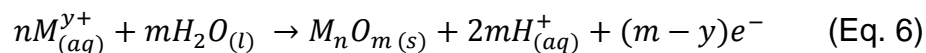
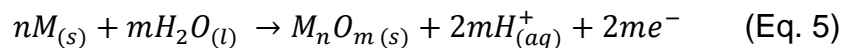
O precipitado Cr_2N ocorre entre 700 e 900 °C, geralmente na fase ferrítica; em temperaturas acima da linha solvus, que favorecem a formação da ferrita. Na condição de alta taxa de resfriamento forma-se uma maior fração de ferrita e Cr_2N (dentro dos grãos de ferrita) devido à baixa solubilização do nitrogênio nessa fase, e em resfriamento lento o Cr_2N ocupa os contornos de grãos. Em soldas, a formação de Cr_2N ocorre na zona fundida (ZF) e na termicamente afetada (ZTA) (CHAN; TJONG, 2014; SANTOS, 2012; LO; SHEK; LAI, 2009).

2.2 Passivação

A maioria dos metais é reativo em ambientes oxidantes, ou seja, não é quimicamente estável e dessa forma a sua superfície deve ser protegida. Alguns desses metais não-nobres em contato com o ar e em temperatura ambiente formam um filme fino de óxido, em aços inoxidáveis o filme tem uma espessura na ordem de alguns nanômetros, com propriedades, estrutura e espessura diferentes. Se esta película de óxido tem baixa solubilidade, é compacta e livre de poros, então a camada diminui drasticamente em algumas ordens de magnitude o processo de dissolução anódica. Este fenômeno é chamado de passivação e o filme é chamado filme passivo (ALKIRE; KOLB, 2008; BAGOTSKY, 2006; CHAWLA; GUPTA, 1993; OLSSON; LANDOLT, 2003; PLIETH, 2008).

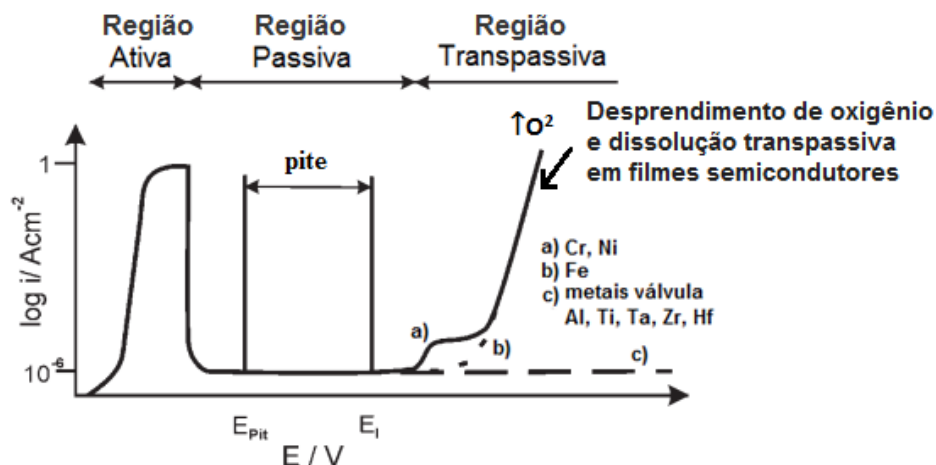
O filme passivo pode ser um isolante ou semicondutor. Segundo os autores Alkire e Kolb (2003) os óxidos dos metais Fe, Cr, Ni, Co, entre outros, apresentam propriedades de semicondutor enquanto os conhecidos metais válvula, Al, tântalo (Ta), zircônio (Zr), háfnio (Hf) e Ti, formam óxidos isolantes, em que estes últimos não permitem a evolução de oxigênio até mesmo em potenciais muito positivos, superiores a 100 V, que é consequência do elevado “band GAP” (ALKIRE; KOLB, 2008; PLIETH, 2008).

Os filmes passivos podem ser formados em condições de polarização anódica (fonte externa) ou em ambientes suficientemente oxidantes. A passivação pode ocorrer a partir do próprio metal ou liga com componentes do ambiente (equação 5) ou a partir da deposição dos íons do eletrólito (equação 6) e/ou em camadas mais externas com a formação de hidróxidos (equação 7) (MARCUS; MAURICE, 2000).



A figura 1.6 mostra um exemplo de curva de polarização, em que são indicadas as regiões ativa, passiva, transpassiva e região de possível formação de pites (que será mais bem explicada posteriormente) para diferentes metais.

Figura 1.6 - Curva de polarização anódica (densidade de corrente vs. potencial) de metais que apresentam passivação.



Fonte: Adaptado de ALKIRE; KOLB, 2008.

Na figura 1.6 a região ativa é caracterizada pelo progressivo aumento da densidade de corrente (i) com o aumento de potencial (E), a partir de um potencial obtido em circuito aberto (E_{corr} - potencial de corrosão), até um valor crítico de potencial (E_{pass} - potencial de passivação) e de densidade de corrente crítica (i_c). Esses dois parâmetros são cruciais para composição da liga e do meio gerarem o fenômeno de passivação, formação do filme passivo, em que se tem uma diminuição brusca da densidade de corrente o aumento de potencial nessa região gera o aumento da espessura e/ou diminuição de defeitos do filme passivo (corrente constante e campo elétrico dentro do filme passivo constante), ou formação de pites (na presença de espécies agressivas). Com o contínuo aumento do potencial, em certos casos pode se atingir a região de transpassivação (E_{transp} - potencial de transpassivação), região essa de dissolução acelerada do filme passivo geralmente associado à produção de íons metálicos de maior valência (ALKIRE; KOLB, 2008; BAGOTSKY, 2006; FERREIRA *et al.*, 2011; 2013; YANG, 2008).

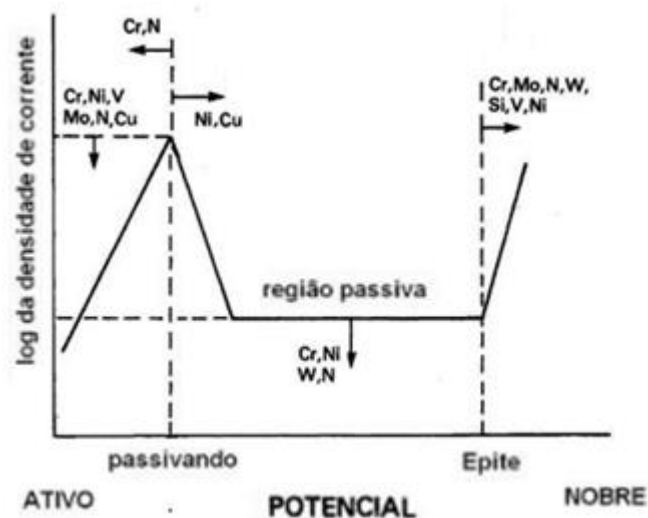
Ainda na figura 1.6 são apresentadas as seguintes informações: (a) região transpassiva, incluindo a evolução do oxigênio; (b) faixa de potencial passivo que vai diretamente para a evolução do oxigênio; (c) continuidade da passividade para metais válvula, e região em que pode se ter a formação de pites no intervalo de potenciais delimitados na figura pelo potencial de pite (E_{pit}) e de inibição (E_i), na presença de espécies agressivas e inibidores.

Já pelo processo de formação do filme passivo em ambiente oxidante, se tem casos em que a ação oxidante do próprio oxigênio do ar é suficiente para produzir o estado passivo. Alguns exemplos são os aços inoxidáveis, Ta, Ti, e Cr, os quais, após atingirem seu estado oxidado ao ar, se tornam muito estáveis em soluções aquosas. Já o Fe, passiva em ácido nítrico (HNO_3) concentrado, mas não em ácido diluído o que prova a necessidade de se ter um meio suficientemente oxidante (BAGOTSKY, 2006; SATO, 1990).

Praticamente, todos os metais são passiváveis. Segundo Bagotsky (2006), até mesmo o Li que é um metal alcalino muito reativo pode ser passivado em solução concentrada de LiOH. Isso explica a sua baixa taxa de deterioração em água (BAGOTSKY, 2006).

Por sua vez a passivação dos aços inoxidáveis como é bem conhecido está atrelada à presença de Cr, que se oxida preferencialmente por apresentar um baixo potencial de redução e formar produtos insolúveis e aderentes na superfície da liga. Mas não somente o Cr, outros elementos de liga como Ni, N, Mo, Cu, Ti, W e Nb, também auxiliam na formação e estabilidade do filme passivo (ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009; KORB; OLSON, 1987; OLSSON; LANDOLT, 2003). Na figura 1.7 são apresentados os efeitos dos elementos de liga na curva de polarização.

Figura 1.7 - Efeito de alguns elementos de liga sobre a curva de polarização de aços inoxidáveis.



Fonte: BOTTON, 2008 apud ROBERGE, 2000.

Os filmes passivos em aços inoxidáveis podem ser descritos por um modelo de dupla camada, que são divididas em região interna e externa em termos de composição. Geralmente são uma mistura de óxidos na parte interna e mistura de hidróxidos mais enriquecidos na parte externa que é geralmente parcialmente hidratada. Os cátions presentes no filme passivo dependem da composição da matriz e meio a que está exposto (HAKIKI *et al.*, 1998; TAVEIRA, 2004).

Hamada *et al.* (2010) ao estudarem a liga inoxidável austenítica AISI 304 analisaram o perfil de linha por microscopia eletrônica de transmissão (MET) equipada com analisador por Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* – EDXS) que revelou acúmulo de Ni no lado interno da camada passiva (na interface metal/filme) e diminuição do Cr. Além disso,

o Cr foi detectado em maior concentração dentro da camada passiva comparada à região externa, o oposto do Fe (HAMADA *et al.*, 2010).

Já Liu e Wu (2007) analisaram o perfil de composição do filme passivo em função da composição do meio em relação ao tempo: em solução aquosa ácida contendo NaCl foi confirmada a presença de filme com camada dupla, sendo os principais constituintes da camada externa dependentes do pH da solução; em pH 0,8 a camada apresentava hidróxido de Cr(III) ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) como principal constituinte e em pH 5, o óxido de Fe era o principal constituinte. As análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS) de filmes passivos preparados em meios com diferentes valores de pH mostraram que a camada interna apresentava semelhança, tendo o óxido de Cr(III) (Cr_2O_3) como o principal constituinte (LIU; WU, 2007).

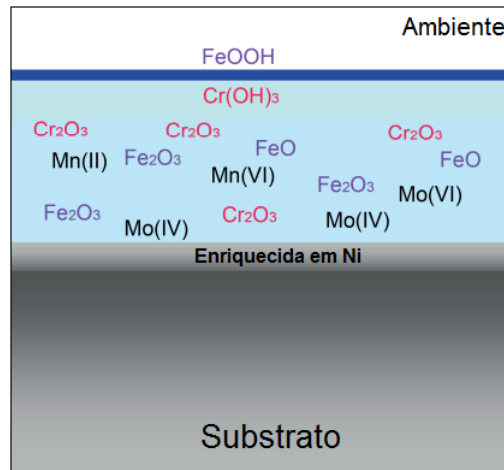
No entanto, para aços inoxidáveis duplex, que apresentam uma composição elementar mais complexa e a coexistência de múltiplas fases, a microestrutura e a composição química da camada passiva em cada fase diferem entre si. Rahimi *et al.* (2019) a partir de análises por MET, MEV, EDXS, EIS e Mott-Schottky, relataram composições diferentes para a camada passiva das fases ferrita e austenita em aço super duplex contendo W (S39274). Em ambas as fases foi detectado um filme com características de duas camadas em que a quantidade de W, Mo e Cr era maior no filme formado sobre a ferrita, mostrando que é distinta a resistência à corrosão nas diferentes fases. Isso concorda com os resultados de Langberg *et al.* (2020) que, estudando as fases de uma liga super duplex 25Cr-7Ni, encontraram um filme mais rico em Cr na fase ferrita em relação à fase austenita (LANGBERG *et al.*, 2020; RAHIMI *et al.*, 2019).

Não somente a composição é diferente entre as fases, a espessura também apresenta distinções como visto no trabalho de Zhang *et al.* (2019). Os autores investigaram uma liga duplex com MET/EDX e verificaram que a espessura dos filmes era diferente nas diferentes fases. Isso foi atribuído a uma maior taxa de transporte de íons, ou seja, maior crescimento de filme na fase austenita. O tipo de solução também modificava a composição do filme: na solução contendo somente H_2SO_4 , o filme apresentava-se como um óxido rico em Cr e ausência de Mo, em

uma solução contendo H_2SO_4 e cloreto, o filme anterior transformava em um filme passivo mais espesso e rico em Mo (ZHANG *et al.*, 2019).

A figura 1.8 ilustra a composição de um filme passivo genérico crescido em aço inoxidável.

Figura 1.8 - Representação esquemática da composição do filme e da matriz.



Fonte: Adaptado de FREDRIKSSON, 2012.

Os trabalhos apresentados demonstram que os fenômenos de passivação e suas características dependem fortemente da composição da liga e do ambiente a que é exposta. Como regra de tendência da passivação, ao se aumentar o pH, se aumenta a tendência à passivação, mas em certos casos a passivação diminui em soluções alcalinas concentradas. Alguns íons como os haletos, mais comumente Cl^- , são ativadores fortes (diminuem a resistência à corrosão). Esses ativadores são precursores da corrosão localizada por promoverem a dissolução localizada na película passiva (BAGOTSKY, 2006; OLSSON; LANDOLT, 2003).

2.2.1 Propriedades semicondutoras do filme passivo

Os filmes passivos semicondutores formados na superfície de aços inoxidáveis passiváveis podem apresentar propriedades dos semicondutores tipo n e tipo p. Hakiki *et al.* (1998) verificaram por espectroscopia de elétrons auger (*Auger Electron Spectroscopy* - AES) e caracterização por Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM), que as estruturas dos filmes passivos em aços inoxidáveis em solução tampão de borato são compostas de uma estrutura de dupla camada: região interna composta de algumas camadas atômicas ricas em óxido de

Cr (Cr_2O_3) em contato com o substrato metálico e região externa rica em óxidos (Fe_2O_3) e hidróxidos de Fe na interface filme/eletrólito. Os óxidos de Cr e Fe são classificados como semicondutores do tipo p e do tipo n, respectivamente e a partir disso pode-se considerar que o filme passivo é comparável a uma heterojunção p-n (HAKIKI *et al.*, 1995; 1998). Sendo esse modelo observado para a maioria dos aços inoxidáveis em condições de formação de filme passivo estável.

Os semicondutores podem ser classificados como intrínsecos (não dopados) e extrínsecos (dopados). O filme passivo em aços inoxidáveis apresenta a característica de semicondutor intrínseco. Os óxidos metálicos podem apresentar defeitos não estequiométricos como déficit ou excesso de oxigênio ou de cátions. Os óxidos que apresentam características semicondutoras do tipo n possuem como possíveis defeitos não estequiométricos, a deficiência de oxigênio e/ou excesso de cátions, como vacâncias de oxigênio e cátions em posições intersticiais. Esses defeitos conferem uma carga efetiva positiva ao óxido que é compensada pela formação de uma concentração de defeitos equivalentes de carga negativa (elétrons). Caso os defeitos não estequiométricos sejam o excesso de oxigênio e/ou deficiência de cátions, como vacâncias de cátions e oxigênio intersticial, geram carga negativa, sendo esta compensada por defeitos eletrônicos positivos (vacâncias), conferindo o caráter de semicondutor do tipo p (SUNSERI; PIAZZA; DIQUARTO, 1990).

Nas últimas décadas, estudos sobre o comportamento semicondutor do filme passivo tem dado uma importante contribuição para o entendimento do comportamento frente à corrosão de diferentes materiais (CARMEZIM *et al.*, 2002; FATTAH-ALHOSSEINI *et al.*, 2010a; HAKIKI *et al.*, 1995; 1998). Para óxidos semicondutores, a cinética de reação de transferência de carga é influenciada pela densidade de portadores de carga (elétrons para o tipo n e vacâncias para o tipo p) e pela distribuição de potencial na interface óxido/eletrólito (força motriz) (MARCUS; MAURICE, 2000). Essas propriedades podem ser observadas por medidas de capacitância interfacial (técnica de Mott - Schottky), que é influenciada pela distribuição de cargas quando o filme passivo fica em contato com uma solução (LIMA, 2019).

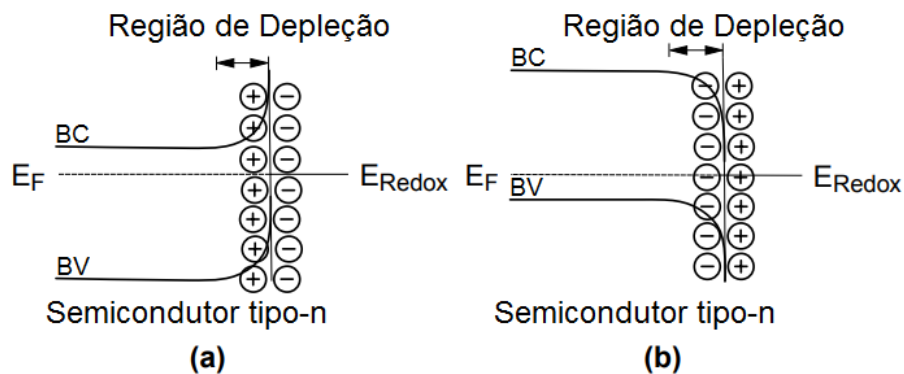
Quando um semicondutor é colocado em contato com uma solução, uma dupla camada elétrica (DCE ou camada de Helmholtz) é formada no lado da solução devido ao acúmulo de íons existentes na solução atuando como um capacitor. O filme semicondutor durante a interação também possui um comportamento com características de um capacitor, referente ao estabelecimento de uma região de depleção e acumulação de transportadores de carga, que, diferente de um condutor metálico em que as cargas ficam na superfície do metal, no semicondutor se estende por uma distância significativa, denominada região de carga espacial (BOTT, 1998).

Para a determinação dos fenômenos que ocorrem na interface filme/eletrólito deve ser considerado o nível de Fermi (E_F) do filme e o potencial redox do eletrólito (E_{Redox}). Quando na interface filme/eletrólito se tem uma diferença de potencial ocorre transferência de carga e se estabelece o equilíbrio. Para um semicondutor do tipo n geralmente o E_F é superior ao E_{Redox} , assim, os elétrons são transferidos do eletrodo para o eletrólito gerando uma carga positiva na região de carga espacial que ocasiona uma curvatura ascendente nas bandas de condução e valência (figura 1.9a). Isso se deve à remoção dos elétrons dessa região e por isso recebe o nome de região de depleção. Inversamente, para um semicondutor do tipo p, geralmente o E_F é inferior ao E_{Redox} , ocorrendo transferência de elétrons do eletrólito para o eletrodo a fim de atingir o equilíbrio. Isso gera uma carga negativa na região de carga espacial que provoca uma curvatura descendente nas bandas de condução e valência (figura 1.9b), devido à remoção de vacâncias dessa região, essa também recebe o nome de região de depleção (BOTT, 1998). A variação do potencial aplicado altera o E_F , mudando a magnitude e o direção da curvatura nos semicondutores do tipo n e do tipo p de diferentes formas; gera com isso regiões de depleção e acumulação (oposto ao caso depleção). São três casos possíveis para a distribuição de cargas na interface:

- a) Potencial de Banda Plana (*Flat Band Potential* - E_{FB}) em que o potencial aplicado é igual ao potencial de equilíbrio entre E_F e E_{Redox} , não havendo transferência de cargas na interface filme/eletrólito, e sem curvaturas nas bandas de condução e valência;

- b) Região de depleção: deficiência de elétrons que surge em potenciais positivos a partir do E_{FB} para um semiconductor do tipo n e em potenciais negativos a partir do E_{FB} para um semiconductor do tipo p;
- c) Regiões de acumulação: excesso de elétrons que surge em potenciais mais negativos que o E_{FB} para um semiconductor do tipo n e em potenciais mais positivos que o E_{FB} para um semiconductor do tipo p (BOTT, 1998).

Figura 1.9 - Comportamento interfacial de semicondutores dos tipos n e p em contato com um eletrólito.



Fonte: Adaptado de BOTT, 1998.

Se o potencial aplicado gerar uma camada de acumulação, o semiconductor se comporta como uma superfície não passivada, já para potenciais que geram uma camada de depleção, haverá poucos portadores de carga disponíveis para transferência de carga, minimizando assim, a taxa de reação de transferência de elétrons (OGUZIE *et al.*, 2010).

Com medidas de capacitância em função do potencial baseada na relação de Mott-Schottky podemos obter informações sobre o filme passivo. Com a abordagem Mott-Schottky é possível determinar E_{FB} e densidade de portadores de carga (espécies doadoras de elétrons, no caso de semicondutores do tipo n, ou espécies aceitadoras de elétrons, no caso do tipo p).

A capacitância da interface filme/eletrólito pode ser considerada como dois capacitores em série. Assim, a capacitância medida na interface filme/eletrólito pode ser descrita como (HAKIKI *et al.*, 1995; 1998; UOSAKI; KITA, 1983):

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (\text{Eq. 8})$$

Em que C representa a capacitância total C_{SC} representa a capacitância do filme passivo e C_H representa a capacitância da dupla camada de Helmholtz. Expressando sob a forma do modelo de Mott–Schottky, a relação se torna:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{SC}^2} + \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{C_{SC}C_H} \quad (\text{Eq. 9})$$

No geral é assumido que a C_H é muito grande em comparação com a C_{SC}, o que leva a quase igualdade entre C medida com C_{SC} e a diminuição de potencial causada pelo potencial aplicado ocorre inteiramente dentro da região de carga espacial (KAMRUNNAHAR; BAO; MACDONALD, 2005; MACDONALD, 2011; SIKORA; SIKORA; MACDONALD, 1996; ZHANG *et al.*, 2006). No entanto, alguns estudos mostraram que uma parte significativa da diferença de potencial na interface filme/eletrólito se estende até a camada de Helmholtz na solução (BOCKRIS; UOSAKI; KITA, 1981; UOSAKI; KITA, 1983). Portanto, C_H não deve ser negligenciado, particularmente em semicondutores altamente dopados, como filmes passivos. Neste caso, a interface passiva filme/eletrólito pode ser descrita pelas expressões de Mott-Schottky (BOCKRIS; UOSAKI; KITA, 1981; HAKIKI *et al.*, 1995; 1998; UOSAKI; KITA, 1983):

$$\frac{1}{C_{CS}^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (\text{tipo } - n) \quad (\text{Eq. 10})$$

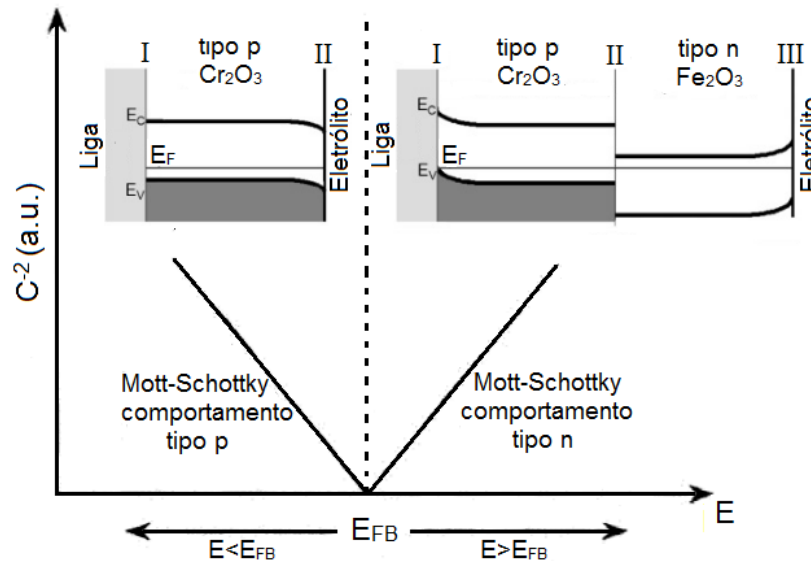
$$\frac{1}{C_{CS}^2} = \frac{1}{C_H^2} - \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_A} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (\text{tipo } - p) \quad (\text{Eq. 11})$$

Em que C_{CS} é a capacitância da camada de carga espacial, N_D e N_A (cm⁻³) são as densidades de doadores e aceitadores, respectivamente, e é a carga do elétron (1,6×10⁻¹⁹ C), E é o potencial aplicado (vs. RE), E_{FB} é o potencial de banda plana (*Flatband Potential* - E_{FB}) (vs. RE), k é a constante de Boltzman (1,38×10⁻²³ J K⁻¹), e T é a temperatura absoluta (K). Assim, o gráfico de C_{CS}⁻² vs. E deve ser uma linha reta com um coeficiente angular que é inversamente proporcional à concentração de portadores de carga.

A partir das informações dos três possíveis casos para aplicação de potencial externo discutida anteriormente mais as informações obtidas por HAKIKI *et al.* (1995), que o filme formado sobre o aço inoxidável AISI 304 apresenta uma estrutura dupla, isso vale para os demais aços inoxidáveis e condições normais de

formação do filme passivo. Nesses casos os diagramas de Mott-Schottky podem ser divididos para três interfaces: (I) metal/camada interna; (II) camada interna/camada externa; (III) camada externa/eletrólito. Como pode ser visto na figura 1.10.

Figura 1.10 - Representação esquemática do modelo proposto por HAKIKI *et al.* (1995) para estrutura do filme passivo formado em aço inoxidável austenítico AISI 304.



Fonte: Adaptado de FERNÁNDEZ-DOMENE *et al.*, 2013 e HAKIKI *et al.*, 1995.

A Figura 1.10 mostra uma representação esquemática do modelo de banda de energia correspondente ao comportamento observado em aços inoxidáveis que apresentam a formação de filme passivo. Nas interfaces (I) e (III), duas regiões de carga espacial se desenvolvem nas camadas interna e externa, respectivamente, dependendo do potencial aplicado. Em potenciais mais positivos do que o E_{FB} , as bandas de condução e valência dobram para cima na interface camada externa/eletrólito (III), promovendo o desenvolvimento de uma região de carga espacial esgotada, enquanto há um acúmulo de orifícios na interface (I), que se comporta como um contato ôhmico. Ao contrário, em potenciais mais negativos que E_{FB} , as bandas se curvam para baixo e a situação anteriormente descrita se inverte. Assim, na interface camada externa/eletrólito (III) ocorre um acúmulo de elétrons, com conseqüente comportamento ôhmico da camada externa do filme, que se transforma de semiconductor em condutor metálico. Portanto, as medições de capacitância realizadas na região de potencial $E < E_{FB}$ refletem as propriedades semicondutoras da camada interna do filme passivo. De acordo com este modelo, o

filme passivo se comporta como uma heterojunção p - n onde as regiões de carga espacial não estão em contato entre si, mas localizadas nas interfaces (I) e (III) (FERNÁNDEZ-DOMENE *et al.*, 2013).

2.3 Corrosão

Corrosão pode ser definida como uma reação espontânea não intencional de um material, geralmente metálico, podendo ser química ou eletroquímica, entre o material e o meio ao qual está exposto e pode ou não estar associada a um esforço mecânico (GENTIL, 1996). Em tal reação é gerada a deterioração do material e suas propriedades, tais como, resistência mecânica, ductilidade etc. (GENTIL, 1996; RAMANATHAN, 2014). O termo corrosão também é aplicado por alguns autores às reações de deterioração de materiais não metálicos, como, polímeros, concreto, borracha e madeira (NUNES, 2007).

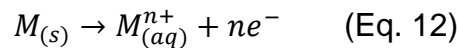
A corrosão pode ser entendida como um fenômeno interfacial, em que um material sofre oxidação (corrosão) cedendo elétrons, sendo essa região denominada anódica e outra recebe elétrons (reduzindo), sendo a região denominada catódica (NUNES, 2007).

Como dito anteriormente, a corrosão pode ser classificada em química e eletroquímica, sendo a corrosão química (ou seca) caracterizada pela interação direta do material com o meio agressivo, sem a presença de água e geralmente em altas temperaturas, já que normalmente a temperatura ambiente o sistema não possui energia suficiente para que a reação ocorra. Este processo ocorre em equipamentos que operam com aquecimento, como, fornos, caldeiras, unidade de processo etc. (NUNES, 2007).

No processo eletroquímico (mais comum) ocorre a formação de uma célula ou pilha eletroquímica devido à diferença de potencial entre os dois materiais em contato com o meio eletrolítico, em que ocorre uma reação de oxidação (área anódica) e uma reação de redução (área catódica), resultando num fluxo de elétrons (corrente elétrica) entre as duas regiões ligadas por um meio condutor (GENTIL, 1996; NUNES, 2007).

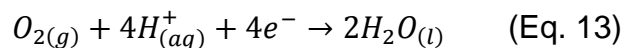
O processo de corrosão de metais em ambiente aquoso pode ser representado pelas seguintes reações de eletrodo:

- Região anódica

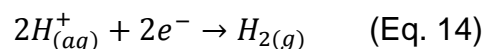


- Região catódica

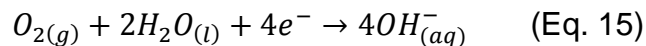
pH ácido



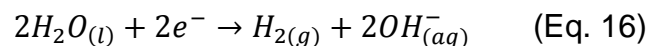
e/ou



pH básico



e/ou

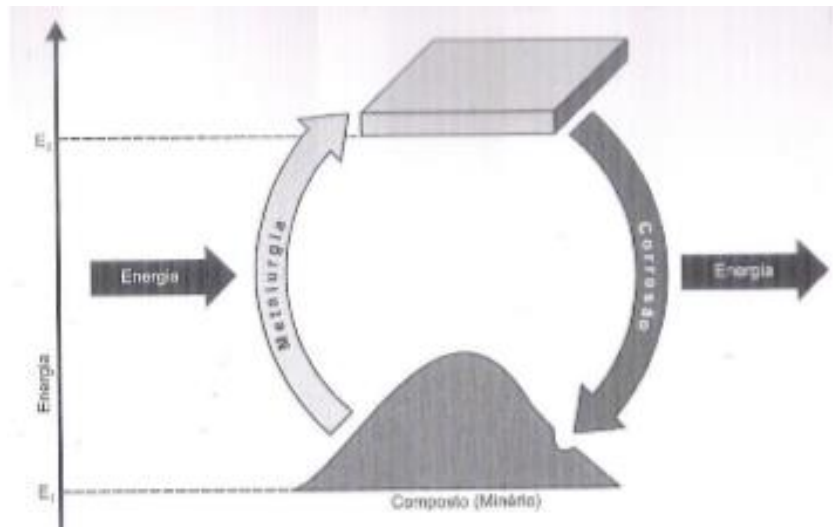


Os íons metálicos gerados na primeira reação reagem prontamente com OH^{-} podendo formar óxidos/hidróxidos insolúveis ou são dispersos para meio como cátions. O pH é fator determinante nessas reações, também é possível observar que todas reações de redução alteram o pH das regiões vizinhas à superfície metálica (BRETT; BRETT, 1996).

Sendo a corrosão um processo geralmente espontâneo, ou seja, o material passa de um estado mais energético para um estado menos energético (argumento termodinâmico), comumente reagindo com elemento não metálico (oxigênio, enxofre, entre outros) e assim formando compostos semelhantes aos da natureza. Dessa forma conclui-se que a corrosão seria o processo contrário ao metalúrgico (para metais) conforme ilustra a figura 1.11.

No que diz respeito aos processos corrosivos, os efeitos negativos decorrentes desse processo são responsáveis por enormes prejuízos materiais e ambientais, além de serem responsáveis também por perda de vidas humanas. Isso se deve, como já informado, à degradação das propriedades de interesse do material gerada pelas reações de corrosão, afetando sua funcionalidade, comprometendo a confiabilidade e a integridade dos equipamentos e instalações.

Figura 1.11 - Ciclo de produção e deterioração de materiais metálicos.



Fonte: NUNES, 2007.

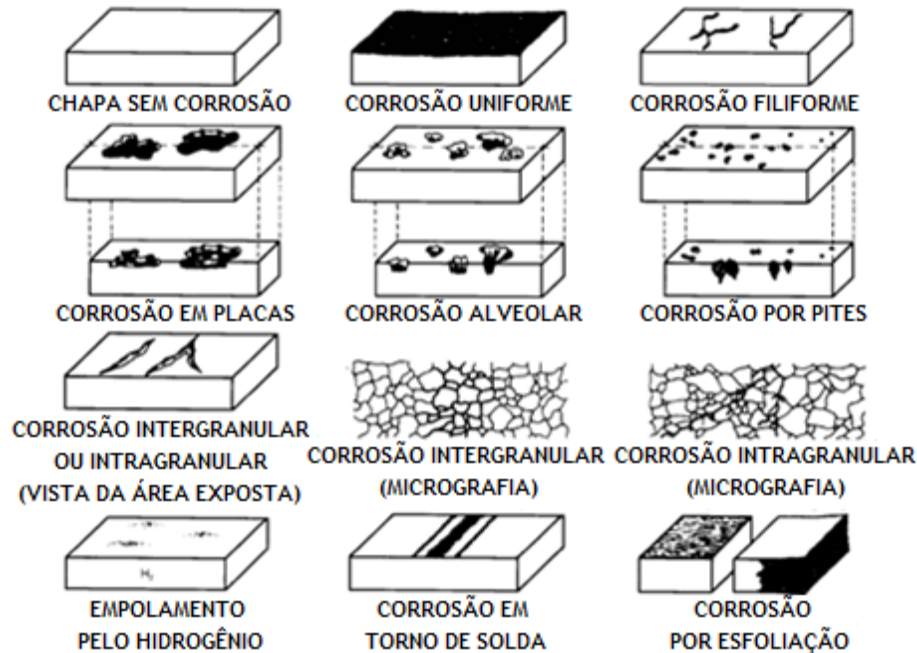
Segundo a NACE International (Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão), o custo global com a corrosão em 2013 foi de aproximadamente 2,5 Trilhões de dólares. Isso é equivalente a 3,4 % do PIB (Produto Interno Bruto) global do mesmo ano. Sem contar que estes custos normalmente não incluem a segurança individual ou as consequências ambientais (JACOBSON, 2016).

Já no Brasil embora não seja feito um levantamento de dados sobre os prejuízos causados é normalmente empregado o índice de 3,5 % do PIB (NUNES, 2007). Portanto, se faz necessário constantes estudos sobre corrosão, seus mecanismos e condições, especialmente sobre proteção de matérias contra a corrosão, para que se possa diminuir os gastos com manutenção e substituições.

2.3.1 Tipos de corrosão

O processo de corrosão pode ocorrer em diferentes formas, portanto, o conhecimento do tipo de corrosão é de grande valia para uma diminuição dos inúmeros prejuízos. Segundo Gentil (1996), para se determinar o tipo de processo corrosivo, deve-se considerar as seguintes características: morfologias; causas e mecanismos; fatores mecânicos; meio corrosivo e localização do ataque (GENTIL, 1996). São listados a seguir na figura 1.12 alguns dos tipos de corrosão.

Figura 1.12 - Representação esquemática de alguns dos tipos de corrosão.



Fonte: GENTIL, 1996.

2.3.2 Corrosão por pites

Os aços inoxidáveis duplex são reconhecidamente resistentes à corrosão em diversos meios, principalmente, em meios contendo cloreto e pH ácido, mas são suscetíveis à corrosão localizada, com uma maior ocorrência do tipo pite ou puntiforme. Segundo alguns autores, esse tipo de corrosão é um dos mais prejudiciais, devido ser de difícil identificação e de progresso rápido, podendo até mesmo perfurar totalmente o material ou gerar falhas mecânicas na presença de um esforço mecânico associado. A difícil identificação está associada ao diminuto diâmetro do furo de entrada do pite, dificultando sua observação. Em alguns casos as perfurações são encobertas por produtos de corrosão e a perda de massa é insignificante para aferição por pesagem (BRETT; BRETT, 1996; DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; NUNES, 2007; SOLTIS, 2015).

A corrosão localizada é característica de materiais que apresentam formação de película passiva, e é explicada pelo rompimento local da película em regiões contendo defeitos como heterogeneidade da composição química, rugosidade, inclusões, discordâncias, fases deletérias, frestas e contornos de grão, ou pela composição do meio, principalmente concentração de haletos (Cl^- , por exemplo) e pH ácido, temperatura, potencial elétrico do sistema, ou pela possível combinação

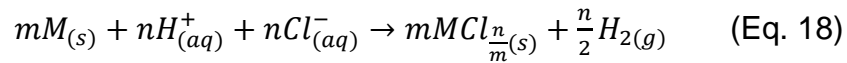
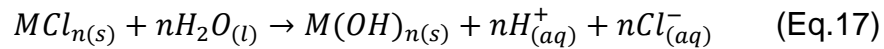
de alguns deles. Os mesmos não possibilitam que a película se repassive, gerando uma pequena área ativa (anódica) e uma área passiva (catódica) muito maior, resultando na propagação acelerada do pite (COVINO; CRAMER, 2003; GENTIL, 1996; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 2005).

Alguns estudos apontam que o pite pode ocorrer apenas com presença de cloreto, nesse caso, o mecanismo de iniciação do pite não é bem estabelecido, porém, Soltis (2015) destaca três mecanismos que são mais discutidos na literatura: o mecanismo de penetração, o de adsorção e o de ruptura (SOLTIS, 2015).

No mecanismo de adsorção, os íons cloreto se adsorvem na superfície da película, substituindo as moléculas de água e formando íons metálicos complexos, removendo a película cataliticamente (COVINO; CRAMER, 2003; HOAR; JACOB, 1967; MARCUS, 2011; SEDRIKS, 1996; SOLTIS, 2015). O mecanismo de penetração envolve o transporte de íons agressivos do eletrólito através da camada protetora até a superfície do metal, onde começa sua ação específica sob a influência do campo elétrico formado entre o eletrólito e o metal (HOAR; MEARS; ROTHWELL, 1965; MCCAFFERTY, 2010; SOLTIS, 2015). No mecanismo de ruptura, essa pode ocorrer pela formação de bolhas, acúmulo de vacâncias, tensão de eletrostrição, falha no mecanismo de cura do filme protetor, entre outros. Ou ainda por falhas pré-existentes, lembrando que as falhas não se estenderiam até a superfície, pois, caso ocorresse, o material logo se passivaria, assim outros mecanismos podem estar envolvidos na formação de pites (MCCAFFERTY, 2010; SOLTIS, 2015).

Após a completa degradação local da película, a presença do cloreto impede a repassivação da região danificada, assim o aço base exposto reage prontamente com o oxigênio presente até seu esgotamento (Equações 13 e 15). Esse processo gera cátions metálicos (Equação 13) que atraem mais íons cloreto, que apresentam tamanho pequeno, para dentro da cavidade para fazer o balanço de cargas, deslocando a reação catódica para fora do local danificado (Equação 15). O aumento da concentração local de cloreto leva à hidrólise do cátion, resultando na formação de ácido clorídrico altamente ionizável (Equação 17), diminuição do pH local, e aumento da taxa de corrosão (Equação 18). Isso, por sua vez, aumenta a

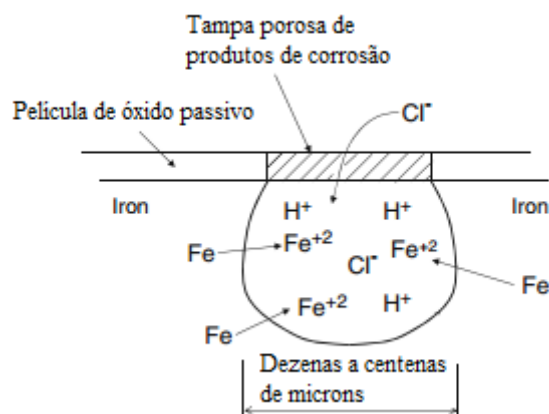
concentração local de cloreto, fazendo da corrosão por pite um processo autocatalítico (DAVIS, 2000; GENTIL, 1996; SEDRIKS, 1996).



A interação de íons cloreto com os filmes passivos nas duas fases dos aços duplex é diferente. Vignal *et al.* (2011) relataram a detecção de íons cloreto nos filmes passivos nas fases de ferrita e austenita após o envelhecimento a longo prazo em soluções contendo cloreto, e a adsorção do cloreto, preferencialmente, no filme passivo de austenita. Zhang *et al.* (2019) também verificaram diferença no processo de adsorção de cloreto nas diferentes fases, se concentrando principalmente dentro da camada externa do filme na fase ferrita, mas penetrando no volume do filme na fase austenita (VIGNAL *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2019).

A figura 1.13 apresenta um dos possíveis casos de corrosão por pites em que se tem uma película porosa que permite a manutenção das condições agressivas e dessa forma a propagação do pite (MCCAFFERTY, 2010). Contudo, apesar da natureza autocatalítica da corrosão por pites, pites maiores, que seriam considerados estáveis, podem repassivar dependendo das variações do meio (SOLTIS, 2015).

Figura 1.13 - Esquema ilustrativo dos processos de crescimento de pites, exemplo célula oclusa.



Fonte: Adaptado de MCCAFFERTY, 2010.

Na figura foi considerada a dissolução do Fe, mas outros elementos de liga também sofrem reações de oxidação.

2.4 Solda por atrito com pino não consumível

Vale destacar que a aplicação prática de qualquer liga metálica exige invariavelmente a aplicação de processos de soldagem, e nesses há grande aumento da temperatura. Os processos convencionais de soldagem, principalmente os métodos por fusão, apresentam uma elevada carga energética, o que aumenta consideravelmente a probabilidade de formação de fases deletérias, precipitados e desbalanceamento de fases (SANTOS, 2012). Nesse contexto, visando diminuir a entrada de calor, foi desenvolvida a soldagem por atrito com pino não consumível (SAPNC), conhecida também como Friction Stir Welding (FSW) inventada em 1991 no The Welding Institute (TWI), Reino Unido (THOMAS *et al.*, 1991).

Para essa técnica de soldagem o processo de união é feito em estado sólido, o que diminui alguns dos problemas gerados em técnicas de soldagem por fusão tradicionais. A SAPNC foi inicialmente aplicada para ligas leves como ligas de Al e Mn, posteriormente passou a ser aplicada para ligas de Cu, ligas de zinco (Zn), aço carbono ligado, aços inoxidáveis, ligas de Ni, ligas de Ti e juntas dissimilares (EL-SAYRD *et al.*, 2021; LEITE, 2017). A solda SAPNC tem sido bem-sucedida nos setores aeroespacial, marítimo, ferroviário, automotivo, de defesa e de energia renovável (LIUA *et al.*, 2018; MAGALHÃES; LEITÃO; RODRIGUES, 2018; MENG *et al.*, 2021).

Nas últimas três décadas a SAPNC tornou-se uma técnica de soldagem revolucionária devido à sua eficiência energética, respeito ao meio ambiente e juntas de alta qualidade. As principais vantagens apresentadas pela SAPNC em relação a solda por fusão são (LEITE 2017; MISHRA; MAHONEY, 2007; SANTOS, 2012):

- a) União no estado sólido (abaixo da temperatura *solidus* – ausência de fusão) que permite evitar a precipitação, formação de fases deletérias e mudança do balanço microestrutural, além de excluir problemas de solidificação como segregação de elementos de liga e formação de trincas de solidificação;
- b) Refinamento de grãos que auxilia na melhora das propriedades mecânicas do material.

- c) Apresenta baixas distorções e boa estabilidade dimensional.
- d) Não apresenta perda de elementos de liga como N.
- e) Não precisa de material de adição.
- f) Apresenta aspectos ambientais favoráveis, como produzir menos fumos tóxicos, não produzir ozônio e radiação ultravioleta, e sem a necessidade da aplicação de gases de proteção e de solventes para desengraxamento das juntas.

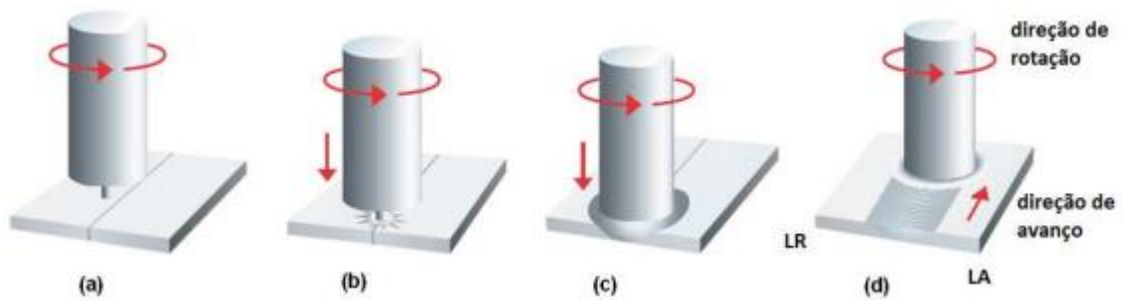
No entanto a SAPNC apresenta também desvantagens como:

- a) Devido ao processo ser mecanizado apresenta impedimento para peças com geometrias complexas e em locais de difícil acesso.
- b) A solda apresenta uma perda na parte final devido a presença de um furo residual.
- c) A velocidade de soldagem inferior aos de processos de fusão.
- d) Ferramentas com custo/benefício elevado devido ao desgaste, principalmente para materiais com elevada temperatura de fusão.

2.4.1 Processo de soldagem por atrito com pino não consumível

O processo de SAPNC consiste em gerar calor e deformação severa para plastificar ao redor do material da junta, utilizando o atrito gerado pela rotação de uma ferramenta (pino não consumível). Após a introdução do pino da ferramenta até o ombro, com aplicação de uma força axial (figura 1.14 (a); (b); e (c)), a ferramenta tendo ou não um ângulo em relação ao plano perpendicular de entrada da peça, o processo segue com o deslocamento da ferramenta ao longo da junta (figura 1.14 (d)), gerando a mistura mecânica do material plastificado e consolidando a solda na parte posterior da ferramenta (LIUA *et al.*, 2018; MISHRA *et al.*, 2018; MISHRA; MAHONEY, 2007; SANTOS, 2012; SANTOS; TORRES; RAMIREZ, 2016; THOMAS *et al.*, 1991).

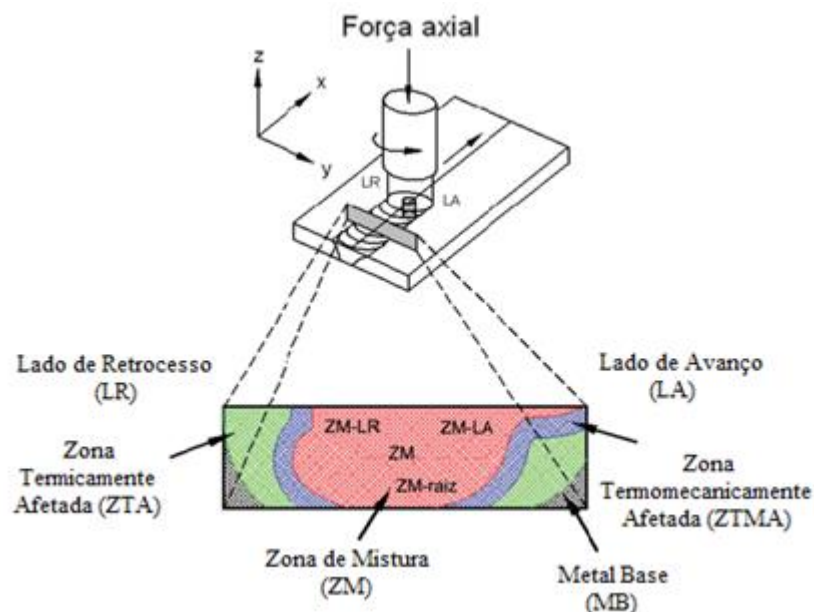
Figura 1.14 - Sequência ilustrativa do processo de soldagem por atrito com pino não consumível.



Fonte: TAVARES *et al.*, 2006.

As juntas soldadas por SAPNC apresentam diferentes regiões termicamente afetadas: a zona misturada (ZM) ao longo da junta que é uma região de completa recristalização com alto grau de refinamento de grão devido aos altos níveis de deformação em elevada temperatura local; a zona termomecanicamente afetada (ZTMA) que é uma região que experimenta contribuições do calor e da deformação mecânica; a zona termicamente afetada que apresenta efeitos do calor (ZTA); o metal base (MB) que permanece inalterado (MISHRA; MAHONEY, 2007).

Figura 1.15 - Macrorregiões observadas na junta soldada por SAPNC, destacando a assimetria presente no processo.



Fonte: SANTOS, 2012.

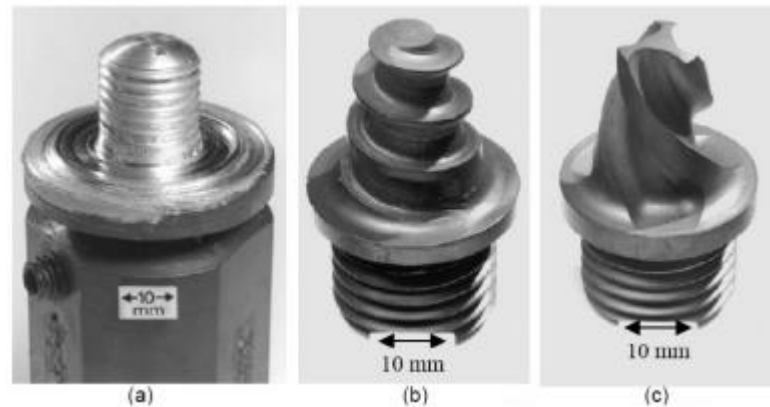
O processo de SAPNC não é simétrico com relação à linha central da solda, devido a diferenças de velocidade alcançadas nas laterais da ferramenta e o

material soldado (geração diferencial de calor e fluxo de material). Sendo definido como lado de avanço (LA) aquele em que a direção do deslocamento da ferramenta e do fluxo do material são os mesmos, e o lado de retrocesso (LR) sendo o oposto (velocidade relativa menor). Essas diferentes regiões são apresentadas na figura 1.15 (MISHRA; MAHONEY, 2007).

A qualidade da solda obtida pela SAPNC depende de vários fatores (parâmetros ou variáveis) empregados no processo. Esses fatores influenciam no escoamento do material e na distribuição de calor (CAPELARI, 2006). Os fatores são a geometria da ferramenta, velocidade de rotação da ferramenta (rpm), velocidade de avanço da ferramenta (mm/min), inclinação da ferramenta, força axial aplicada e ponto de fusão do material (LEITE, 2017; MISHRA; MAHONEY, 2007; SANTOS, 2012; THOMAS; JOHNSON; WIESNER, 2003).

A ferramenta tem três principais funções: aquecimento do material a ser soldado, restringir a expulsão de material durante o processo e movimentação do material para executar a união das partes. O ombro da ferramenta é o principal responsável pelas duas primeiras características e auxilia na terceira (LEITE, 2017; SANTOS, 2012). Devido às várias características geométricas da ferramenta, o movimento do material é bastante complexo, a escolha é feita respeitando as características do material e condições de aplicação (LONDON *et al.*, 2001; MISHRA; MISHARA; MA, 2005; MAHONEY, 2007; XU *et al.*, 2013). A geometria da ferramenta juntamente com a inclinação, que pode ou não ser empregada, auxiliam na movimentação do material plastificado durante a passagem e na consolidação da junta soldada (JATA; SEMIATIN, 2000; LEITE, 2017; MISHARA; MA, 2005; SANTOS, 2012). A figura 1.16 apresenta alguns tipos de ferramentas.

Figura 1.16 - Exemplo de ferramentas: (a) ferramenta convencional; (b) pino tipo Whorl™; e (c) pino MX Triflute™.



Fonte: THOMAS *et al.*, 1999.

A velocidade de rotação da ferramenta está ligada à geração de calor, sendo proporcionais entre si, o que é devido ao processo de aquecimento por atrito e o aumento da temperatura proporciona um melhor escoamento do material plastificado (MISHRA; MAHONEY, 2007). Deve ser mencionado que esse aumento é proporcional até um dado valor de rotação que depende de cada material. Essa desproporcionalidade ocorre devido ao coeficiente de atrito ser alterado com o aumento da temperatura (MISHARA; MA, 2005). O controle do aumento da temperatura deve ser levado em consideração para serem evitados os problemas de desproporção de fases e formação de fases deletérias e precipitados.

O controle da temperatura também tem relação com a velocidade de avanço da ferramenta, porém estão inversamente relacionados, uma menor velocidade gera um aumento no aporte, e o oposto ocorre quando é aumentada a velocidade (MISHRA; MAHONEY, 2007). A velocidade de avanço também influi no tamanho da ZM, microestrutura e tensão residual, o que modifica as propriedades mecânicas (PEEL *et al.*, 2003).

A força axial aplicada tem relação com a profundidade da penetração do pino e a manutenção do contato do ombro da ferramenta com a superfície. Se essa for insuficiente para a total penetração do pino e não gerar o contato suficiente do ombro com a superfície, o processo não atingirá a temperatura necessária, que acarretaria uma falta de movimentação do material. Caso a força axial gere uma inserção profunda, resulta em um afinamento local da peça soldada e rebarbas (MISHARA; MA, 2005).

O ponto de fusão do material a que se aplica o processo de SAPNC deve ser conhecido. Caso o ponto de fusão seja muito elevado, o processo deve ser antecedido por pré-aquecimento ou acompanhado por aquecimento de uma fonte externa. Se isso não for feito a solda apresentará falhas de baixa mistura. Ou no caso de baixo ponto de fusão, o resfriamento pode ser usado para diminuir o crescimento extensivo de grão recristalizado e na dissolução de precipitados e/ou fases deletérias (MISHARA; MA, 2005).

2.4.2 Processo de soldagem por atrito com pino não consumível em aços inoxidáveis duplex

São apresentados alguns resultados descritos na literatura para aços inoxidáveis duplex.

Alguns trabalhos demonstram que o processo de SAPNC apresenta bons resultados quanto ao equilíbrio das principais fases ($\approx 50\%$ de ferrita e de austenita). Com foi demonstrado por Sato *et al.* (2005), ao realizar a solda em aço UNS S32750 usando os parâmetros de 450 rpm e 60 mm/min, com uma ferramenta cônica de Nitreto cúbico de boro policristalino (*Polycrystalline Cubic Boron Nitride* - PCBN) de dimensões de 25 mm de diâmetro de ombro e 3,8 mm de comprimento de pino, obtiveram soldas de alta qualidade com significativa diminuição do tamanho dos grãos. Medidas de difração de elétrons retroespalhados (*Electron Backscatter Diffraction* - EBSD) revelaram 51% vol. de ferrita com tamanho médio das fases ferrita e austenita de 4,3 μm e 5,1 μm respectivamente e destacaram o aumento do limite de escoamento, de resistência à tração e diminuição da ductilidade (SATO *et al.*, 2005).

Steel e Sterling (2004) aplicaram o SAPNC em aço UNS S32205, usando os parâmetros de 450 rpm, 76 mm/min., com uma ferramenta de PCBN diâmetro de ombro de 25 mm e altura de pino de 4,8 mm e com ângulo de ataque 4° (ângulo de entrada da ferramenta). Os autores obtiveram por EBSD uma fração de ferrita na solda de 48% e tamanho de grãos similares ao MB. Os autores obtiveram aumento nos limites de escoamento e de resistência à tração de 607 MPa e 786 MPa para 676 MPa e 883 MPa, respectivamente, e uma diminuição de 15% na ductilidade das juntas soldadas (STEEL *et al.*, 2004a).

Já Saied *et al.* (2008) obtiveram juntas soldadas para o aço UNS S32205, utilizando uma única ferramenta feita à base de WC (carbeto de tungstênio). A solda foi feita entre placas de 2 mm de espessura, com velocidade de rotação constante de 600 rpm, com velocidade de avanço da peça variável. Para as velocidades 50, 100, 150 e 200 mm obtiveram juntas sem defeitos e com fração de ferrita em torno de 51% vol. porém ao aumentar a velocidade de avanço para 250 mm/min a solda apresentou defeitos na forma de ranhuras, mas não identificaram a formação de fase sigma e as soldas apresentaram aumento na resistência à tração e dureza (SAIED *et al.*, 2008).

O processo de SAPNC, comparado a outros tipos de processo de soldagem, apresenta melhores resultados. Isso pode ser visto em trabalhos como de Young *et al.* (2005), em que aplicando soldagem a laser para a liga UNS S32205 obtiveram frações de ferrita variando em torno de 75 e 60%, com a aplicação de diferentes gases e temperaturas de pré-aquecimento (YOUNG *et al.*, 2005). No trabalho de Tavares, da Silva e Neto, (2000) apresentaram para o processo de soldagem arco elétrico com gás de proteção (*Gas Shielded Metal Arc Welding* - GMAW) e arco elétrico com eletrodo não-consumível de tungstênio (*Gas Tungsten Arc Welding* - GTAW) para o aço UNS S32750 frações volumétricas de austenita $34,2 \pm 2,8\%$ para o passe de raiz, e $46,7 \pm 3,3\%$ para o passe de enchimento (TAVARES; DA SILVA; NETO, 2000).

No trabalho de Magnani *et al.* (2014) foi observado para as ligas UNS S32101 e UNS S32205 diferentes comportamentos com relação ao percentual de ferrita e resistência à corrosão. O primeiro aço apresentou um aumento na proporção de 48,8% (MB) para 52,1% na região de solda com uma diminuição na resistência à corrosão, enquanto o segundo apresentou uma diminuição na proporção de 56,5% (MB) para 46,6% (solda) e melhora na resistência à corrosão (MAGNANI *et al.*, 2014).

Ma *et al.* (2020) aplicaram o processo de fricção e agitação (*Friction Stir Processing* – FSP), que é um processo que se assemelha ao SAPNC, no entanto não é aplicado na união de peças, mas sim para a melhoria das propriedades mecânicas do material. Os autores verificaram que para liga UNS S32750 com aplicação de parâmetros de velocidade de rotação fixa em 400 rpm e velocidade de

avanço variável entre 50-200 mm/min obtiveram maior resistência à corrosão com refinamento de grãos, sendo o melhor resultado para 100 mm/min. As frações de ferrita ficaram na faixa de 50-57% (MA *et al.*, 2020).

Como já informado anteriormente o processo de SAPNC, geralmente para materiais com alta temperatura de fusão como aços inoxidáveis, a temperatura atingida está entre 800 e 1200 °C, em que a soldagem por fusão apresenta, principalmente, a formação da fase sigma, quando mantida por tempo suficiente, mas para a SAPNC devido à permanência curta nessa temperatura, a soldagem para o UNS S32750 não tem apresentado a formação de fases deletérias ou precipitados (MA *et al.*, 2020; SAIED *et al.*, 2008; SATO *et al.*, 2005; SATO; KOKAWA, 1999; STEEL *et al.*, 2004b). Porém, segundo Santos (2012), a deformação pode alterar a cinética de precipitação das fases deletérias. Além disso, os elementos Mo, Cr, W, presentes em aços inoxidáveis super duplex tendem a deslocar as curvas TTT para tempos menores, o que faz aumentar a precipitação e formação de fases deletérias em tempos mais curtos (SANTOS, 2012).

3 OBJETIVOS

- a) Estudar os efeitos do processo de solda por atrito com pino não consumível (SAPNC) em aços inoxidáveis super duplex, na microestrutura, composição, formação de fases deletérias ou precipitados e equilíbrio entre as principais fases por: microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), reativação eletroquímica potenciocinética em duplo loop (*Double-Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Test* - DL-EPR) e por microanálise de dispersão de energia de raios X (*Energy Dispersive X Ray Spectroscopy* - EDXS). Isso será feito em cada uma das regiões alteradas termicamente (ZTA), termomecanicamente modificadas (ZTMA), de mistura (ZM) e metal base (MB).
- b) Analisar a superfície das amostras antes e após ensaios eletroquímicos por MO, MEV e EDXS.
- c) Estudar, em diferentes concentrações de cloreto e por 24 h, o comportamento eletroquímico das amostras MB e soldada (S), usando as técnicas de medida de potencial em circuito aberto (*Open Circuit Potential* - E_{ocp}), curva de polarização cíclica (CPC), espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical impedance spectroscopy* - EIS) e análise dos gráficos de Mott-Schottky.
- d) Estudar, em diferentes temperaturas o comportamento separadamente das regiões da solda (ZM) do lado de avanço e retrocesso (LA e LR) e também do MB, pelas técnicas CPC, cronoamperometria (CA), EIS e Mott-Schottky.
- e) Analisar as diferentes regiões da curva de polarização cíclica, aplicando diferentes potenciais por 1 h e estudando o comportamento eletroquímico das amostras MB e S com as técnicas CA, EIS e Mott-Schottky.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras

Os estudos foram realizados na liga comercial UNS S32750 cuja composição química é mostrada na Tabela 2.1. A composição química foi fornecida pelo fabricante do respectivo aço (UNS S32750 fabricante Outokumpu). A solda dos material pela técnica SAPNC foi feita com ferramenta espiralada com compósito de nitreto de boro cúbico policristalino com matriz metálica 40% vol. De liga de tungstênio-rênio (25% Re) (PCBN-40%WRe) e teve como parâmetros empregados de velocidade de rotação, velocidade de avanço e força axial iguais, respectivamente, a 200 rpm, 100 mm/min e 37 kN e foi realizada no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) em Campinas/SP pelo Prof. Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos, atualmente, no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE em Recife/PE. Mais informações sobre o processo de soldagem nos trabalhos de Santos (2012) e Santos, Torres e Ramirez (2016) (SANTOS, 2012; SANTOS; TORRES; RAMIREZ, 2016).

Tabela 2.1 - Composição química (% em massa) da liga UNS S32750.

UNS	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	Cu	N	P	S
S32750	0,02	0,25	0,78	24,90	6,88	3,79	-----	0,34	0,26	0,023	0,001

Fonte: SANTOS; TORRES; RAMIREZ, 2016

4.1.1 Preparação das amostras

No Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE em Recife/PE, as amostras foram cortadas com dimensões de aproximadamente 20 mm de comprimento x 40 mm de largura x 6,0 mm de espessura do material base (não soldado - MB) e para os materiais soldados foram cortadas peças centralizando a junta soldada.

A preparação das amostras, para todos os tipos de análise de superfície e ensaios eletroquímicos, foi realizada por abrasão com lixas d'água de granulometria de 180 a 4000 mesh, seguido de polimento com suspensão de sílica de granulometria igual a 1 µm, limpeza em isopropanol com ultrassom por 5 min. Em

seguida as amostras foram secas em ar quente e utilizadas nos diferentes tipos de análise.

4.2 Solução de eletrólito de suporte

Na aplicação das técnicas eletroquímicas foram utilizadas soluções aquosas preparadas empregando água de qualidade deionizada e NaCl (Sigma-Aldrich). As concentrações de NaCl 0,6 a 3 mol L⁻¹ foram escolhidas com o intuito de analisar o comportamento eletroquímico de ambos os tipos de amostras e o limite de 3 mol L⁻¹ NaCl seria o limite para evitar a precipitação de sais de cloreto durante os testes, o que poderia dificultar a obtenção da resposta da superfície do material. Esse limite foi determinado tanto experimentalmente quanto em relatos da literatura (ERNST; NEWMAN, 2007; TESTER; ISAACS, 1975). Especificamente para a técnica DL-EPR a solução aplicada foi H₂SO₄ 2 mol L⁻¹ + HCl 1,5 mol L⁻¹ (HONG *et al.*, 2013).

4.3 Temperatura empregada nos ensaios eletroquímicos

No presente estudo foram feitos ensaios em diferentes temperaturas variando entre 25 até 85 °C.

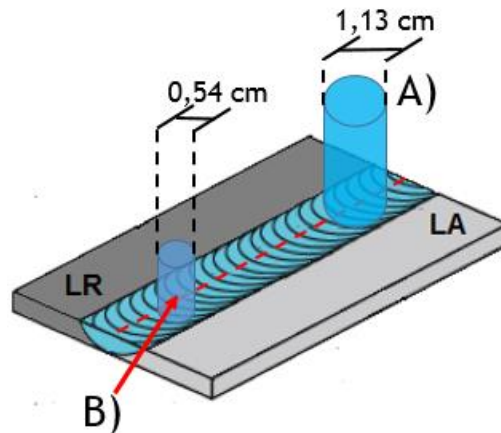
4.4 Célula eletroquímica

Uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos: Ag | AgCl | KCl 3 mol L⁻¹ (0,220 V/SHE a 25 °C) como eletrodo de referência (RE), uma rede de platina como contra eletrodo (CE) e eletrodo de trabalho (ET) com 1 cm² de área exposta ao eletrólito.

Minicélula eletroquímica composta por três eletrodos: Ag | AgCl | KCl 3 mol L⁻¹ (0,220 V/SHE a 25 °C) como eletrodo de referência (RE), uma rede de platina como contra (CE) e eletrodo de trabalho com 0,23 cm² de área exposta (ET).

Na figura 2.1 se verifica exemplos de posicionamento para as células eletroquímicas com diferentes áreas de exposição, para célula convencional foram empregadas as posições dentro e fora (MB) da solda, para a minicélula foi empregada para ZM-LA, ZM-LR e MB.

Figura 2.1 - Exemplo do posicionamento da célula convencional (diâmetro 1,13 cm), e minicélula (diâmetro 0,54 cm), na amostra soldada.



Fonte: Autor.

4.5 Equipamento empregado nos experimentos

Para todas as medidas eletroquímicas foi empregado um potenciostato/galvanostato, mod. 273 A ou 283 da EG&G PARC, acoplado a um analisador de resposta em frequência, mod. 1025 da EG&G PARC e um microcomputador IBM equipado com o programa M 398 da EG&G PARC ou um sistema da GAMRY Ref. 600.

4.6 Solução para ataque químico e eletrolítico

Tabela 2.2 - Soluções utilizadas para revelar grãos e fases deletérias.

Soluções	Especificações	Função
NaOH 40% m/v	Ataque eletrolítico com 1,9 V de diferença de potencial. Duração do ataque: 15 s (ASTM A923, 2014)	Revelar os contornos de grão, diferenciar as fases (escurecendo a ferrita), e permitir a visualização de possíveis fases deletérias.
Beraha modificado	30 mL de HCl + 80 mL de H ₂ O + 0,75g K ₂ S ₂ O ₃ . Duração de 10 s (HOSSEINI et al., 2019)	Diferenciar as fases (escurecendo a ferrita).

Fonte: Autor.

4.7 Estudos microestrutural, de composição química e fração das fases

As superfícies das amostras foram analisadas pelas técnicas de microscopia óptica e microanálise por EDXS. Essas análises foram feitas antes da aplicação das técnicas eletroquímicas e após revelação dos grãos utilizando as soluções anteriormente citadas. As regiões da amostra analisadas de ambos os lados (LA e LR) foram: MB, ZM e ZTA juntamente com ZTMA. Isso foi feito devido à dificuldade em segregar as duas partes (ZTA e ZTMA), podendo as análises apresentarem ainda contribuição de ZM e MB.

Na MO empregou-se um microscópio óptico da marca KOZO modelo DCMC310, com magnificação de até 500x para a análise das fases na superfície dos materiais, antes e após os ensaios eletroquímicos, para observar o processo de corrosão. Esse microscópio foi utilizado também na observação das fases após o ataque eletrolítico na solução de NaOH 40% m/v, para visualização de fases deletérias conforme ASTM A923 (2014) e na determinação da fração das fases com a solução Beraha modificada e auxílio do software *ImageJ* v1.50i. A determinação das fases da liga foi feita analisando um mínimo de 30 imagens representativas (ASTM A923, 2014; HOSSEINI *et al.*, 2019).

O método de DL-EPR com solução H_2SO_4 2 mol L^{-1} + HCl 1,5 mol L^{-1} também foi aplicado para verificar a presença de fases deletérias e precipitados. O método consistiu em primeiramente polarizar o eletrodo catodicamente em -850 mV vs. RE por 2 min para dissolver o óxido e melhorar a reprodutibilidade. Em seguida, o sistema foi mantido em circuito aberto até atingir um estado quase estacionário, que foi alcançado em cerca de 5 min. Os experimentos foram iniciados com varredura de potencial na direção anódica com velocidades de 0,5; 1; 1,5; e 5 mV s^{-1} , começando 100 mV negativo em relação ao E_{ocp} , até o potencial atingir +450 mV vs. RE. Em seguida, a varredura foi invertida na direção catódica até que o E_{ocp} fosse alcançado. Essas medidas foram feitas em um mínimo de 2 réplicas para cada velocidade de varredura, e na sequência foi realizada a inspeção da superfície por MO (HONG *et al.*, 2013).

A composição química elementar das diferentes regiões foi estimada por EDXS, utilizando Thermo Scientific NO-RAN System 7 EDXS acoplado ao

microscópio JEOL-7500F, operando em 15 keV de aceleração de elétrons, com aquisição dos espectros de EDXS. A análise semiquantitativa dos elementos (Cr, Ni, Cu, Mo, Mn, Fe, Si) foi realizada utilizando padrão interno da base de dados do software com integração dos picos e fazendo a média de pelo menos 5 medidas de cada fase na mesma região. O teor de N não pode ser quantificado devido à limitação da técnica para $Z < 8$ (ASTM E1508, 2012).

O teor de nitrogênio é necessário para o cálculo do número de equivalência de resistência à formação de pite (PREN). Para resolver a falta desse valor foi encontrado na literatura que o valor de saturação na ferrita é em torno de 0,05% e o restante é encontrado na austenita (GARFIAS-MESIAS, 2015; ZHANG *et al.*, 2016).

4.8 Ensaio eletroquímicos

Todos os ensaios eletroquímicos foram feitos com uso do eletrodo de referência $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ (0,220 V/SHE a 25 °C), portanto, todos os resultados são em comparação a este, só será abordado no texto novamente caso seja necessário para explicações ou comparação com outros trabalhos.

4.8.1 Célula eletroquímica convencional em diferentes concentrações de cloreto em temperatura ambiente

Os ensaios foram feitos nas soluções 0,6; 1; 1,5; 2; 2,5; e 3 mol L⁻¹ NaCl, para duas amostras MB e região de solda (S).

As medidas de E_{ocp} foram feitas durante a imersão das amostras nas diferentes soluções por 24 h, em um mínimo de 3 réplicas para cada solução.

Antes da obtenção das CPCs e CAs, os eletrodos de trabalho foram inicialmente polarizados potenciostaticamente a -1000 mV vs. RE por 5 min para remover os óxidos formados ao ar e após a solução foi renovada na superfície para evitar mudanças na composição da solução adjacente a superfície. Dessa forma manteve-se a reprodutibilidade do método e a renovação de oxigênio na superfície. A CPC foi feita a 1 mV s⁻¹ na direção anódica de -800 mV até 1200 mV ou até o sistema atingir 1 mA, onde então foi feita a inversão do sentido da varredura até o segundo potencial de corrosão (E_{corr}). A CA foi obtida pelo período de 1 h no potencial selecionado de 200 mV, escolhido por estar no meio da região passiva do

material. Essas medidas foram feitas em um mínimo de 3 réplicas para cada solução.

As medidas de EIS começaram depois que as amostras mantidas em imersão por 24 h foram conduzidas na faixa de frequência de 20 kHz a 5 mHz com 12 pontos por década usando um sinal senoidal de amplitude de 10 mV (rms). Antes do tratamento quantitativo dos dados de EIS e para avaliar sua consistência, os diagramas de impedância foram analisados pelas transformadas de Kramers-Kronig (*Kramers-Kronig Transform* - KKT). Os pontos que não foram coincidentes com o experimento foram removidos antes de proceder o ajuste com os circuitos elétricos equivalentes (*Electrical Equivalent Circuit* - EEC). O programa utilizado para obter os parâmetros dos EEC foi o Z-View® versão 3.2b. Alguns critérios foram determinantes para a escolha do EEC mais apropriado, entre eles: a coerência entre interpretação física e natureza química de cada parâmetro do circuito elétrico equivalente, o menor valor de chi-quadrado (χ^2), o menor erro relativo em cada parâmetro e o ajuste com o menor número possível de constantes de tempo. Essas medidas foram feitas em um mínimo de 3 réplicas para cada solução.

As medidas de Capacitância interfacial em função do potencial aplicado (Mott-Schottky) iniciaram após o período de potencial de circuito aberto de 24 h. Para esta técnica foi usado um sinal senoidal de amplitude de 10 mV com frequência fixa igual a 1 kHz (CUI et al., 2019). O intervalo de potencial variou de 400 mV até -1200 mV vs. RE utilizando passos de 25 mV a cada 5 s no sentido catódico. Essas medidas foram feitas em um mínimo de 2 réplicas para cada solução.

4.8.2 Estudo com minicélula eletroquímica em diferentes temperaturas

Os estudos feitos com minicélula foram conduzidos em três regiões distintas sendo elas, MB, zona de mistura - lado do avanço (ZM-LA) e zona de mistura lado do retrocesso (ZM-LR), em solução NaCl 1 mol L⁻¹ nas temperaturas 25, 45, 65 e 85 °C.

Antes dos testes de CPC, CA, EIS e Mott-Schottky, os eletrodos de trabalho foram inicialmente polarizados potenciostaticamente a -1000 mV vs. RE por 5 min para remover os óxidos formados ao ar e após a solução foi renovada na superfície para evitar mudanças na composição da solução adjacente a superfície. Este

procedimento permitiu manter a reprodutibilidade do método e a renovação de oxigênio na superfície do eletrodo. A CPC foi obtida a uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} na direção anódica a partir de -800 mV até 1200 mV ou até o sistema atingir 1 mA , onde então foi feita a inversão do sentido da varredura até o segundo potencial de corrosão. Foram feitas 3 réplicas para cada amostra e temperatura.

A CA foi executada pelo período de 1 h no potencial selecionado de 200 mV , determinado experimentalmente por estar no meio da região passiva do material. Essas medidas foram feitas em um mínimo de 2 réplicas para cada amostra e temperatura.

As medidas de EIS foram conduzidas após aplicação do potencial de 200 mV por 1 h , na faixa de frequência de 20 kHz a 5 mHz com 12 pontos por década, usando um sinal senoidal de amplitude de 10 mV (rms). Antes do tratamento quantitativo dos dados de EIS, foram feitos os procedimentos já citados acima. Essas medidas foram feitas em um mínimo de 2 réplicas para cada amostra e temperatura.

As medidas de Mott-Schottky iniciaram após o período de 1 h de aplicação do potencial de 200 mV . Os parâmetros foram os mesmos já citados anteriormente. Essas medidas foram feitas em um mínimo de 2 réplicas para cada amostra e temperatura.

4.8.3 Estudo com célula convencional em diferentes potenciais aplicado em temperatura ambiente

Os ensaios foram feitos nas soluções de NaCl com concentrações de $0,6$; 1 ; $1,5$; 2 ; $2,5$; e 3 mol L^{-1} , para duas amostras MB e S, nos diferentes potenciais escolhidos -200 , 0 , 200 , 400 , 550 , 650 , 800 e 1000 mV vs. RE , esses potenciais foram escolhidos partido das respectivas curvas de polarização, sendo potenciais em que são apresentadas modificações no filme passivo.

Antes dos testes de CA, EIS e Mott-Schottky os eletrodos de trabalho foram inicialmente polarizados potenciostaticamente a -1000 mV vs. RE por 5 min para remover os óxidos formados ao ar, dessa forma mantendo a reprodutibilidade do

método e após mantido por 1 minuto em circuito aberto para renovação de oxigênio superficial.

A CA foi executada pelo período de 1 h nos potenciais selecionado. Essas medidas foram feitas em um mínimo de 2 réplicas para cada amostra, concentração de cloreto e potencial aplicado.

As medidas de EIS foram conduzidas após aplicação do potencial selecionado por 1 h, na faixa de frequência de 20 kHz a 5 mHz com 12 pontos por década usando um sinal senoidal de amplitude de 10 mV (rms). Antes do tratamento quantitativo dos dados de EIS, foram feitos os procedimentos já citados. Essas medidas foram feitas em um mínimo de 2 réplicas para cada amostra e temperatura.

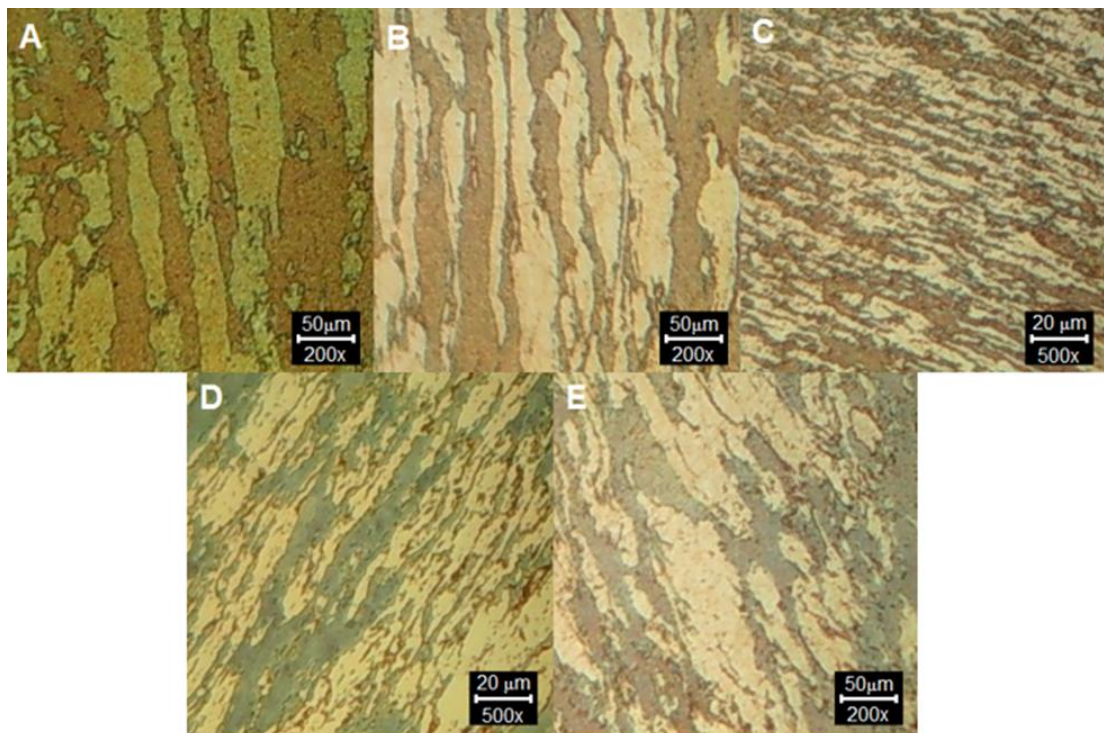
As medidas de Mott-Schottky iniciaram após o período de 1 h de aplicação dos potenciais referentes a região passiva (0 até 550 mV). Os parâmetros foram os mesmos já citados anteriormente. Essas medidas foram feitas em um mínimo de 2 réplicas para cada amostra, concentração de cloreto e potencial aplicado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudos microestrutural, de composição química e fração das fases

Nas figuras 3.1 e 3.2 são apresentadas as características microestruturais das diferentes regiões da amostra soldada reveladas pelas soluções de NaOH 40% e Beraha modificado. Em ambos os métodos utilizados a fase α apresenta-se em uma coloração mais escura enquanto a fase γ apresenta-se mais clara, na utilização do método ASTM A923 (2014) a fase α apresentou coloração variando de castanho a azulado como pode ser visto na figura 3.1.

Figura 3.1 - Imagens de MO obtidas pela revelação com solução NaOH 40% (m) das regiões: A) MB; B) ZTA-ZTMA-LA; C) ZM-LA; D) ZM-LR; e E) ZTMA-ZTA-LR.



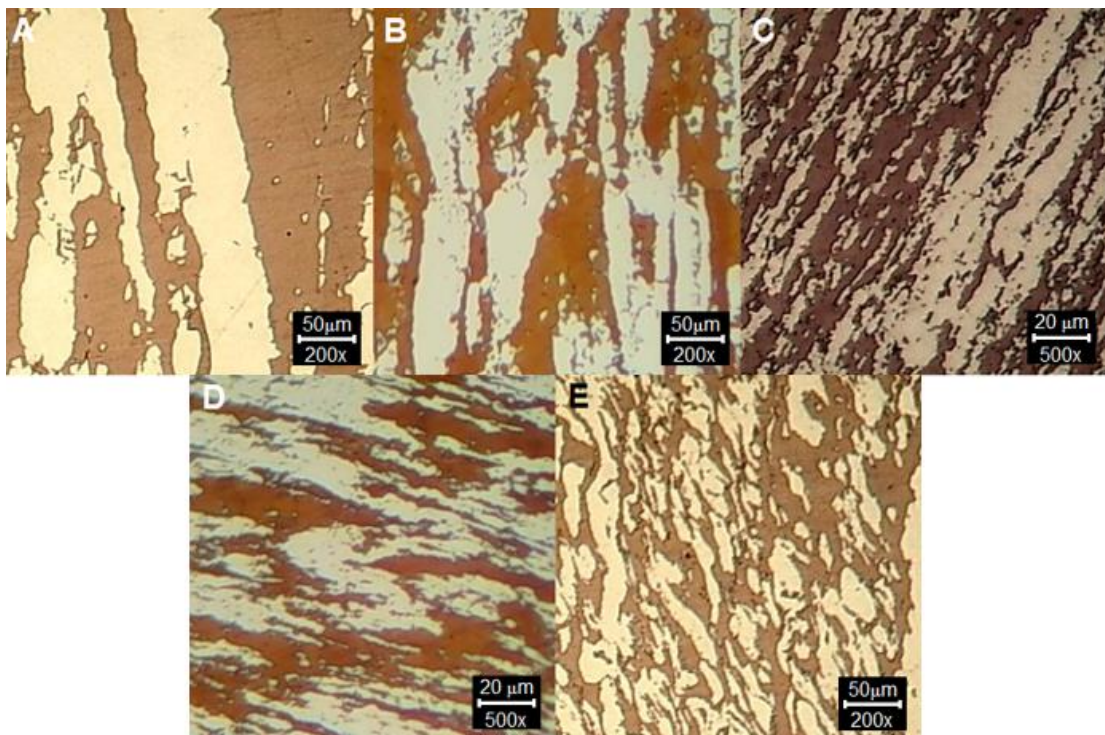
Fonte: Autor.

Em ambas as figuras 3.1 e 3.2, as regiões apresentam boa distinção entre as fases, isso está relacionado a diferentes graus de deformação e de temperaturas experimentadas pelas regiões. Ambos os fatores são devidos a assimetria na velocidade de rotação do pino, juntamente com o movimento de translação da peça. A região que apresenta maior refinamento de grãos é a ZM-LA devido a maiores temperaturas e deformação sofridas, seguida da ZM-LR, o que é esperado (LA maior velocidade em relação ao de LR) (MISHRA; MAHONEY, 2007). Segundo

Santos; Torres; Ramirez, (2016) o processo de refino ocorre, devido principalmente, à combinação dos mecanismos de recuperação dinâmica e recristalização dinâmica contínua para a ferrita e recristalização descontínua para austenita (SANTOS; TORRES; RAMIREZ, 2016).

O ataque eletrolítico com solução NaOH 40% teve como objetivo principal a verificação da presença de fase deletéria (principalmente fase σ) nas diferentes regiões. Ao fazer uma observação minuciosa das amostras não foi observado qualquer indício de formação dessas fases (ASTM A923, 2014).

Figura 3.2 - Imagens de MO obtidas pela revelação com solução Beraha modificado das regiões: A) MB; B) ZTA-ZTMA-LA; C) ZM-LA; D) ZM-LR; e E) ZTMA-ZTA-LR.



Fonte: Autor.

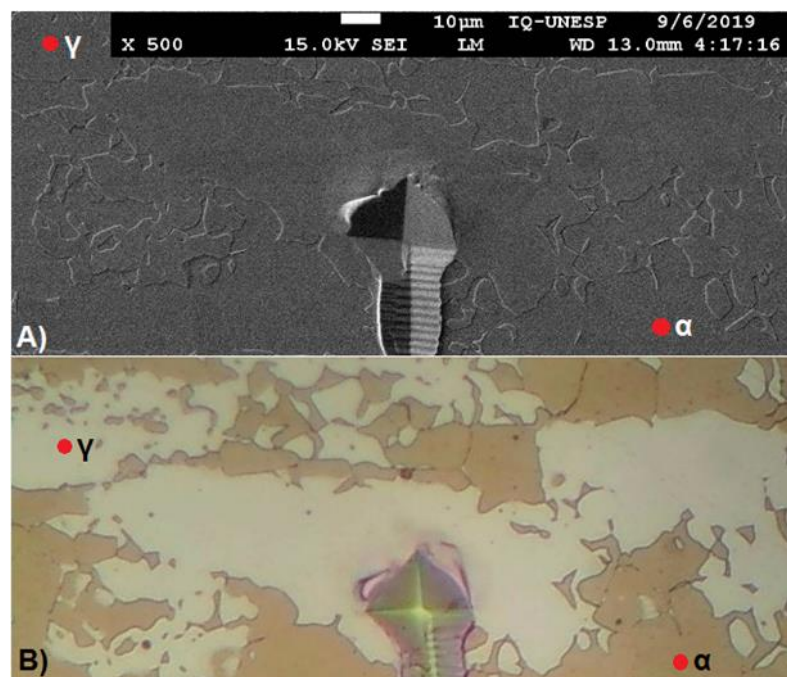
Ao comparar as figuras 3.1 e 3.2 percebe-se que o método de ataque químico com solução Beraha modificada apresentou melhor resultado na diferenciação das fases, enquanto o método descrito na ASTM A923 (2014) além de não apresentar a nitidez necessária, gerou maior dificuldade experimental devido à necessidade de aplicação de potencial, o que significa mais uma variável para controle. Essa constatação também foi feita no trabalho Hosseini *et al.* (2019), em que comparando diferentes métodos de revelação das fases na liga UNS S32750, perceberam um melhor resultado na aplicação da solução de Beraha modificada (ASTM A923, 2014;

HOSSEINI *et al.*, 2019). Devido ao melhor resultado dessa solução, as imagens resultantes foram utilizadas para obtenção das frações das fases presentes na amostra.

Para confirmar os dados de imagem obtidos pelo método Beraha modificado em relação as fases presentes, foram analisadas imagens de mesma região por MO, MEV e microanálise por EDXS. Com a figura 3.3 e a tabela A1 (Apêndice A), referentes ao MB, é possível verificar que as regiões onde no MEV se tem a percepção de maior profundidade (região mais atacada), são regiões onde na MO se tem a fase mais escura e juntamente com a observação dos percentuais dos elementos de liga é possível afirmar que esta representa a fase ferrita, maiores concentrações de Cr e Mo e menores concentrações de Ni, Mn e Cu. Da mesma forma a fase mais clara e menos atacada apresenta composição característica da fase γ , maiores concentrações de Ni, Mn e Cu e menores concentrações de Cr e Mo em relação à α .

As franjas observadas dentro das marcações foram originadas devido ao movimento da amostra durante o processo de marcação.

Figura 3.3 - Comparação da mesma região tratada por Beraha modificado: MEV da região de metal base A); e MO da mesma região de metal base B).



Fonte: Autor.

A diminuição ou a ausência de fases deletérias em aços inoxidáveis duplex pelo uso de SAPNC já foi atestado em vários trabalhos na literatura (ESMAILZADEH *et al.*, 2013; MAGNANI *et al.*, 2014; SANTOS, 2012; SATO *et al.*, 2005). Isso ocorre mesmo que SAPNC atinja temperaturas elevadas (800 -1200 °C), que são termodinamicamente favoráveis à precipitação das fases deletérias. A explicação para isso é o curto tempo de permanência da liga nessa temperatura, fator característico desse tipo de processo de soldagem, o que é indicado em diagramas TTT presentes na literatura (DAVIS, 1994; FONSECA, 2013).

Os resultados para composição química e fração de fases estão na tabela A2 (Apêndice A). Os resultados obtidos apontam que as fases estão em proporções próximas de 1:1 e pouco se alteram nas regiões de estudo. Isto é principalmente associado ao resfriamento rápido característico do processo SAPNC (BOMOLLO; TIZIANI; FERRO, 2009). O maior desvio de proporção encontrado está nas regiões ZM-LR e ZTMA/ZTA-LA (54±2 % para fração de austenita), apesar da menor entrada de calor no lado de retrocesso devido suas características (menor velocidade), a temperatura se mantém próxima a 850 °C, que dependendo da composição, mesmo por um tempo relativamente curto, favoreceria a formação de austenita, como ocorreu. Isto pode ter sido auxiliado e ampliado pelo processo de deformação. Uma explicação semelhante pode ser dada para ZTMA/ZTA-LA onde a formação de austenita pode ter sido favorecida devido a menor temperatura alcançada.

Comparando os resultados obtidos com os resultados da literatura para processos de soldagem por fusão, o processo de SAPNC apresenta melhor balanceamento de fases (SOUZA *et al.*, 2013a; 2013b; TAVAEZ *et al.*, 2007). O problema associado aos processos de soldagem por fusão está em favorecerem a formação de ferrita (devido às altas temperaturas), sendo a proporção dessa determinada pela taxa de resfriamento do processo, que quanto maior, maior será a proporção de ferrita. Isto ocorre nas ZTA e zona fundida. Esse desbalanço de fases favorece a formação, principalmente, da fase sigma e a precipitação de nitreto de Cr, gerando o desequilíbrio dos elementos essenciais para a manutenção das boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão (BOMOLLO; TIZIANI; FERRO, 2009; ESMAILZADEH *et al.*, 2013; TAVAEZ *et al.*, 2007).

Os resultados semiquantitativos obtidos por EDXS (tabela A2) são dados com seus respectivos desvios-padrão. É possível verificar que o processo de SAPNC pouco altera a composição química nas diferentes regiões em comparação ao MB. Isso está relacionado à manutenção da proporção das fases característica desse processo de soldagem.

Ainda na tabela A2 é apresentado os valores de PREN para as principais fases de forma individual. Aqui o valor de PREN foi calculado usando a equação 3 pois a liga estudada não apresenta quantidades significativas de W, e conforme mencionado anteriormente, devido ao elemento N não ser quantificado pelo método utilizado, e visto sua necessidade para estimar o valor de PREN de cada fase, foi adotada a metodologia de Garfias-Mesias (2015) e Zhang *et al.* (2016), em que foi considerado o valor de saturação de N na ferrita igual a 0,05% e o restante de N foi atribuído à austenita (GARFIAS-MESIAS, 2015; ZHANG *et al.*, 2016).

Lembrando que quanto maior o PREN mais resistente o material é à corrosão por pites e esse valor permite estimar a resistência de aços inoxidáveis em função dos elementos de liga Cr, Mo, N e W. Mas a utilização desse índice deve ser ponderada, pois, apesar de ocorrer uma boa correlação entre as expressões do PREN e os resultados de diversos ensaios de corrosão, esses valores não se aplicam a todos os meios e condições, portanto, a expressão deve ser utilizada qualitativamente (ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009; COVINO; CRAMER, 2003; LIPPOLD; KOTECKI; 2005).

Os resultados estimados para o PREN demonstram que em todas as regiões estudadas o valor para a fase austenita é inferior ou igual ao da ferrita, indicando uma possível menor resistência à corrosão para essa fase, portanto, a resistência à corrosão da liga seria equivalente a dessa fase (PERREN *et al.*, 2001). Vale destacar que o método aplicado é semiquantitativo, o que implica numa não exatidão dos dados, mas ainda assim indica uma tendência geral do sistema, podendo auxiliar na interpretação dos fenômenos e resposta eletroquímica do sistema. Isto pode ser visto para ZM-LR e ZTMA/ZTA-LA, em que se tem a maior diminuição de PREN para a maior fração de austenita, indicando a diluição dos elementos (Cr sendo o mais alterado, elemento sabidamente essencial para a resistência à corrosão).

Outro ponto que merece destaque foi a não constatação da presença dos elementos W e rênio (Re), provenientes do pino utilizado na soldagem, indicando um desgaste menor da ferramenta durante o processo, um dos problemas listados na literatura para implementação do processo de soldagem SAPNC (MISHRA; MAHONEY, 2007).

Para o método de DL-EPR tem-se a figura 3.4. O método DL-EPR é caracterizado pela obtenção dos picos da corrente de ativação (I_a) na varredura no sentido anódico (sentido de ida) e da corrente de reativação (I_r) obtida no sentido catódico (após a inversão do sentido da varredura de potencial). Dessa forma a perda da resistência é medida pela razão entre as densidades de correntes (Ra), vista na equação 3. Este método foi desenvolvido por Akashi *et al.* (1980) e tem apresentado boa sensibilidade a pequenas frações de precipitados ou fases deletérias (AKASHI *et al.*, 1980; DENG *et al.*, 2010; GONG *et al.*, 2010; HONG *et al.*, 2013).

$$Ra = \frac{I_r}{I_a} \times 100\% \quad (\text{Eq. 19})$$

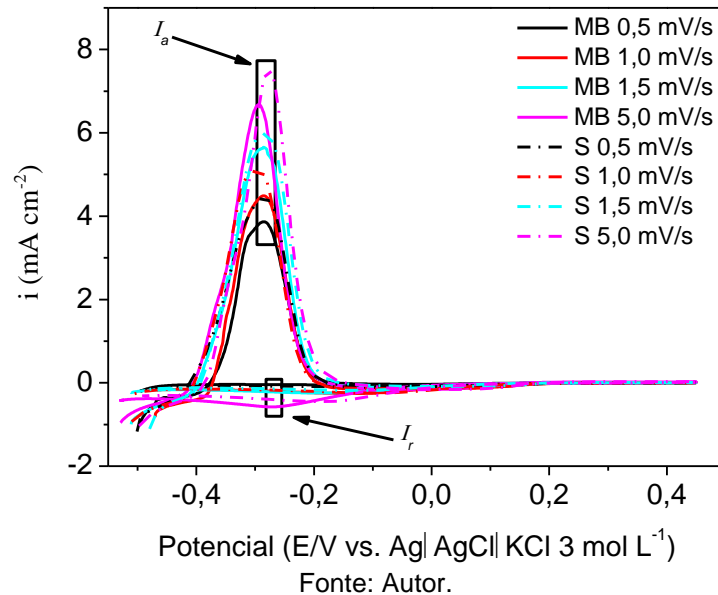
Na literatura também usam a razão entre carga sob os picos em lugar das correntes (HONG *et al.*, 2013).

Observando a figura 3.4 percebe-se que ao aumentar a velocidade de varredura tem-se um aumento da densidade de corrente, isso está em acordo com princípios teóricos de proporcionalidade, comparando o MB e a S onde o MB apresenta um valor de corrente menor que a S em mesmas condições. Isso pode ser explicado pelo tamanho dos grãos, em que o tamanho menor de grãos apresenta uma atividade química e conseqüentemente um processo de dissolução superior. Porém, o perfil de ambas as amostras é semelhante, sem a presença de um pico de reativação nítido (comportamento esperando para o MB sem presença de fases deletérias ou precipitados), indicando que ambos os materiais apresentam as mesmas características.

Os dados obtidos pela aplicação da equação 19 estão na tabela A3 (Apêndice A) para todas as condições analisadas em ambas as amostras: Ra não atingiu valores superiores a 1%, o que indica valores de I_r insuficientes e a não formação ou

formação não significativa de fases deletérias ou precipitados nas amostras soldadas, confirmada pela MO (PARDO *et al.*, 2007; WASNIK *et al.*, 2002).

Figura 3.4 - Método DL-EPR aplicado a ambas as amostras com diferentes velocidades de varredura de potencial (0,5; 1; 1,5; e 5 mV s⁻¹).



5.2 Resultados eletroquímicos

5.2.1 Célula eletroquímica convencional em diferentes concentrações de cloreto em temperatura ambiente

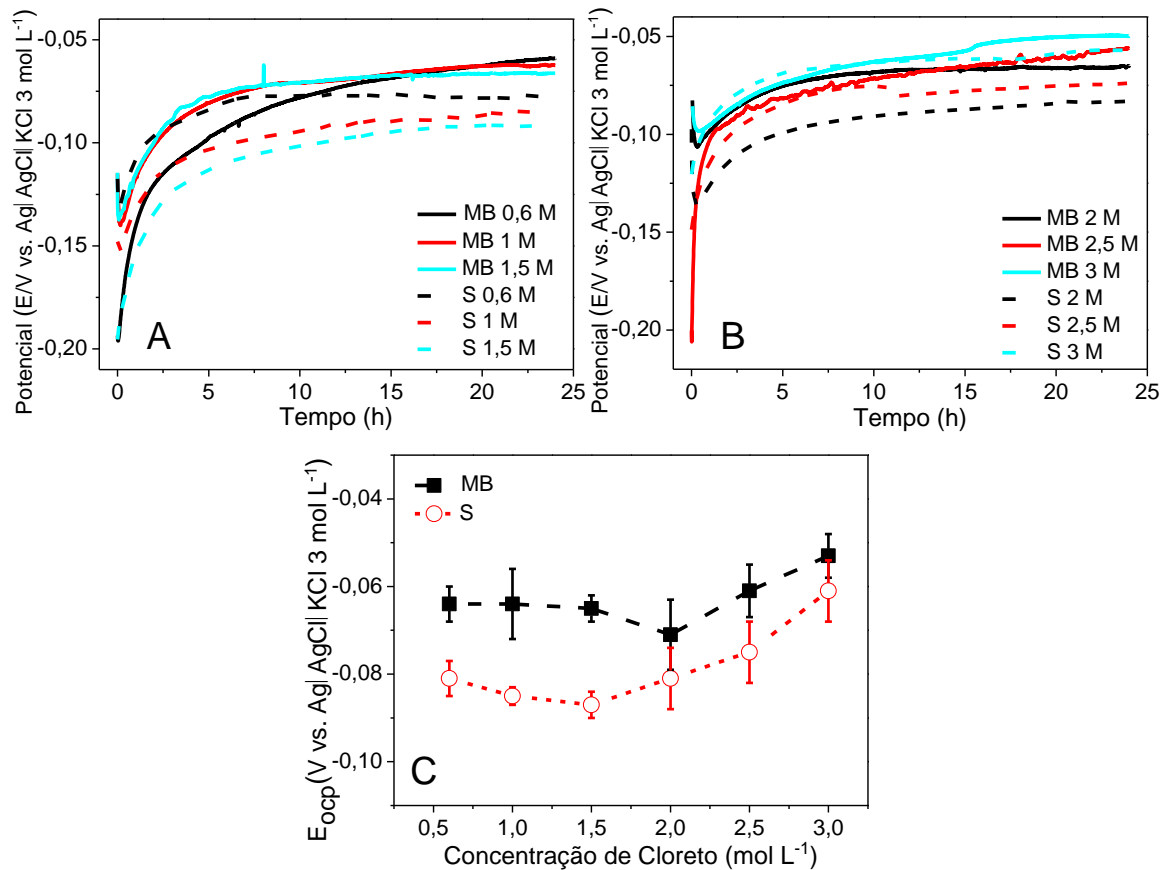
5.2.1.1 Resultados de potencial de circuito aberto

Na figura 3.5 são mostrados os ensaios representativos para as amostras S e MB nas soluções neutras de NaCl (0,6; 1; 1,5; 2; 2,5; e 3 mol L⁻¹). Todos os ensaios de circuito aberto apresentam um perfil semelhante, aumentam a partir de um E_{ocp} mais negativo (devido à dissolução do filme de óxido formado ao ar), até um mais nobre, e se mantém em um estado quase estacionário, sem alterações apreciáveis, indicando uma diminuição da atividade superficial do material e aumento nas propriedades anticorrosivas (FATTAHALHOSSEINI; VAFAEIAN, 2015). Esse comportamento é devido ao processo de formação e melhoria de uma película protetora de alguns nm (1-4) de espessura, composta principalmente de óxidos/hidróxidos de Cr e Fe, característica de aços inoxidáveis (BERA;

RANGARAJAN; NARASIMHAN, 2000; LIU; WU, 2007; OLEFJORD; BROX; JELVESTAM, 1985).

O processo de melhoria das propriedades ocorre devido, principalmente, ao enriquecimento de cátions de elementos mais nobre, como Cr e Mo, que estabilizam a película e consequentemente melhoram suas propriedades (LOABLE *et al.*, 2017; OGAWA; KOSEKI, 1989). Este processo para aços inoxidáveis super duplex em circuito aberto pode durar alguns dias até ser atingido o estado estacionário. No trabalho de Mishra *et al.* (2017) em que estudaram a liga UNS S32750 antes e após o processo de fricção e agitação (FSP), em imersão na solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ por 120 dias, constataram que somente após 5 dias o MB apresentou um comportamento estacionário, e as amostras processadas somente após 70 dias (MISHRA *et al.*, 2017).

Figura 3.5 - Ensaio de medidas de potencial em circuito aberto selecionados das amostras MB e S em diferentes concentrações de cloreto: A) 0,6, 1 e 1,5 mol L⁻¹ NaCl, B) 2; 2,5; e 3 mol L⁻¹ NaCl e C) valores de E_{ocp} e respectivos desvios nas diferentes concentrações de cloreto para ambas as amostras.



Fonte: Autor.

A comparação entre o MB e S (figura 3.5C) indica, para todas as condições estudadas, um E_{ocp} superior do MB no período de 24 h, indicando um comportamento mais nobre (SOLTIS, 2015). Porém, demonstraram dois diferentes comportamentos tanto para o MB quanto para S: para o MB, inicialmente, (0,6 até 2 mol L⁻¹ de NaCl) tem-se um comportamento quase constante com leve declínio que seria o esperado para o aumento da concentração de cloreto em solução; isso também foi observado para a S, no entanto, somente até a concentração de 1,5 mol L⁻¹, em que diminuiu de $-0,081 \pm 0,004$ para $-0,087 \pm 0,003$ V enquanto para MB variou de $-0,064 \pm 0,004$ para $-0,071 \pm 0,008$ V.

Com prosseguimento no aumento da concentração de cloreto, o oposto acontece para ambos os tipos de amostras: MB passa de $-0,071 \pm 0,008$ para $-0,053 \pm 0,005$ V e S passa de $-0,087 \pm 0,003$ para $-0,061 \pm 0,007$ V. A hipótese para esse comportamento está em dois processos listados na literatura, em ambos o efeito do Mo é atrelado à melhoria da resistência à corrosão. O primeiro processo envolve a atuação do Mo na superfície do eletrodo na interface metal/filme passivo limitando a taxa de dissolução de Fe e Cr, e o segundo trata do enriquecimento de íons molibdatos (Mo IV e/ou VI) no filme passivo, auxiliando na sua estabilização e seletividade (ABREU *et al.*, 2004; CHENG *et al.*, 2011; SUGIMOTO; SAWADA, 1977; TAN *et al.*, 1995; TIAN *et al.*, 2018; YAMAMOTO *et al.*, 2009).

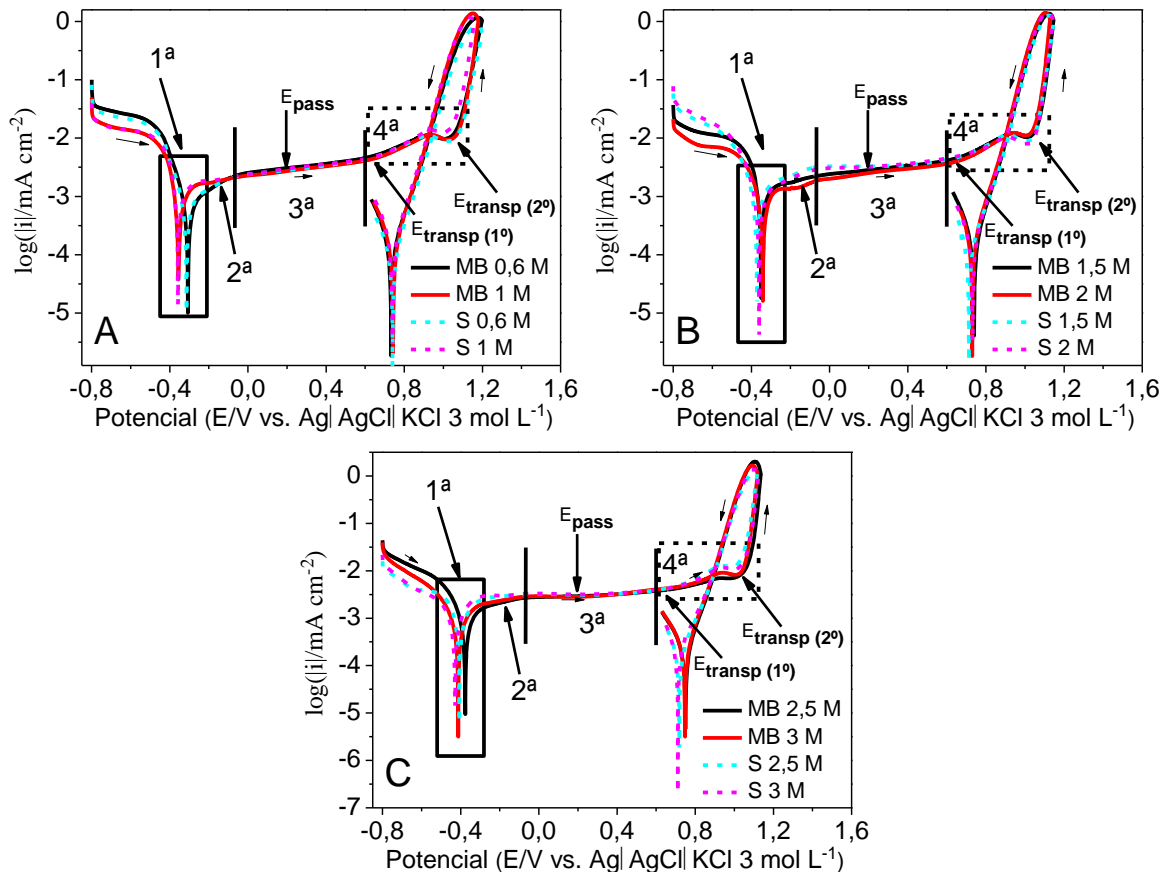
Dessa forma os resultados obtidos indicam que com o aumento da concentração de cloreto para além de um limite, um ou outro ou até ambos os processos são favorecidos devido a uma maior lixiviação de elementos como o Fe e Cr, possibilitando um enriquecimento em Mo, favorecendo a melhora das propriedades anticorrosivas do filme. Todos os dados referentes aos ensaios de circuito aberto encontram-se tabela B1 (Apêndice B).

5.2.1.2 Resultados de curva de polarização cíclica

Na figura 3.6 tem-se as curvas de polarização cíclica selecionadas para as amostras MB e S em todas as condições de estudo (NaCl 0,6; 1; 1,5; 2; 2,5; e 3 mol L⁻¹) e invariavelmente as curvas apresentam um comportamento semelhante. As CPC foram divididas em 4 regiões: região de Tafel (1^a), pré-passiva (2^a), passiva (3^a)

e transpassiva (4^a), além de indicar o potencial de passivação (E_{pass}), primeiro potencial transpassivo ($E_{transp. (1^o)}$) e segundo potencial transpassivo ($E_{transp. (2^o)}$).

Figura 3.6 - Curvas de polarização cíclica representativas para MB e S em solução de concentração NaCl 0,6; 1; e 1,5 mol L⁻¹ (A) e 2; 2,5; e 3 mol L⁻¹ (B), com v 1 mV s⁻¹: 1^a Região de Tafel; 2^a Região pré-passiva; 3^a Região passiva; e 4^a Região transpassiva; E_{pass} ; $E_{transp. (1^o)}$; e $E_{transp. (2^o)}$.

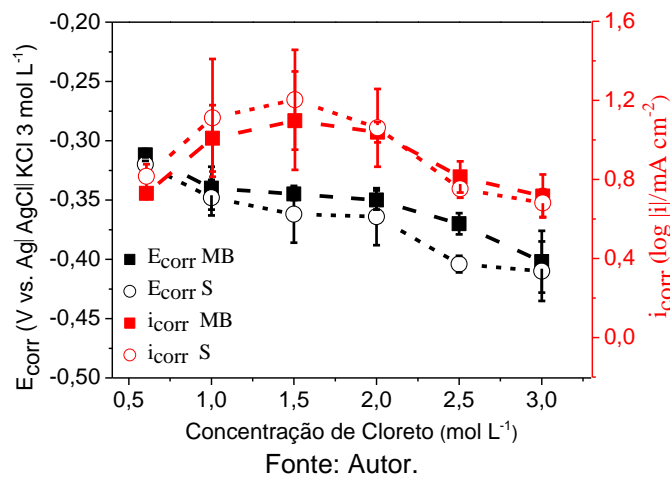


Fonte: Autor.

Ao iniciar a CPC tem-se uma elevada corrente de redução, devido, principalmente, à redução do oxigênio na superfície do eletrodo (equações 13 e 15, redução de oxigênio em meio neutro), seguida de uma região limitada por difusão de oxigênio, após uma região limitada por ativação, que engloba a parte catódica da região de Tafel. A comparação das curvas em todos os experimentos não permitiu verificar qualquer diferença reprodutível nessa região, além do deslocamento da região catódica de Tafel para potenciais mais negativos com o aumento da agressividade do meio, concordante com a literatura - o aumento da atividade da solução aumenta a atividade na superfície do material, indicando menor resistência à corrosão (SOLTIS, 2015).

Na transição para o lado anódico da CPC tem-se o potencial de corrosão (E_{corr}), inversamente proporcional à concentração de cloreto. Juntamente com a parte anódica da região de Tafel são determinados os valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). Na figura 3.7 verifica-se o comportamento do E_{corr} e i_{corr} para as diferentes concentrações de cloreto, os dois tipos de amostras.

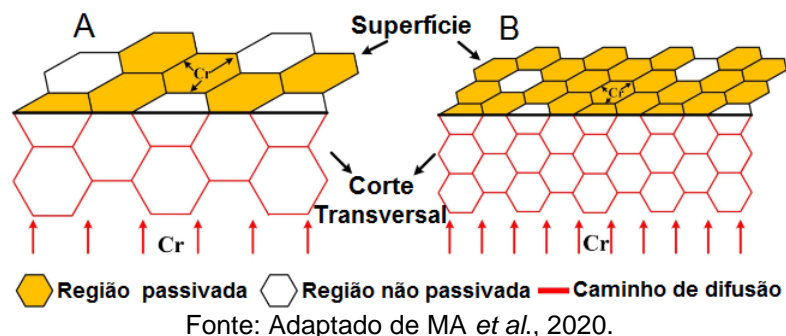
Figura 3.7 - Valores de E_{corr} e i_{corr} , e seus respectivos desvios nas diferentes concentrações de cloreto para ambas as amostras.



Em todas as condições o E_{corr} do MB é minimamente superior ao da S, contradizendo os dados obtidos por Ma *et al.* (2020), em que ao trabalhar com FSP na liga UNS S32750 imersa em NaCl 0,6 mol L⁻¹ perceberam uma melhora da resistência à corrosão com a diminuição do tamanho dos grãos. A explicação para esse comportamento é a de que com o menor tamanho dos grãos se teria um melhor caminho de difusão a teoria de maior densidade de caminhos de difusão na estrutura de granulação fina de elementos essenciais para a melhora do filme passivo (ALVAREZ *et al.*, 2014; GUPTA; BIRBILIS, 2015; MA *et al.*, 2020).

Na figura 3.8 é demonstrado a hipótese adotada por Ma *et al.* (2020).

Figura 3.8 - Efeito do tamanho do grão no processo de passivação MB (A) e S (B).



Porém, uma revisão feita em 2010 pelos autores Ralston e Birbilis (2010) indica que apesar de se ter uma tendência ao comportamento citado, este não é unânime, pois, o refinamento do grão não pode ser separado de outras alterações causadas pelos processos de refinamento de grãos (FU *et al.*, 2020; MA *et al.*, 2020; RALSTON; BIRBILIS, 2010). O refinamento do grão pode alterar o comportamento eletroquímico do metal como consequência da variação na densidade de contornos de grãos. No caso da técnica de SAPNC tem-se diferentes regiões que apresentam mudanças no tamanho dos grãos, alterações na fração das principais fases, e tensões mecânicas residuais decorrentes do processo de deformação plástica, mesmo após os processos de recristalização e recuperação que podem resultar em um filme passivo mais desordenado e menos resistente a corrosão (FU *et al.*, 2020; SOLTIS, 2015; VIGNAL *et al.*, 2010).

O perfil do i_{corr} (figura 3.7) apresenta um comportamento duplo como o visto para E_{ocp} , apesar dos valores próximos das amostras MB e S, os resultados mostram uma superioridade para MB, tendo a inversão para menor i_{corr} em média para S nas soluções 2,5 e 3 mol L⁻¹ NaCl. Isto indica que inicialmente o MB apresenta maior resistência à corrosão devido a uma menor taxa de dissolução do material, e posteriormente essa relação se inverte. No tocante ao comportamento inicial tem-se uma concordância com o aumento de concentração de cloreto e diminuição da propriedade anticorrosiva, mas a partir da solução NaCl 2 mol L⁻¹ NaCl tem-se a diminuição progressiva do i_{corr} indicando melhora da resistência à corrosão, como visto para o E_{ocp} pode estar associado a um maior enriquecimento superficial de elementos mais nobres na superfície devido a maior atividade do meio.

Retomando a região de inversão citada anteriormente (2,5 e 3 mol L⁻¹ NaCl), pode-se explicar esse comportamento se for considerado que a S apresenta uma maior atividade superficial devido ao seu menor tamanho de grãos, possibilitando o enriquecimento mais rápido num mesmo intervalo de tempo, porém quando se observa um tempo de imersão mais logo, outros fatores como os já citados, maior densidade de contornos de grãos e tensões residuais levam a formação de um filme passivo menos resistente, prejudicando a resistência à corrosão.

Na região de pré-passivação não se encontra a transição ativo/passiva comum a aços inoxidáveis, caracterizada por uma diferença de densidade de

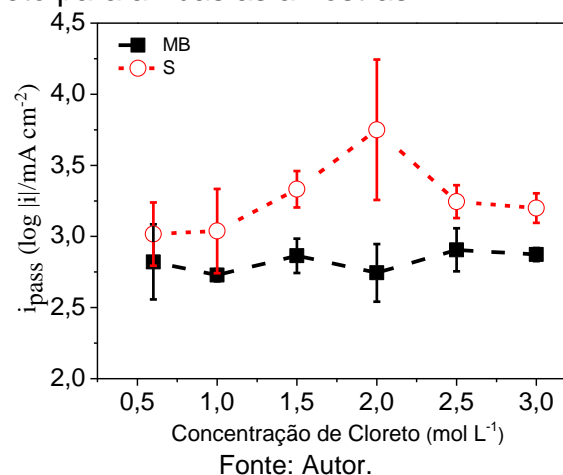
corrente de algumas ordens de grandeza em relação à próxima região (passiva). Este comportamento está atrelado à presença de uma concentração considerável de Mo, Cr, Ni e N, que faz a passivação ocorrer próximo ao potencial de corrosão (ROBERGE, 2000).

A região passiva é caracterizada pela estabilização, crescimento do filme e outros fatores como as mudanças nas características eletrônicas do filme, aumento da homogeneidade da película de óxido ou diminuição de defeitos dentro do filme (CHAO; LIN; MACDONALD, 1981; FATTAH-ALHOSSEINI *et al.*, 2010a; FERREIRA *et al.*, 2011; 2013; OLEFJORD; BROX; JELVESTAM, 1985; SONG, 2005).

O filme passivo formado na superfície de aços inoxidáveis assim como já discutido na revisão bibliográfica, é bem explorado na literatura, existindo um consenso na estrutura e na composição básica, sendo a estrutura de dupla camada bastante aceita. Nesta, a parte externa é composta principalmente por hidróxidos de Fe e Cr e a parte interna é composta principalmente por óxidos de Fe e Cr. Outros óxidos/hidróxidos podem estar presentes em menor proporção, algumas vezes como traços, exemplo disso são Ni, Mo e outros dependendo da composição do material. O percentual de Fe e Cr nas camadas depende da composição da liga e do meio em que a superfície está exposta (BERA; RANGARAJAN; NARASIMHAN, 2000; LANGBERG *et al.*, 2020; LIU; WU, 2007; OLEFJORD; BROX; JELVESTAM, 1985).

A figura 3.9 apresenta os dados de i_{pass} (obtidos no potencial de +200 mV) em relação a concentração de cloreto.

Figura 3.9 - Valores de i_{pass} e seus respectivos desvios nas diferentes concentrações de cloreto para ambas as amostras.



Vê-se para o MB valores aproximadamente constantes, enquanto para a solda tem-se um perfil diferente com um pequeno aumento seguido de uma diminuição.

Este aumento da resistência à corrosão a partir de uma certa concentração de cloreto, como já discutido para o E_{ocp} , pode estar associado à presença de Mo tanto na superfície do material quanto no filme passivo. No trabalho desenvolvido por Maurice et al. (2015) foram obtidos resultados para o aço inoxidável austenita Fe-17Cr-14,5Ni-2,3Mo. Os autores mostraram que ao polarizar anodicamente a liga em solução de H_2SO_4 obtinham um filme mais rico em Mo, sendo o principal composto o Mo(VI) localizado externamente no filme passivo, conferindo uma melhora da resistência à corrosão (MAURICE *et al.*, 2015).

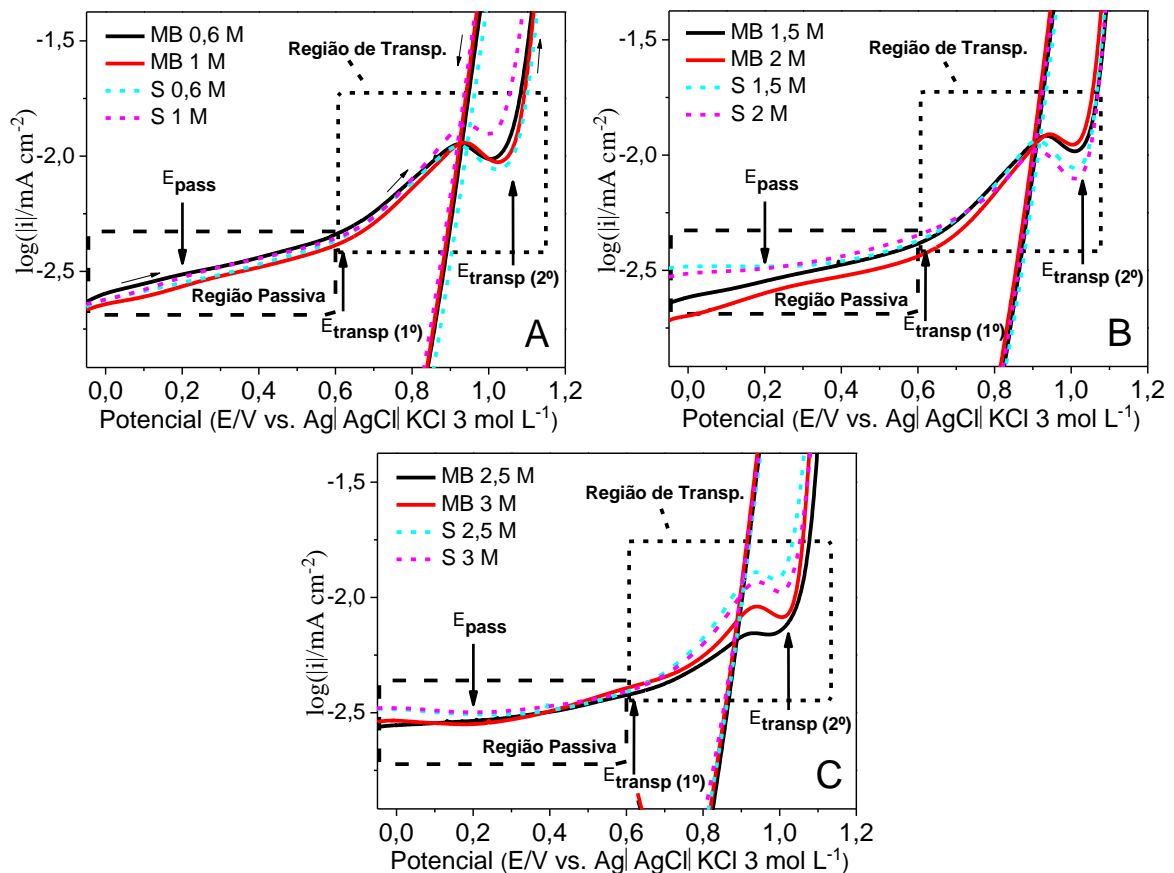
A região de transpassivação, segundo Cui *et al.* (2019), se inicia com a mudança de comportamento visto para todos os sistemas estudados acima de 550 mV vs. RE. Isto pode ser mais bem visto na figura 3.10, em que se tem a parte de passivação e transpassivação expandida (CUI *et al.*, 2019). Geralmente para aços inoxidáveis é assumido que a transpassivação é um processo de dissolução do filme passivo que gera sua modificação, pelo qual algumas espécies químicas no filme passivo original são convertidas para valência superior, e os produtos desses íons são mais solúveis, portanto, menos protetores; um exemplo disso é a passagem de Cr(III) para Cr(VI) (FERREIRA *et al.*, 2013; SONG, 2005; TIAN *et al.*, 2018).

Cui *et al.* (2019) demonstraram que ao aplicar potenciais específicos de cada região (pré-passiva -0,4 V; passiva +0,2 V; e transpassiva +0,8 V) foi possível determinar por XPS, que a razão Fe(II)/Fe(III) diminuiu, indicando aumento do Fe(III), e que em potenciais mais positivos (+0,8 V) é identificada a diminuição de Cr metálico e o surgimento de CrO_3 (CUI *et al.*, 2019). Este perfil concorda com outros trabalhos da literatura que atribuem esse comportamento ao espessamento e à dissolução transpassiva do filme passivo (FENG *et al.*, 2010; TIAN *et al.*, 2018).

O potencial em que ocorre a alteração é definido como potencial transpassivo (E_{trans}) (FERREIRA *et al.*, 2013; SONG, 2005; TIAN *et al.*, 2018). Para a liga UNS S32750, nas soluções empregadas, verificaram-se dois pontos nos quais ocorrem mudanças. O primeiro ponto é a partir do $E_{transp}^{(1)}$ em que se tem um processo de

aumento dos defeitos no filme protetor, evidenciado no trabalho de Cui *et al.* (2019). Esses autores demonstraram a diminuição da resistência à corrosão com o aumento do potencial aplicado e a transição das regiões passiva e transpassiva com perfil semelhante ao obtido no presente trabalho (CUI *et al.*, 2019).

Figura 3.10 - Expansão da CPC para MB e S em solução de concentração 0,6 e 1 mol L⁻¹ NaCl (A), 1,5 e 2 mol L⁻¹ (B) e 2,5 e 3 mol L⁻¹ (C), v 1 mV s⁻¹: 1) Regiões passiva e transpassiva; 2) E_{pass}; E_{transp} (1°); e E_{transp} (2°).



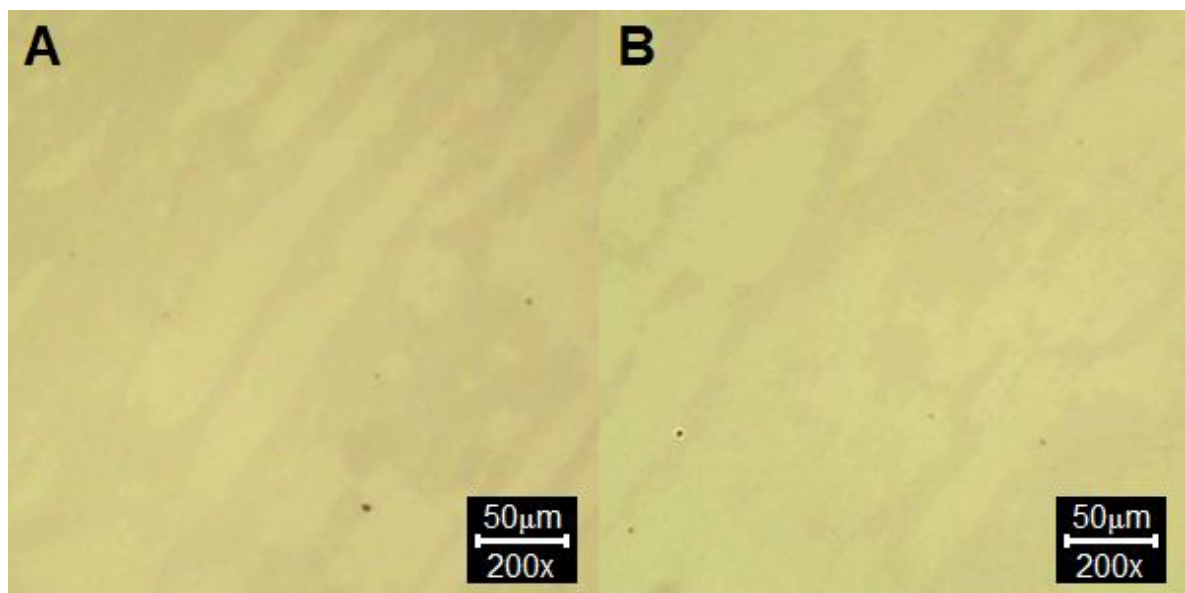
Fonte: Autor.

Com o contínuo aumento do potencial se observa uma diminuição de densidade de corrente. Isso pode ser devido a uma passivação secundária discutida na literatura como sendo causada pelo enriquecimento do filme passivo com íons Fe que impedem a dissolução de Cr (BETOVA *et al.*, 2002a; 2002b), enquanto outros associaram com a formação oxi-ânions de molibdatos e cromatos (KIRCHEIM *et al.*, 1989; MARTINEZ *et al.* 2015; MISHARA; SHOESMITH, 2013).

O segundo ponto de mudança, em que ocorre o aumento abrupto da densidade de corrente, pode ser devido a dois processos: 1) formação de corrosão

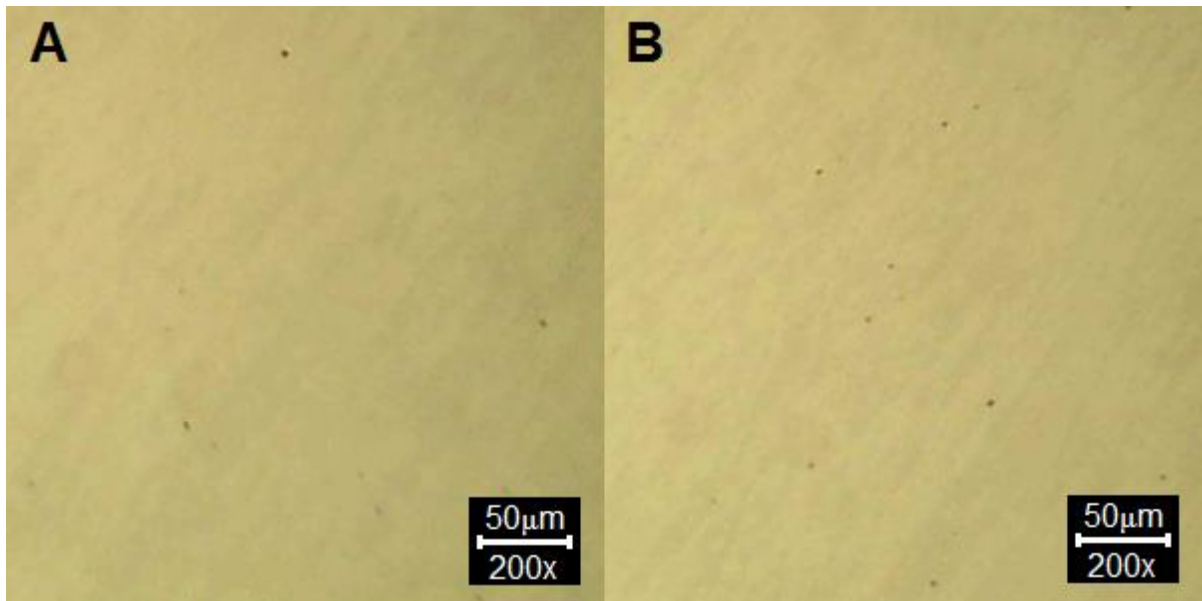
localizada, principalmente corrosão por pites ou 2) um segundo processo de transpassivação. O primeiro processo é caracterizado por uma histerese positiva na inversão da varredura na CPC para ligas inoxidáveis, no entanto, a literatura sugere que para a liga UNS S32750, mesmo ocorrendo uma pequena histerese positiva, o material não apresenta corrosão localizada. A segunda hipótese seria que esta histerese se refere a um aumento da superfície devido à transpassivação. No presente trabalho além do perfil ser concordante com a literatura para transpassivação, ao final do experimento a solução próxima da superfície apresentava coloração castanho amarelada que indica a presença de Fe(III) e Cr(VI) como produtos de dissolução generalizada, assim como relatado por Lei et al. (2021). Após a limpeza da superfície não foi possível detectar qualquer ponto de corrosão localizada no eletrodo, como pode ser observado nas figuras 3.11 - 3.14. Portanto, o segundo potencial de mudança refere-se a uma transpassivação e recebeu o nome de $E_{\text{transp}}^{(2)}$ (LANGBERG *et al.*, 2019; LEI *et al.*, 2021).

Figura 3.11 - Imagens da superfície do MB antes (A) e depois (B) de ser aplicada a CPC em solução $0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$.



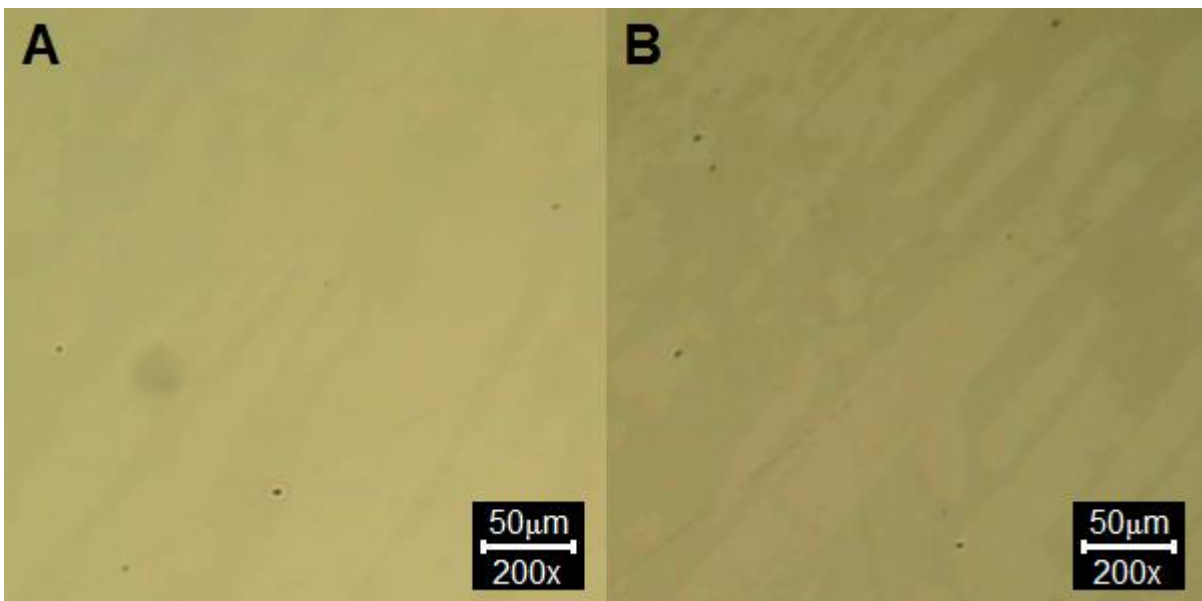
Fonte: Autor.

Figura 3.12 - Imagens da superfície do S antes (A) e depois (B) de ser aplicada a CPC em solução $0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$.



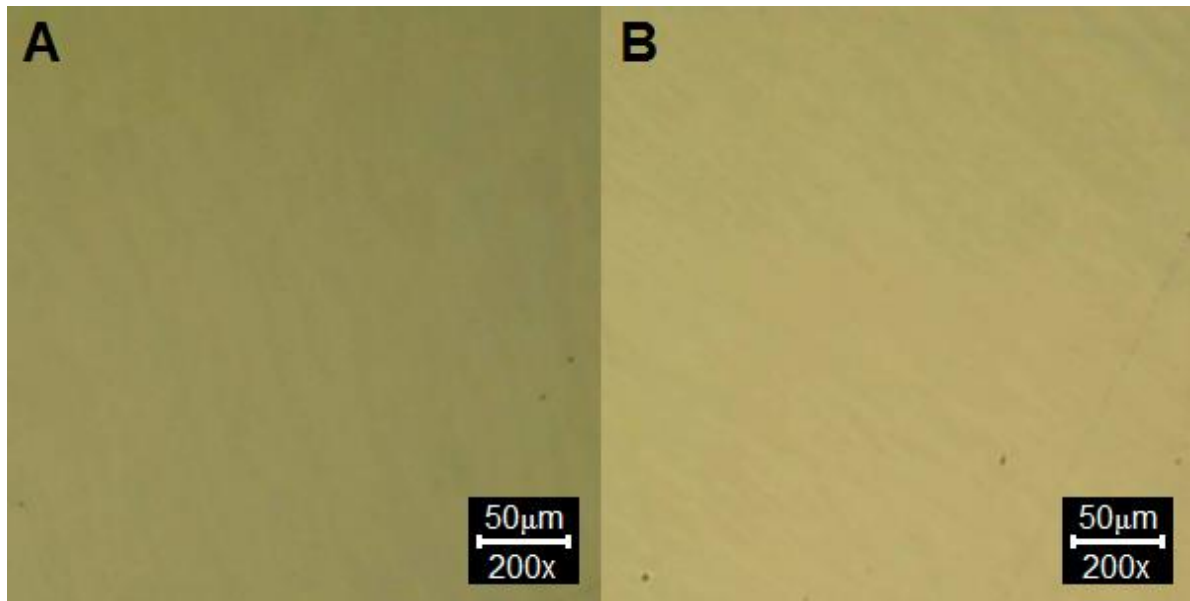
Fonte: Autor.

Figura 3.13 - Imagens da superfície do MB antes (A) e depois (B) de ser aplicada a CPC em solução $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$.



Fonte: Autor.

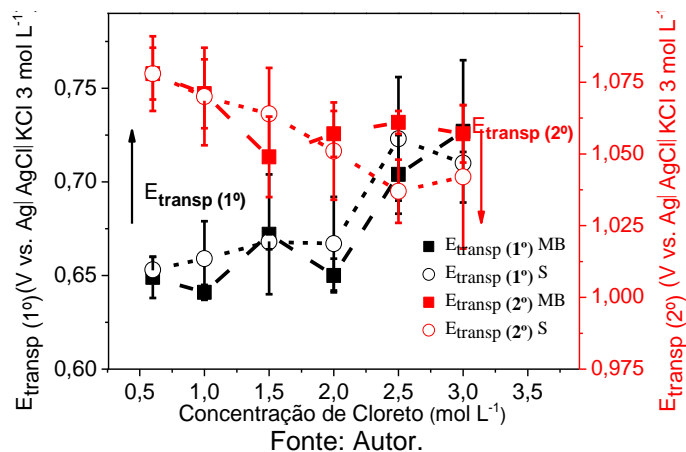
Figura 3.14 - Imagens da superfície do S antes (A) e depois (B) de ser aplicada a CPC em solução 3 mol L⁻¹ NaCl.



Fonte: Autor.

Na figura 3.15 apresentam-se os dados de $E_{\text{transp}}^{(1^\circ)}$ e $E_{\text{transp}}^{(2^\circ)}$ para todos os sistemas estudados, se observando uma proximidade entre o comportamento do MB e S. Com o aumento da concentração de cloreto, o valor $E_{\text{transp}}^{(1^\circ)}$ também aumenta. Isto pode comprovar a mudança do filme passivo discutida até então, de que o aumento da concentração de cloreto aumenta a concentração de Mo, que segundo Tian *et al.* (2018), quando presente auxilia na manutenção do filme em potencial elevados (TIAN *et al.*, 2018). Já para o $E_{\text{transp}}^{(2^\circ)}$ diminui com o aumento da concentração de cloreto, o que ocorre devido a maior atividade da solução. Os dados extraídos das CPC estão na tabela B2 (Apêndice B).

Figura 3.15 - Valores de $E_{\text{transp}}^{(1^\circ)}$ e $E_{\text{transp}}^{(2^\circ)}$ e seus respectivos desvios nas diferentes concentrações de cloreto para ambas as amostras.



5.2.1.3 Resultados de cronoamperometria

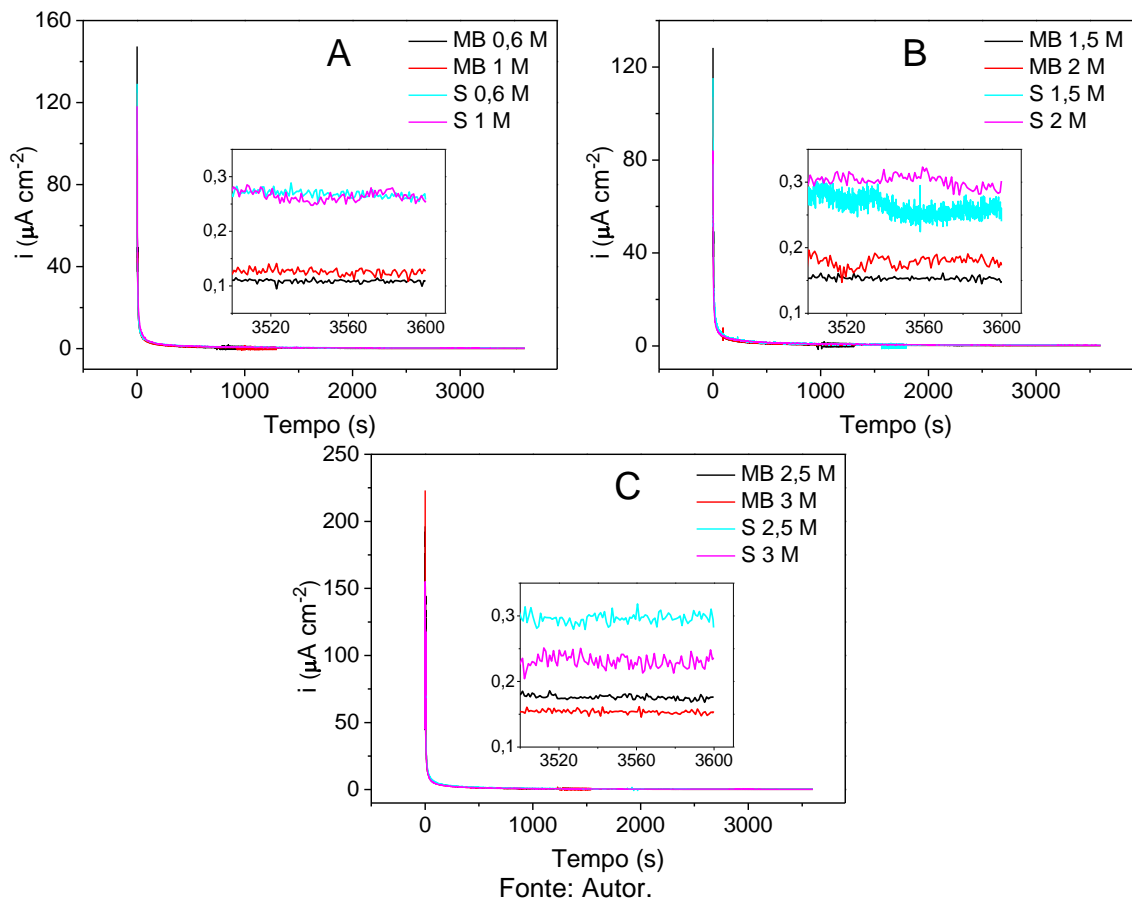
Convencionalmente a técnica de CPC é empregada para determinar as características anticorrosivas dos aços inoxidáveis (KANGAZIAN; SHAMANIAN; ASHRAFI, 2018; KANNAN *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2018), assim como foi constatado anteriormente neste trabalho. Porém, as taxas de varreduras empregadas para CPC tornam improvável a estabilização do filme passivo, não determinando a total resistência à corrosão do material (BURSTEIN; DAYMOND, 2009).

Dessa forma tem sido aplicada a técnica de cronoamperometria que nos permite estudar a densidade de corrente no estado estacionário (*Steady State Current Density* - i_{ss}) que é um parâmetro importante para entender a cinética de crescimento e dissolução do filme passivo, além de poder estudar alteração na estrutura e propriedades do filme passivo pelas variações de densidade de corrente (LIMA, 2019; Xia *et al.*, 2013)

Para esses estudos do comportamento do filme passivo tem sido aplicado um potencial por tempos em torno de 1 h. Cui *et al.* (2019), ao estudarem o comportamento da liga UNS S32750 em diferentes meios com variação da concentração de oxigênio e do pH constataram ser esse tempo insuficiente para a total estabilização quando comparado ao tempo estimado de 15 h obtido no trabalho Burstein e Daymond (2009). Porém, curvas obtidas com tempo de 1 h ainda apresentam um comportamento satisfatório por se aproximarem da estabilização (BURSTEIN; DAYMOND, 2009; CUI *et al.*, 2017a; 2019; FATTAH-ALHOSSEINI, 2010b; FERNÁNDEZ-DOMENE, 2013).

A figura 3.16 mostra os cronoamperogramas de 1 h em 200 mV, entendido como estando próximo ao meio da região passiva, selecionado para as amostras MB e S em todas as condições de estudo (0,6; 1; 1,5; 2; 2,5; e 3 mol L⁻¹ NaCl).

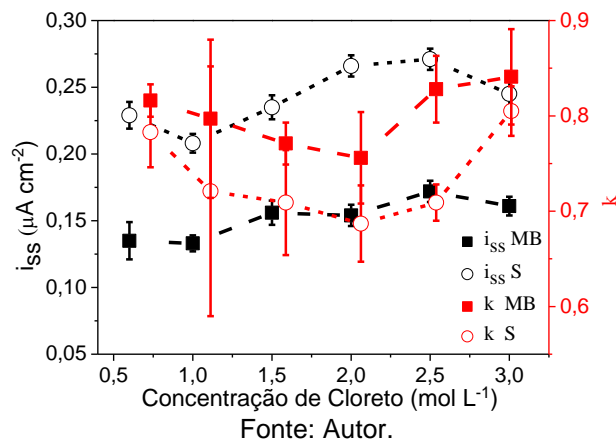
Figura 3.16 - Cronoamperometria de 1 h para as amostras MB e S em solução de concentração: A) 0,6 e 1 B) 1,5 e 2 mol L⁻¹, C) 2,5 e 3 mol L⁻¹ NaCl.



Analisando qualitativamente os cronoamperogramas observa-se inicialmente a diminuição da densidade de corrente associada à rápida nucleação e crescimento do filme passivo, aumentando drasticamente a proteção do material, e, então, a densidade de corrente se mantém baixa com taxa também relativamente baixa, (parte final ampliada na figura 3.16) (CUI *et al.*, 2019), associada ao processo de formação e dissolução do filme passivo, que pode ser melhor caracterizado pelo crescimento do filme passivo até uma determinada espessura, limitada pelo potencial aplicado, características superficiais, composição da liga e meio ao qual está exposta, onde fica instável e se inicia a dissolução (diminuição do filme passivo), até uma determinada espessura que também dependem do potencial aplicado, características superficiais, composição da liga e meio ao qual está exposta, onde o processo de crescimento e posterior diminuição do filme se repete (CUI *et al.*, 2019; ESCRIVÀ-CERDÁN *et al.*, 2012; FATTAH-ALHOSSEINI, 2010b).

A figura 3.17 mostra os valores de i_{ss} e de velocidade da reação de formação do filme passivo (k) nas soluções estudadas. Apesar da proximidade entre os valores de i_{ss} (figura 3.17), o comportamento já verificado anteriormente se repete, concordando com os dados obtidos, porém, há um pico em i_{ss} para ambos os casos na solução 2,5 mol L⁻¹ NaCl.

Figura 3.17 - Valores de i_{ss} e k , e seus respectivos desvios nas diferentes concentrações de cloreto para ambas as amostras.

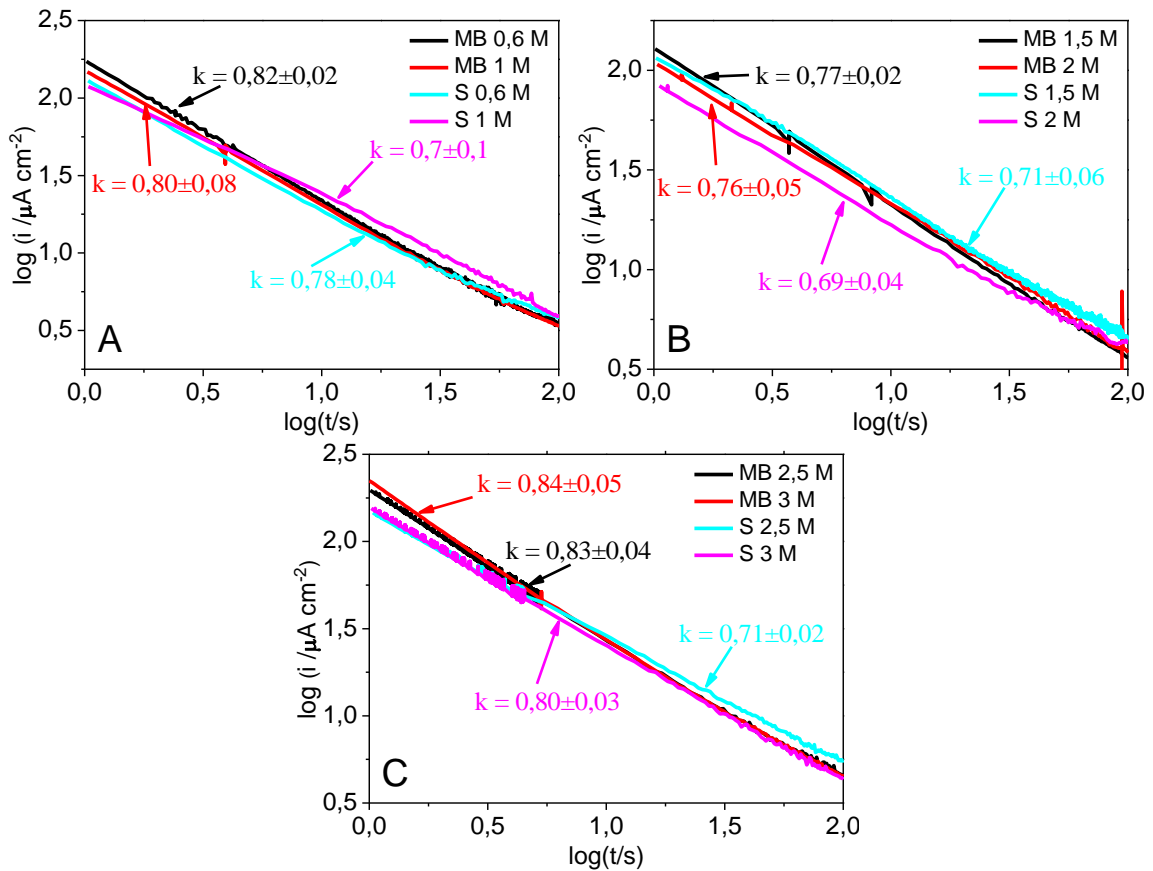


A dependência da corrente com o tempo pode ser expressa na forma da equação 20, em que é obtido o valor de k pela aplicação de duplo log. Dessa forma o valor de k é obtido do coeficiente angular da reta na parte inicial da aplicação do potencial, assim como pode ser observado na figura 3.18 com aplicação do potencial de 200 mV (LAKATOS-VARSINYI; FALKENBERGB; OLEFJORD, 1997; QIAO *et al.*, 2009).

$$i(t) = 10^{-[A+k \log(t)]} \quad (\text{Eq. 20})$$

De acordo com a literatura $k = 1$ indica a formação de um filme passivo compacto na superfície do material, em geral, com espessura superior 0,5 nm, boa resistência à corrosão, enquanto $k = 0,5$ indica a formação de um filme passivo defeituoso (GE *et al.*, 2021; KONG *et al.*, 2020; LAKATOS-VARSINYI; FALKENBERGB; OLEFJORD, 1997; QIAO *et al.*, 2009). Os valores e as tendências das amostras nas diferentes concentrações de cloreto são mostrados na tabela B3 (Apêndice B).

Figura 3.18 - Log i vs. log t para as amostras MB e S em solução de concentração NaCl: A) 0,6 e 1 B) 1,5 e 2 mol L⁻¹, C) 2,5 e 3 mol L⁻¹.



Fonte: Autor.

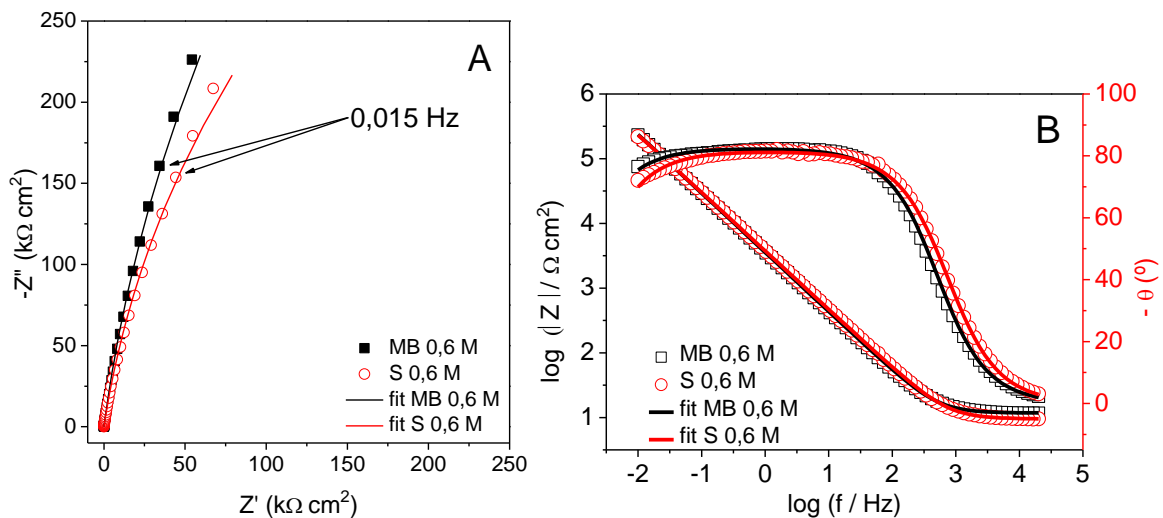
O valor de k para a amostra S em todas as soluções estudadas é inferior ao do MB, confirmando que o filme formado na superfície de S tem resistência à corrosão inferior. Já o comportamento geral apresentado para as duas amostras é concordante com o verificado anteriormente; inicialmente tem-se uma diminuição de k de 0,6 até 2 mol L⁻¹ NaCl seguido de um aumento após 2 mol L⁻¹ NaCl.

5.2.1.4 Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de EIS é seguramente uma das técnicas mais importantes para definir propriedades eletroquímicas de materiais e das soluções, porque possibilita determinar diversos parâmetros em um único experimento, em ampla faixa de frequências com separação de processos resistivos de capacitivos; para os aços inoxidáveis a EIS é muito importante porque permite o estudo das interfaces metal/filme e filme/solução.

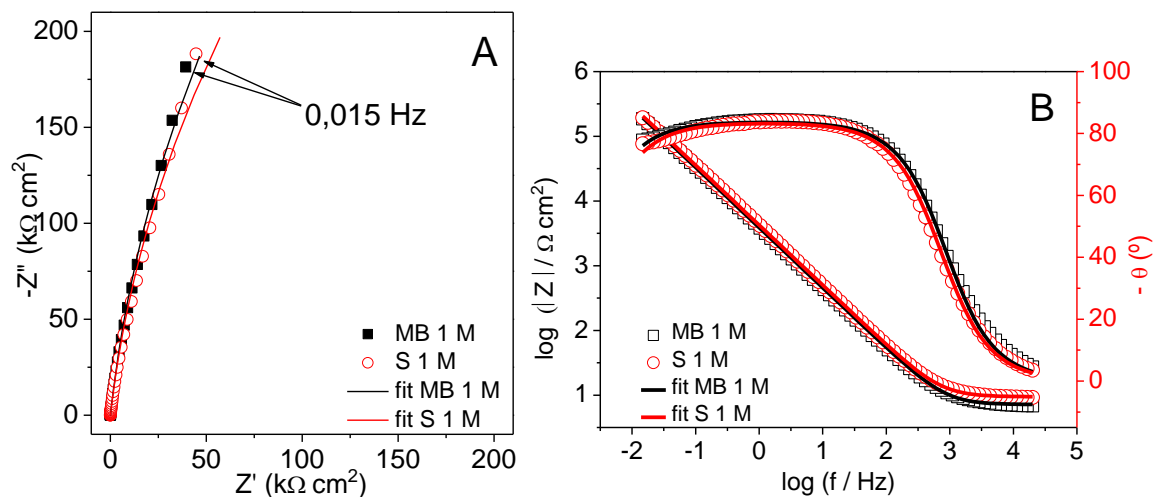
Nesta parte do trabalho a técnica EIS foi aplicada a soluções neutras com concentrações de 0,6; 1; 1,5; 2; 2,5; e 3 mol L⁻¹ NaCl, para as duas amostras MB e S em solução por 24 h. As figuras 3.19A-3.24A ilustram os gráficos de Nyquist para o sistema, enquanto as figuras 3.19B-3.24B mostram a representação de Bode de impedância ($\log|Z|$ vs. $\log f$) e ângulo de fase ($-\theta$ vs. $\log f$) experimentais com as curvas de ajuste obtidas pelo uso de EEC como descrito no item Materiais e Métodos.

Figura 3.19 – (A) Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') e (B) diagramas de Bode ($\log|Z|$ vs. $\log f$ e $-\theta$ vs. $\log f$) para as amostras MB e S com seus respectivos ajustes (linhas sólidas) em solução 0,6 mol L⁻¹ NaCl.



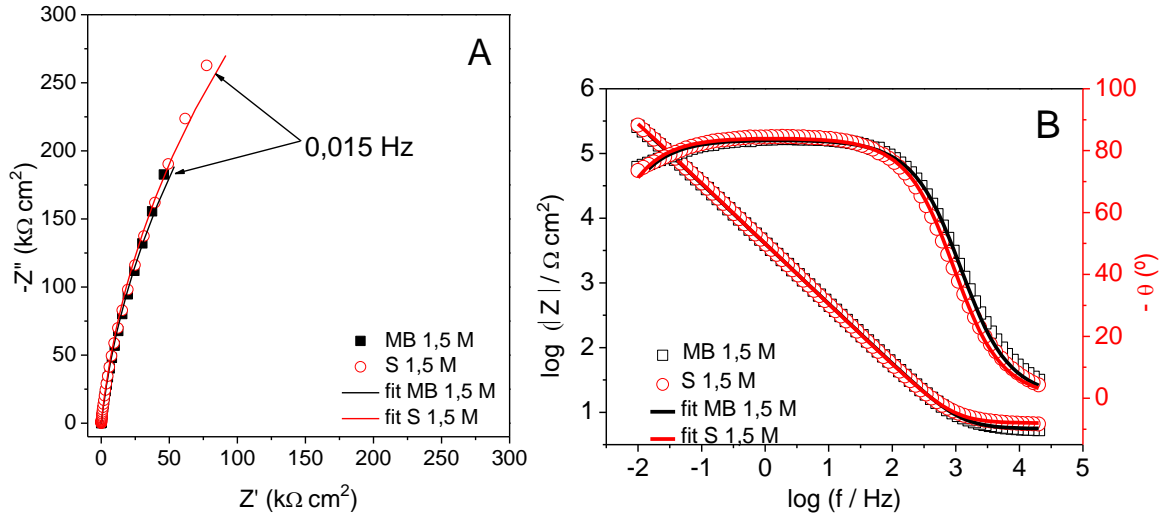
Fonte: Autor.

Figura 3.20 – (A) Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') e (B) diagramas de Bode ($\log|Z|$ vs. $\log f$ e $-\theta$ vs. $\log f$) para as amostras MB e S com seus respectivos ajustes (linhas sólidas) em solução 1 mol L⁻¹ NaCl.



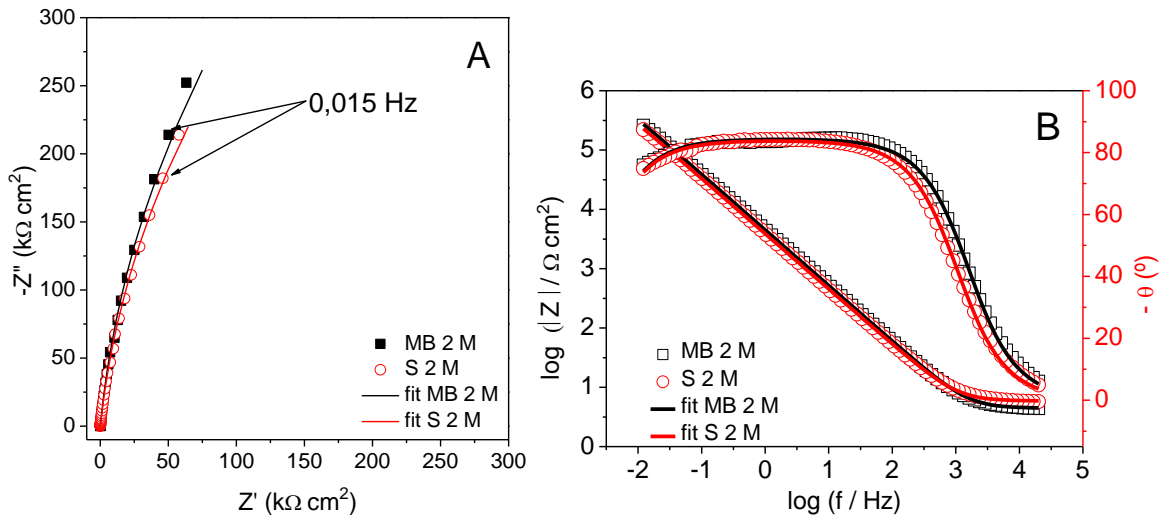
Fonte: Autor.

Figura 3.21 - (A) Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') e (B) diagramas de Bode ($\log|Z|$ vs. $\log f$ e $-\theta$ vs. $\log f$) para as amostras MB e S com seus respectivos ajustes (linhas sólidas) em solução $1,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$.



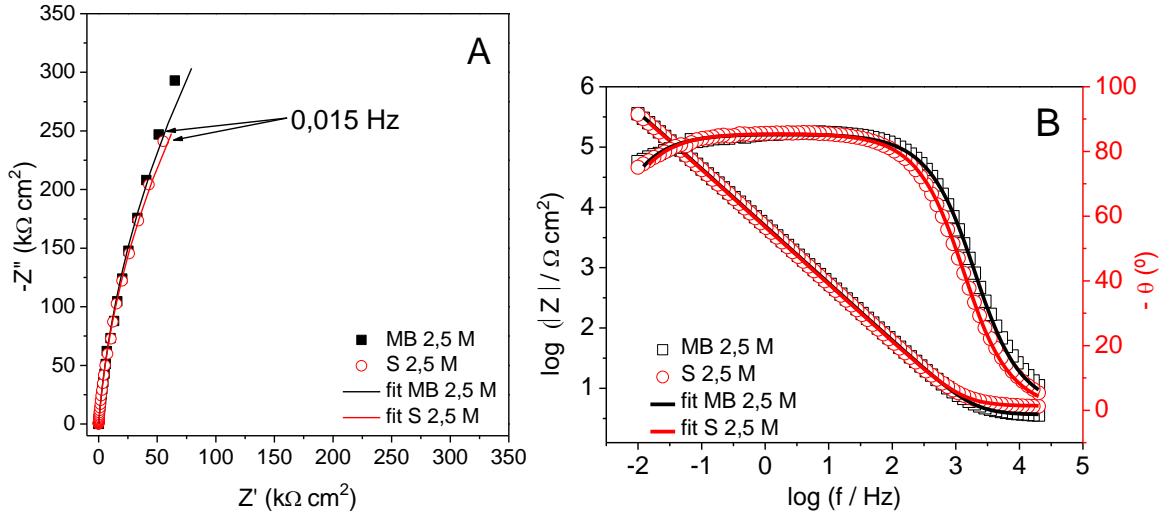
Fonte: Autor.

Figura 3.22 - (A) Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') e (B) diagramas de Bode ($\log|Z|$ vs. $\log f$ e $-\theta$ vs. $\log f$) para as amostras MB e S com seus respectivos ajustes (linhas sólidas) em solução $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$.



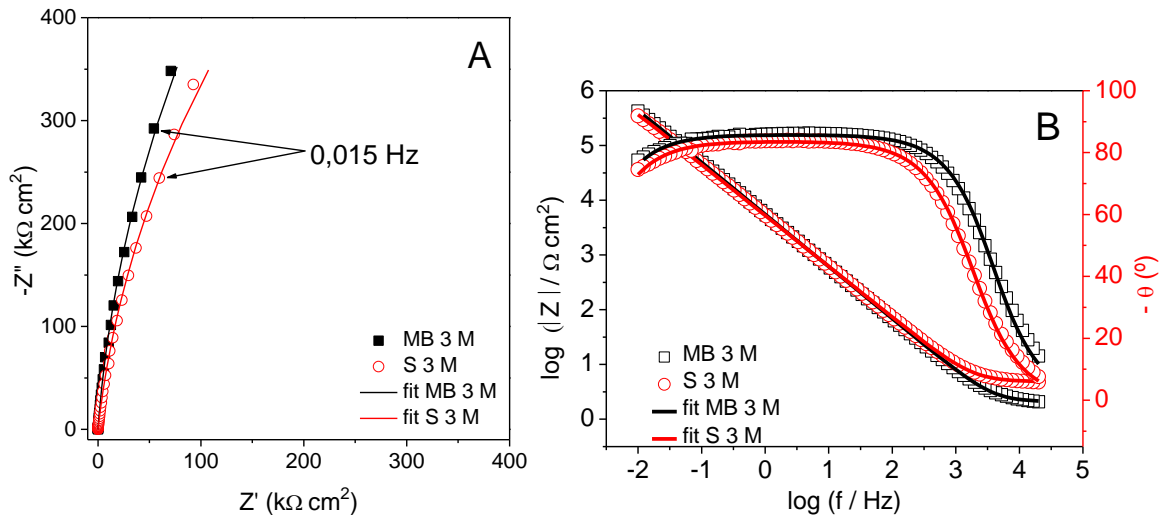
Fonte: Autor.

Figura 3.23 - (A) Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') e (B) diagramas de Bode ($\log|Z|$ vs. $\log f$ e $-\theta$ vs. $\log f$) para as amostras MB e S com seus respectivos ajustes (linhas sólidas) em solução $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$.



Fonte: Autor.

Figura 3.24 - (A) Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') e (B) diagramas de Bode ($\log|Z|$ vs. $\log f$ e $-\theta$ vs. $\log f$) para as amostras MB e S com seus respectivos ajustes (linhas sólidas) em solução $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$.



Fonte: Autor.

Nas figuras 3.19A-3.24A verifica-se comportamento semelhante para todos os sistemas estudados, sendo a principal diferença o valor experimental de impedância. Os gráficos caracterizam-se por um arco incompleto, exibindo comportamento tipicamente capacitivo numa ampla faixa de frequências, indicando formação de filme com propriedades semelhantes. Este resultado para ligas passivas corresponde à reação de transferência de carga por migração iônica através do filme

passivo (PARK *et al.*, 1999). O diâmetro do arco incompleto obtido nas medidas de impedância está relacionado à resistência de transferência de carga (R_{TC}) (resistência à corrosão) na interface metal/solução; quanto maior o arco maior é a resistência à corrosão do material.

Nas figuras 3.19A-3.21A S apresenta uma resistência à corrosão inferior ao MB em todas as condições estudadas e a maior distinção percebida entre as amostras MB e S é para a solução $0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. Nas demais soluções as curvas são bem semelhantes, sendo a solução $1,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ a com maior proximidade, indicando que nesta condição MB e S têm praticamente as mesmas características. Comparando o efeito da concentração de cloreto, o MB apresenta diminuição do diâmetro do arco com o aumento da concentração de cloreto, indicando uma diminuição da resistência à corrosão. O comportamento da S caminha para o oposto com o aumento de cloreto, aumenta a resistência, buscando aproximar os comportamentos.

Nas figuras 3.22A-3.24A também se observa que o MB é mais resistivo que a S para todas as condições, porém ambas as amostras apresentam uma maior resistência com o aumento da concentração de cloreto, concordando com os resultados até aqui apresentados.

As figuras 3.19B-3.24B apresentam log do módulo da impedância vs. log frequência e verifica-se que em todas as soluções as impedâncias máximas atingidas em baixas frequências são bem próximas, indicando que a liga UNS S32750 tem boa resistência à corrosão em soluções neutras mesmo em concentrações elevadas de cloreto, e isso vale também para a amostra S.

Analisando o diagrama de Bode ângulo de fase vs. $\log f$ observa-se que em médias e altas frequências o ângulo de fase ($-\theta$) fica em torno de -80° em todas as soluções. Este comportamento de ângulo de fase próximo a -90° indica resposta capacitiva, evidenciando a formação de um filme passivo altamente resistivo na superfície das amostras (FERNÁNDEZ-DOMENE *et al.*, 2013).

A técnica de EIS permite combinar o sistema eletroquímico em investigação com circuitos elétrico modelo, consistindo em componentes discretos equivalentes aos diferentes parâmetros do sistema eletroquímico, o que facilita uma melhor

interpretação qualitativa e quantitativa dos resultados (KOCIJAN; MERL; JENKO, 2011).

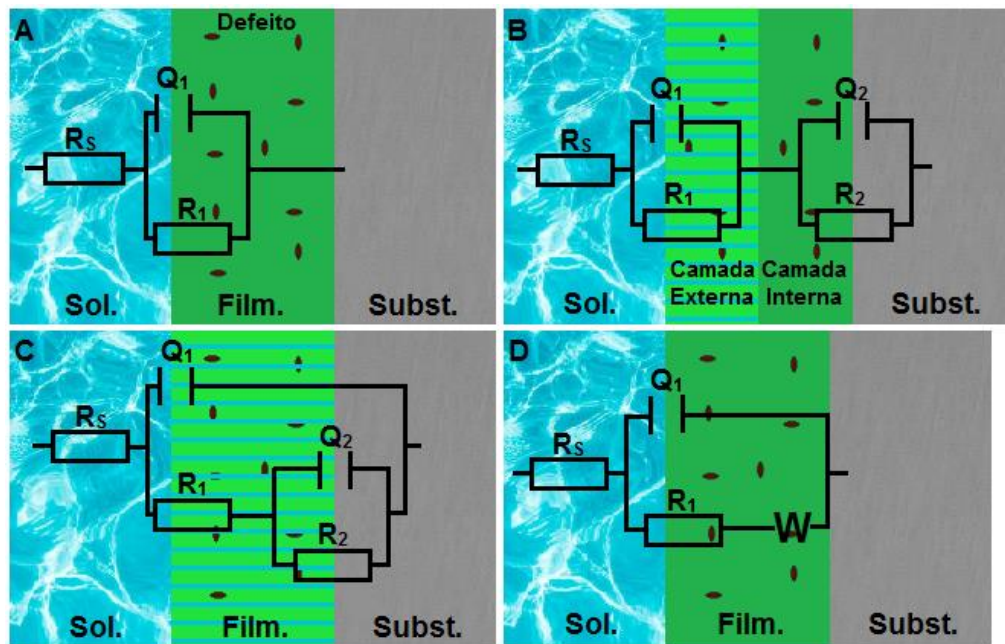
Na literatura são discutidos 4 principais modelos de EEC para ajustes do sistema metal/filme/solução e processos dentro do filme passivo de aços inoxidáveis, conforme pode ser observado na figura 3.25. Os significados físicos desses EECs foram discutidos na literatura (BOISSY *et al.*, 2015; GE; ZHOU; WU, 2003; KOCIJAN; MERL; JENKO, 2011; MOHAMMADI *et al.*, 2011).

Na figura 3.25 os modelos apresentam o elemento Q identificado como elemento de fase constante (*Constant Phase Element* - CPE) para o melhor ajuste dos dados. O CPE é usado, pois o módulo do ângulo de fase máximo em todos os espectros EIS é inferior a -90° . Este comportamento pode ser explicado considerando que há um desvio da resposta de um capacitor ideal como não-homogeneidades locais 2D ou 3D no material dielétrico, porosidade, reatividade da superfície, rugosidade, transporte de massa e efeitos de relaxamento (LUO *et al.*, 2011; MACDONALD, 1987; MOHAMMADI *et al.*, 2016; ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). A impedância do CPE (Z_{CPE}) pode ser determinada pela seguinte equação:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^n \cdot C} \quad (\text{Eq. 21})$$

Em que os parâmetros do CPE, n e C são constantes independentes da frequência, ω é a velocidade angular e $j = (-1)^{1/2}$, representa número complexo. A unidade de C tem relação com α da seguinte forma $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$, n representa o desvio do comportamento capacitivo ideal. O capacitor é considerado ideal quando $n = 1$ e não ideal quando $0,5 < n < 1$, e C representa a capacitância do CPE (MOHAMMADI *et al.*, 2011).

Figura 3.25 - Circuitos elétricos equivalentes propostos na literatura para aços inoxidáveis em diferentes sistemas.



Fonte: Autor.

Obs.: para todos os modelos R_s se refere à resistência da solução.

- A) É o modelo mais simples usado para descrever a interface eletrodo/eletrólito de um sistema passivo; nesse caso é considerado uma camada compacta pouco defeituosa, e em alguns casos é considerada para um filme sem uma camada externa composta por hidróxidos (BOISSY *et al.*, 2015; LAVIGNE *et al.*, 2010). A resistência da interface R_1 (geralmente simplificada para R_{TC}) e a capacitância CPE (geralmente associado ao filme passivo) são simplesmente colocadas em paralelo para representar o sistema de eletrodos passivos (CUI *et al.*, 2017b; GE; ZHOU; WU, 2003; HONG; WALTER; NAGUMO, 1996);
- B) É considerado para dois casos na literatura, em ambos se tem a formação de dupla camada com características distintas, podendo ser devido a uma camada de óxido interna e outra externa de hidróxido, ou uma camada porosa e outra compacta (BOISSY *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2013; CUI *et al.*, 2017b; JUTTNER, 1990). Alguns trabalhos na literatura consideram que um dos dois elementos RQ representa o processo de transferência de carga (CHEN *et al.*, 2013; CUI *et al.*, 2017b; GE; ZHOU; WU, 2003);
- C) Especula-se que é o comportamento para um filme poroso; na literatura geralmente associado com filmes formados em temperaturas superiores a

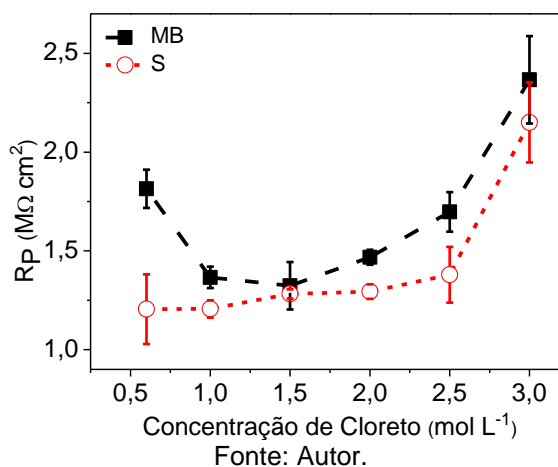
ambiente. Geralmente o Q_1 e o Q_2 estão associados com o filme de óxido (CPE_f) e com a dupla camada elétrica (CPE_{DC}), respectivamente, e R_1 e R_2 associados à resistência do filme passivo (R_f) e à transferência de carga, respectivamente, porém em alguns casos as posições se invertem como no trabalho de Tian *et al.* (2018) (CUI *et al.*, 2017b; MOHAMMADI *et al.*, 2011; TIAN *et al.*, 2018);

- D) O modelo D foi proposto para o modelo de defeito pontual (*Point Defect Model - PDM*) que propõem a migração de defeitos em um filme passivo, caracterizado por um elemento elétrico de difusão de Warburg (W) (BOISSY *et al.*, 2015; FERNÁNDEZ-DOMENE *et al.*, 2013).

As transformadas de Kramers-Kronig foram aplicadas aos dados experimentais de impedância, transformando o eixo real no eixo imaginário e o eixo imaginário no eixo real e, em seguida, comparando as quantidades transformadas com seus respectivos dados experimentais. Como dito na seção Materiais e Métodos, os critérios adotados para a escolha do EEC foram a coerência entre interpretação física e natureza química de cada parâmetro do circuito elétrico equivalente, o menor valor de chi-quadrado (χ^2), o menor erro relativo em cada parâmetro e o ajuste com o menor número possível de constantes de tempo (MACDONALD, 1987).

Seguindo esses critérios, o melhor ajuste para todos os sistemas estudados foi o modelo A, indicando que o filme formado na superfície é compacto. Na tabela B4 (Apêndice B) encontram-se os valores médios e os respectivos desvios obtidos para 3 repetições em cada condição. O comportamento verificado anteriormente sem o ajuste se mantém para EEC como pode ser verificado na figura 3.26 para a resistência à polarização - R_P (nesse caso R_P é praticamente igual a R_{TC} e representa a resistência à corrosão). A amostra S apresenta para todas as soluções estudadas um valor médio de R_p inferior ao MB, confirmando o previsto por outras técnicas, ou seja, a amostra S apresenta uma resistência à corrosão inferior à MB. Em relação ao comportamento das amostras em função do aumento da concentração de cloreto em solução tem-se um perfil quase constante para S até $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ e somente em $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ apresenta um aumento considerável, enquanto para o MB tem-se uma diminuição inicial até $1,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ seguido de um aumento com a concentração até $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$.

Figura 3.26 - Valores de R_p e seus respectivos desvios nas diferentes concentrações de cloreto para ambas as amostras.



A estimativa da espessura do filme passivo foi calculada por meio da equação 22, pois esse parâmetro pode mostrar o que ocorre com o filme e ser mais uma informação de apoio para elucidação dos fenômenos que caracterizam o filme.

$$d = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{C_{eff}} \quad (\text{Eq. 22})$$

Na equação 22, d é a espessura do filme passivo e A é a área exposta do eletrodo à solução (1 cm²), C_{eff} representa a capacitância efetiva (*Effective Capacitance*), ε é constante dielétrica do material (15,6), ε_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-14}$ F cm⁻¹) (CUI *et al.*, 2017b; 2019; ORAZEM *et al.*, 2013).

Portanto, para calcular a espessura do filme passivo determinou-se o C_{eff} , segundo Orazem *et al.* (2013). O desafio tem sido encontrar, de forma correta, esse valor, e para isso os autores propõem 4 principais abordagens para determinar o C_{eff} . Simplesmente igualando C_{eff} a Q , uma fórmula desenvolvida por Brug *et al.* (1984), uma fórmula derivada no trabalho de Hsu e Mansfeld (2001) e um modelo apresentado por Hirshorn *et al.* (2010) (BRUG *et al.*, 1984; HIRSHORN *et al.*, 2010a; 2010b; HSU; MANSFELD, 2001; ORAZEM *et al.*, 2013; ORAZEM; TRIBOLLET; VIVIER, 2018).

O método de substituição simples igualando o C_{eff} a Q , é frequentemente utilizado quando $1 > n > 0,9$, porém ignora a não idealidade do filme passivo, portanto, é a que apresenta os maiores erros associados (ORAZEM *et al.*, 2013)

$$C_{eff-Q} = Q \quad (\text{Eq. 23})$$

Em que C_{eff-Q} é a C_{eff} obtida de forma direta.

A fórmula desenvolvida por Brug *et al.* (1984) propõe uma distribuição superficial de constantes de tempo, ou seja, a resposta de admitância global do eletrodo deve incluir contribuições aditivas de cada parte da superfície e levando em consideração a resistência da solução resulta na equação 24 (BRUG *et al.*, 1984; HIRSHORN *et al.*, 2010b; ORAZEM *et al.*, 2013):

$$C_{eff-DS} = Q^{1/n} R_s^{(1-n)/n} \quad (\text{Eq. 24})$$

Em que C_{eff-DS} é a C_{eff} obtida por distribuição superficial.

Hsu e Mansfeld (2001) propuseram uma distribuição normal das constantes de tempo para a superfície e a resposta de impedância global do eletrodo deve incluir contribuições aditivas de cada parte da camada, que resulta na equação 25 (HIRSHORN *et al.*, 2010b; HSU; MANSFELD, 2001; ORAZEM *et al.*, 2013):

$$C_{eff-DN} = Q^{1/n} R_f^{(1-n)/n} \quad (\text{Eq. 25})$$

Em que C_{eff-DN} é a C_{eff} obtida por distribuição normal à superfície e R_f resistência do filme passivo.

No método de lei de potenciais (*Power-Law* – P-L) proposto em Hirshorn *et al.* (2010a), os autores identificaram uma relação entre os parâmetros de CPE e as propriedades físicas do sistema. O modelo consiste em identificar a distribuição de resistividade ao longo de uma espessura do filme, e supondo uma constante dielétrica independentemente da posição resultaria no comportamento de CPE. A relação encontrada é dada pela equação 26 (HIRSHORN *et al.*, 2010a; ORAZEM *et al.*, 2013; ORAZEM; TRIBOLLET; VIVIER, 2018):

$$C_{eff-PL} = gQ(\rho_0 \varepsilon \varepsilon_0)^{1-n} \quad (\text{Eq. 26})$$

Em que C_{eff-PL} é a C_{eff} obtida por lei de potenciais, ρ_0 é o valor limite da resistividade na interface ($500 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) e g é uma função numericamente avaliada do

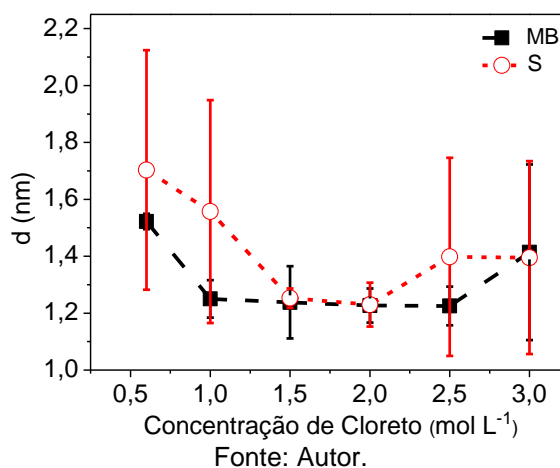
expoente CPE, definida pela equação 27 (CUI *et al.*, 2017b; HIRSHORN *et al.*, 2010a; ORAZEM *et al.*, 2013; ORAZEM; TRIBOLLET; VIVIER, 2018):

$$g = 1 + 2,88(1 - n)^{2,375} \quad (\text{Eq. 27})$$

O método simples foi descartado devido aos erros associados. Para os demais métodos descritos, os respectivos valores calculados estão na tabela B5 (Apêndice B). Os métodos de Brug *et al.* (1984) e Hsu e Mansfeld (2001) apresentaram valores de espessura abaixo do esperado pela literatura (1-4 nm), portanto, o método escolhido foi o P-L que forneceu valores no intervalo esperado de espessura. Este método foi baseado na discussão feita no trabalho de Hirshorn *et al.* (2010b), em que deve se considerar o método mais próximo dos resultados obtidos por outros métodos mais diretos; neste caso foi escolhido aquele que mais tem proximidade com a literatura (BERA; RANGARAJAN; NARASIMHAN, 2000; HIRSHORN *et al.*, 2010b; LIU; WU, 2007; OLEFJORD; BROX; JELVESTAM, 1985).

Na figura 3.27 são apresentados os dados de espessura obtidos por P-L.

Figura 3.27 - Valores de espessura (d) e seus respectivos desvios nas diferentes concentrações de cloreto para ambas as amostras.



Verifica-se que inicialmente tem-se uma diminuição na espessura do filme passivo com a concentração de cloreto até 1,5 mol L⁻¹ NaCl, indicando que com o aumento de cloreto tem-se uma dissolução maior do filme, que poderia confirmar uma menor resistência à corrosão com a diminuição da espessura do filme, assim como visto no trabalho de Feng *et al.* (2010). No entanto, o mesmo trecho na figura 3.26 mostra para S um leve aumento na R_P e isto pode indicar que se tem a

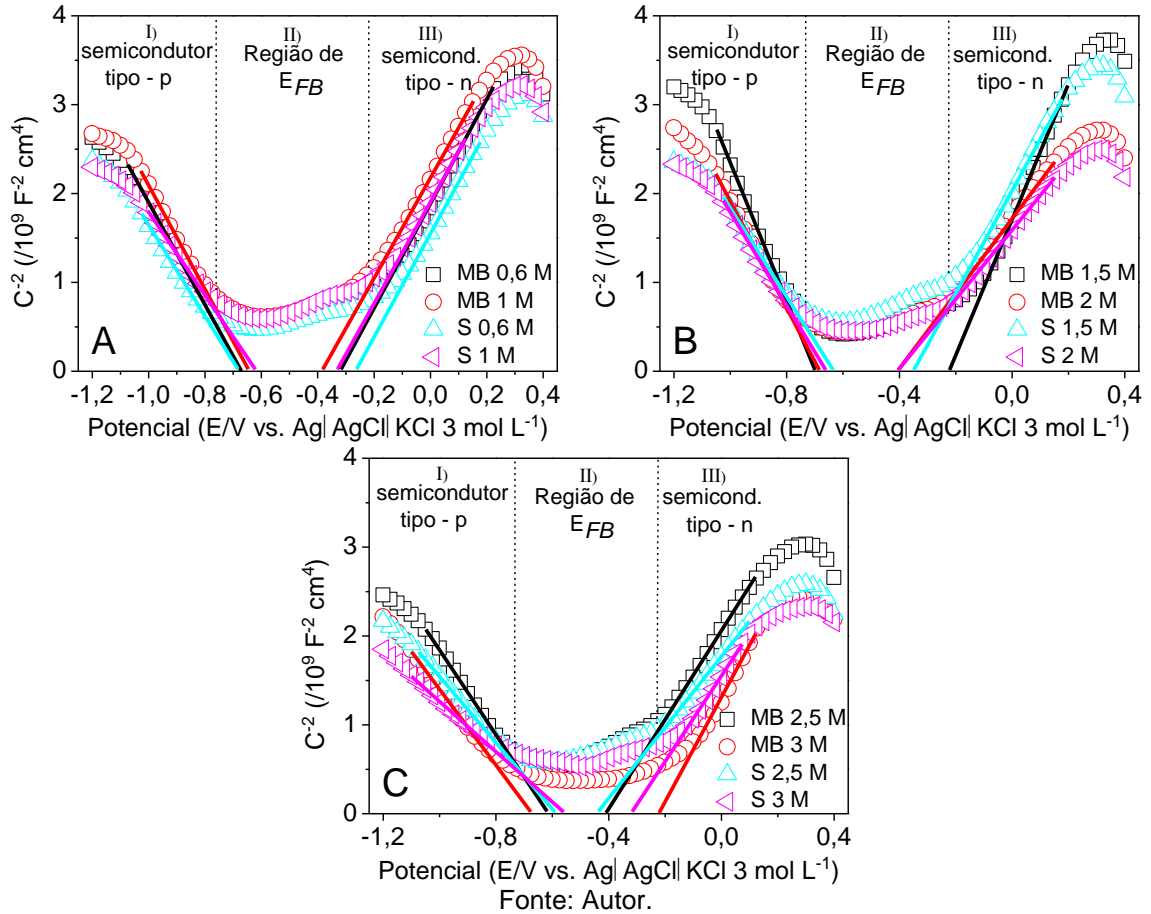
dissolução dos óxi/hidróxidos de Fe na superfície do filme e enriquecimento em Cr. Este comportamento de um filme menos espesso e aumento da resistência à corrosão foi verificado também no trabalho de Zhang e Shoemith (2013) (FENG *et al.*, 2010; ZHANG; SHOESMITH, 2013). Portanto, mais informações devem ser obtidas e a técnica de Mott-Schottky foi empregada para uma melhor compreensão do processo de eletrodo.

5.2.1.5 Resultados de Mott-Schottky

A técnica de Mott-Schottky é comumente empregada para analisar as características semicondutoras e densidade de portadores de carga de filmes passivos que estão ligadas à resistência à corrosão. De acordo com a teoria de Mott-Schottky, a capacitância de carga espacial depende do potencial aplicado ao eletrodo semicondutor sob condições de depleção usando a equação 10 para semicondutores tipo n e a equação 11 para semicondutores tipo p.

Os dados selecionados para cada amostra e solução estão na figura 3.28. Nota-se que ambas as amostras em todas as soluções estudadas apresentam um comportamento similar com dois tipos retas: umas com coeficientes angulares negativos (de -1,05 V até -0,75 V), outras positivos (de -0,25 V até 0,3 V) e entre elas um platô onde está o E_{FB} . Dessa forma indicando um sistema de heterojunção p-n, a região de coeficiente angular negativo se refere ao semicondutor tipo p. Para aços inoxidáveis principalmente está associada a uma camada rica em Cr(III) como Cr_2O_3 ou uma estrutura em espinélios como $FeCr_2O_4$ em que o Fe pode estar nas formas Fe(II) e/ou Fe(III) e o Ni pode estar substituído Cr(III) e Fe, mas também MoO_2 e NiO exibem um comportamento semicondutor do tipo p, e representa a parte interna do filme passivo. O coeficiente angular positivo se refere ao semicondutor tipo n, principalmente associado a uma camada rica em Fe(III) como Fe_2O_3 , $FeO(OH)$ e $Fe(OH)_3$, e assim como $Cr(OH)_3$, $CrO(OH)$ e MoO_3 presente na parte externa do filme passivo. Dessa forma as propriedades semicondutoras do filme passivo dependem da contribuição de cada óxido, portanto, o comportamento observado na figura 3.28 indica a presença de um filme com dupla camada (BENSALAH *et al.*, 2014; HAKIKI *et al.*, 1995; FERNÁNDEZ-DOMENE *et al.*, 2013).

Figura 3.28 - Resultados do método de Mott-Schottky para MB e S em solução de concentração mol L⁻¹ NaCl: A) 0,6 e 1, B) 1,5 e 2, e C) 2,5 e 3 com delimitação das regiões: I) semicondutor tipo p; II) Região de E_{FB}; III) semicondutor tipo n.



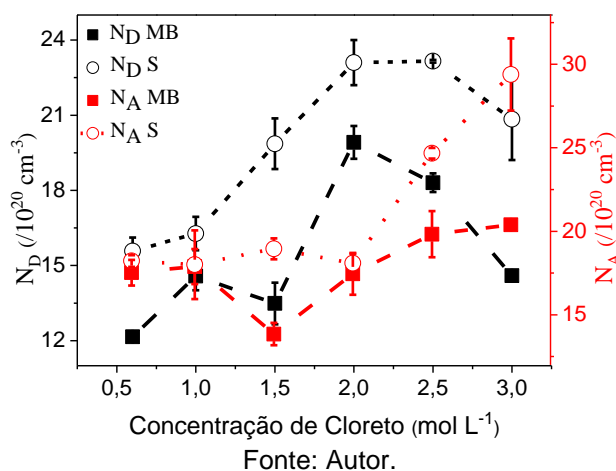
Quanto maior o número de portadores de carga mais defeituoso será o filme. Para explicar a dopagem do filme passivo são considerados os conceitos do modelo de defeitos pontuais (*Point Defect Model* – PDM) em que propõem que o filme formado na interface metal/óxido contém uma alta concentração de defeitos pontuais. Na interface metal/óxido, a reatividade induz a formação de lacunas de oxigênio ou a incorporação de cátions intersticiais. Na interface óxido/solução, as vacâncias catiônicas são produzidas ao mesmo tempo que a dissolução. O campo elétrico através do filme leva ao transporte de todos esses defeitos de uma interface para outra e, portanto, limita a passivação. Alternativamente, esses defeitos atuam como contaminantes no comportamento semicondutor do óxido. As vacâncias de oxigênio ($V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$) e os cátions intersticiais (M_i^{x+}) levam ao comportamento semicondutor do tipo n e as vacâncias de cátions ($V_M^{x'}$) participam do comportamento do tipo p (em parênteses as notações usadas são de Kroger-Vink). Portanto, as propriedades

semicondutoras e o transporte de massa estão interligados (FATTAH-ALHOSSEINI *et al.*, 2011; KAMRUNNAHAR; BAO; MACDONALD, 2006; MACDONALD, 2011; SIKORA; SIKORA; MACDONALD, 1996; ZHANG *et al.*, 2006).

Os dados de N_D e N_A calculados estão na tabela B6 (Apêndice B) e figura 3.29. Os valores obtidos ficaram entre 10^{20} cm^{-3} a 10^{21} cm^{-3} , valores que estão dentro do esperado para aços inoxidáveis (CUI *et al.*, 2017b; 2019; MA *et al.*, 2020; TIAN *et al.*, 2018). Todos os resultados mostram um maior valor de N_D e N_A para S em relação ao MB, o que novamente indica um filme passivo menos protetivo para a região de solda.

O MB segue, como já se esperava, com a diminuição da espessura do filme assim como no trabalho de Feng *et al.* (2010), uma maior atividade da solução gera um filme mais defeituoso, o N_D varia de $12,2 \pm 0,1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ em $0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ para $19,9 \pm 0,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ em $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. Já o valor de N_A mostra uma flutuação nesse intervalo, com uma diminuição em $1,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. Esse comportamento não pode ser justificado analisando os demais dados obtidos, no entanto pode estar associada com um aumento na concentração de Cr(III) no filme, diminuindo assim o número de vacâncias catiônicas, aumentando o valor de R_p (FENG *et al.*, 2010, FERNÁNDEZ-DOMENE *et al.*, 2013).

Figura 3.29 - Valores de N_D e N_A , e seus respectivos desvios nas diferentes concentrações de cloreto para ambas as amostras.



As mudanças na concentração de N_A e N_D em geral, não correspondem à concentração de impurezas, mas sim à não estequiometria, defeitos na região de carga espacial ou devido ao caráter desordenado do filme passivo. Com isso para o

caso do MB o que pode estar ocorrendo para o material apresentar um menor valor de N_A e N_D em todas as soluções empregadas, é uma menor densidade de defeitos oriundos de um menor número de contornos de grão (NINGSHEN *et al.*, 2007).

Inicialmente para S tem-se um aumento de N_D de $15,6 \pm 0,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ em $0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ para $23,1 \pm 0,9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ em $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$, indicando que a parte externa do filme passivo está se modificando. Assim como é indicado pela diminuição da espessura do filme até $1,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$, e conforme já relatado não se observa uma diminuição igualmente considerável do R_P , não apresentando concordância. No entanto, analisando o efeito sobre o N_A verifica-se que a região interna do filme não sofre mudanças consideráveis no mesmo intervalo, o que pode sugerir um aumento na concentração de Cr(III), assim como foi identificado por Cui *et al.* (2019), que em solução ácida a diminuição da espessura do filme foi acompanhada pelo enriquecimento de Cr(III) (CUI *et al.*, 2019).

Para concentrações de cloreto superiores a 2 mol L^{-1} tem-se uma diminuição em N_D , que pode estar associada a um ponto de viragem do comportamento, assim como verificado por Tian *et al.* (2018), em que ao aumentar o potencial aplicado sobre o filme, o R_P aumentava até um ponto dentro da região passiva, com prosseguimento do aumento do potencial houve a diminuição, porém, ao continuar o aumento do potencial o R_P aumentava novamente. O segundo aumento foi confirmado como sendo devido ao enriquecimento da parte externa do filme em íons molibdato, principalmente Mo(VI) (TIAN *et al.*, 2018).

Segundo Clayton e Lu (1989) o enriquecimento de cátions Mo(VI) muda a seletividade aniônica do filme para catiônica induzindo a formação do filme passivo através do aumento da migração de O^{2-} e a formação de óxido de Cr(III) (CLAYTON; LU, 1989; UEMURA *et al.*, 2009). Isso pode ser entendido através das mudanças observadas para N_A neste intervalo. O aumento mostra que na interface metal/filme passivo o processo de dissolução/formação está mais acelerado, explicando o aumento na espessura nesse intervalo, e também a possibilidade do maior enriquecimento de Mo(VI) na camada mais externa do filme passivo. A diminuição de N_D resulta desse aumento de Mo(VI) na parte externa do filme, que diminui as vacâncias de oxigênio (V_O) pelo favorecimento da migração de O^{2-} .

5.2.2 Estudo com minicélula eletroquímica em diferentes temperaturas

5.2.2.1 Resultados de curva de polarização cíclica

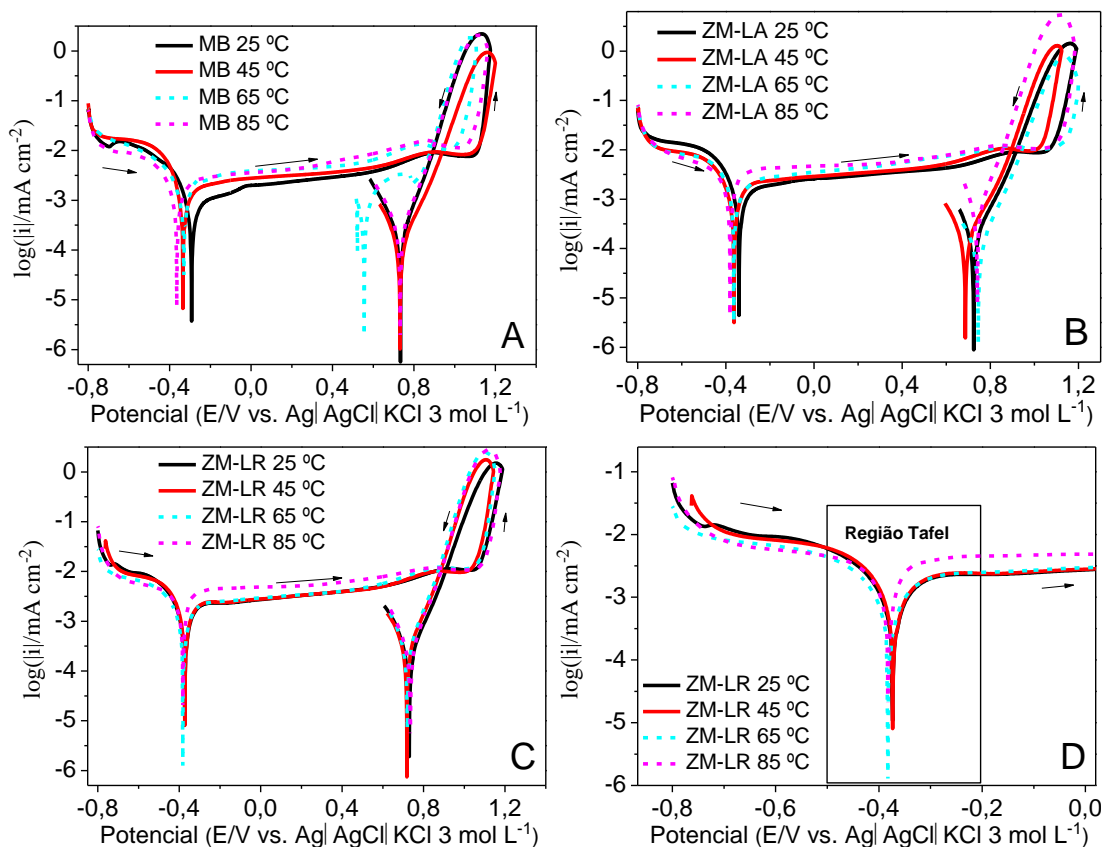
As CPCs na figura 3.30 mostram o comportamento das diferentes regiões e temperaturas estudadas e os valores referentes E_{corr} , i_{corr} , i_{pass} , $E_{transp. (1^\circ)}$ e $E_{transp. (2^\circ)}$ calculados a partir das CPCs estão na tabela C1 (Apêndice C).

Ao observar as diferentes curvas com o aumento da temperatura verifica-se em menores potenciais uma maior densidade de corrente catódica seguida de um platô como foi visto para os experimentos anteriores em diferentes concentrações de cloreto em temperatura ambiente, que indica uma região limitada por difusão de oxigênio. Porém, não é verificado um aumento de densidade de corrente no ramo catódico, o que está diretamente relacionado ao aumento da temperatura como verificado em diversos trabalhos da literatura (CARDOSO; AMARAL; MARTINI, 2008; CUI *et al.*, 2017b; ESVRIVÀ-CERDÁN *et al.*, 2013).

A explicação para esse comportamento pode estar relacionada às reações catódicas envolvendo a redução de O_2 como é verificado nas equações 13 e 15 e oxidação inicial do material metálico, que ocorre devido ao procedimento de aplicar -1000 mV vs. RE por 5 min antes do início dos experimentos. A reação de oxidação inicial do material pode gerar uma densidade de corrente que suplanta parcialmente o fluxo de elétrons do sistema, induzindo uma diminuição da densidade de corrente catódica com a temperatura.

Na transição de cada uma das regiões ocorre, em geral, uma leve distinção entre os E_{corr} e i_{corr} com a temperatura; isso é mais bem visualizado na figura 3.30 D. Já no ramo anódico não se observa a presença de um pico de corrente ativa nem mesmo para as temperaturas mais elevadas, indicando que a presença de elementos como Mo, Cr, Ni e N auxiliam a formação de um filme passivo estável na superfície das amostras (passivação) próximo ao potencial de corrosão (ROBERGE, 2000).

Figura 3.30 - Curvas de polarização cíclica selecionadas para MB (A), ZM-LA (B), ZM-LR (C) e em D expansão da região de Tafel, nas diferentes temperaturas em solução NaCl 1 mol L⁻¹ NaCl com $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

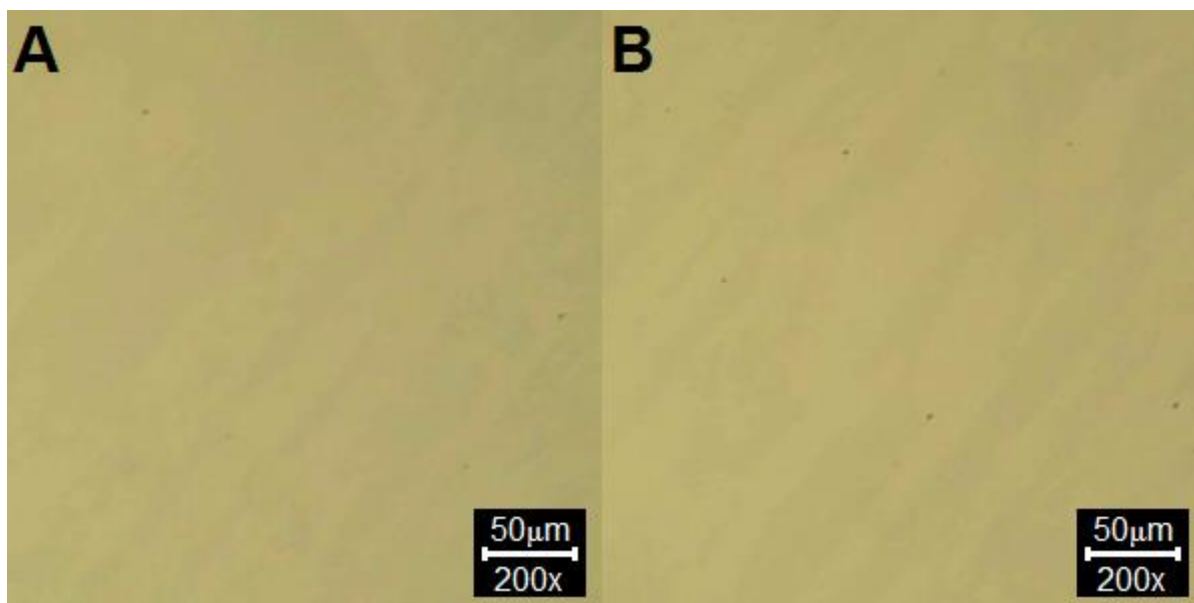


Fonte: Autor.

Verifica-se também na figura 3.30 que o aumento da temperatura aumenta a densidade de corrente, indicando um filme menos protetor (CARDOSO; AMARAL, 2008; CUI *et al.*, 2017b; ESVRIVÀ-CERDÁN *et al.*, 2013; MARTINI, 2008).

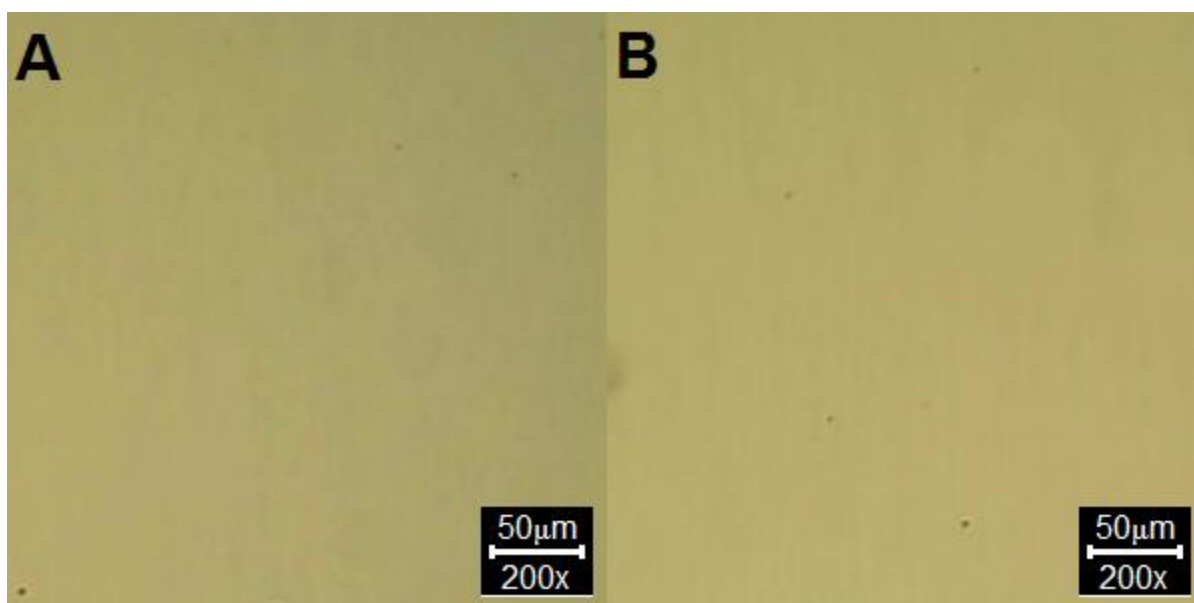
A relação entre potencial de mudança (acima de 400 mV) observado nas CPCs e a temperatura será melhor explicado mais adiante nessa seção. No entanto, a segunda região de mudança (aumento abrupto da densidade de corrente acima de 1000 mV) assim como discutido na secção anterior, aqui se observou o mesmo perfil de transpassivação para todas as amostras em todas as temperaturas. A transpassivação é confirmada pela ausência de detecção de corrosão localizada (ver figuras 3.31-3.33) e também a observação de coloração castanho amarelada ao final de cada experimento, originária da formação de Fe(III) e Cr(VI) (LANGBERG *et al.*, 2019; LEI *et al.*, 2021).

Figura 3.31 - Imagens da superfície do MB depois de ser aplicada a CPC nas temperaturas de (A) 25 e (B) 85 °C em solução 1 mol L⁻¹ NaCl.



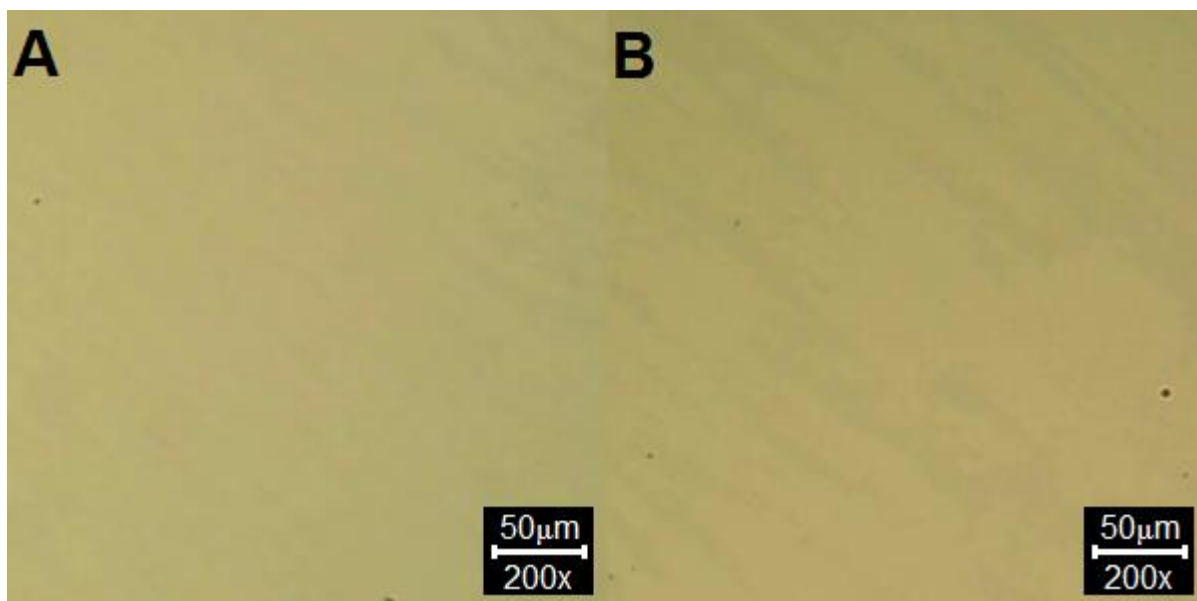
Fonte: Autor.

Figura 3.32 - Imagens da superfície da ZM-LA depois de ser aplicada a CPC nas temperaturas de (A) 25 e (B) 85 °C em solução 1 mol L⁻¹ NaCl.



Fonte: Autor.

Figura 3.33 - Imagens da superfície da ZM-LR depois de ser aplicada a CPC nas temperaturas de (A) 25 e (B) 85 °C em solução 1 mol L⁻¹ NaCl.

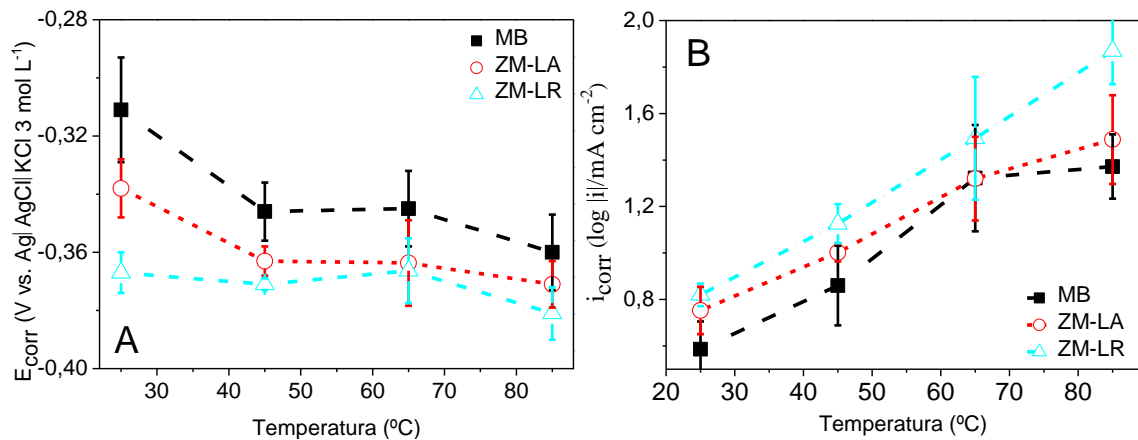


Fonte: Autor.

A figura 3.34A mostra o comportamento do E_{corr} com a temperatura para as regiões estudadas. Para as regiões MB e ZM-LA tem-se uma diminuição inicial mais pronunciada que para a ZM-LR que se mantém quase constante até a temperatura de 85 °C, quando apresenta uma diminuição. Para as regiões MB e ZM-LA também se tem um valor de E_{corr} aproximadamente constante nas temperaturas de 45 e 65 °C e posterior decréscimo em 85 °C.

Fica claro que a amostra MB apresenta melhor resultado para E_{corr} , evidenciado pelos valores maiores e se mantém para as demais temperaturas; comportamento similar foi obtido para célula eletroquímica convencional em 25 °C (secção anterior). Seguida da ZM-LA, esse comportamento pode indicar uma melhora nas propriedades do filme com a diminuição dos tamanhos de grãos como observado no trabalho de Ma *et al.* (2020). Assim como já mencionado anteriormente, os autores obtiveram uma melhora na resistência à corrosão com a diminuição dos tamanhos de grãos comparado ao MB, porém, nesta dissertação não foi verificado esse comportamento, o que mostra uma competição entre os fatores que determinam a melhora da resistência à corrosão (MA *et al.*, 2020).

Figura 3.34 - Valores de E_{corr} (A) e i_{corr} (B) e seus respectivos desvios nas diferentes temperaturas para as regiões estudadas em 1 mol L⁻¹ NaCl.



Enquanto se tem uma melhora pelo refino dos grãos, o oposto ocorre com o aumento no número de contornos de grãos. Dessa forma para o MB o comportamento majoritário é o menor número de contornos de grãos. Para a ZM-LA, apesar de apresentar um maior número de contornos de grãos de todas as regiões estudadas, o menor caminho de difusão de elementos como Cr e Mo, devido ao tamanho dos grãos, permite a melhora da resistência à corrosão em relação à ZM-LR. Para esta, o número de contornos de grãos é elevado e o tamanho dos grãos é maior que o da região ZM-LA.

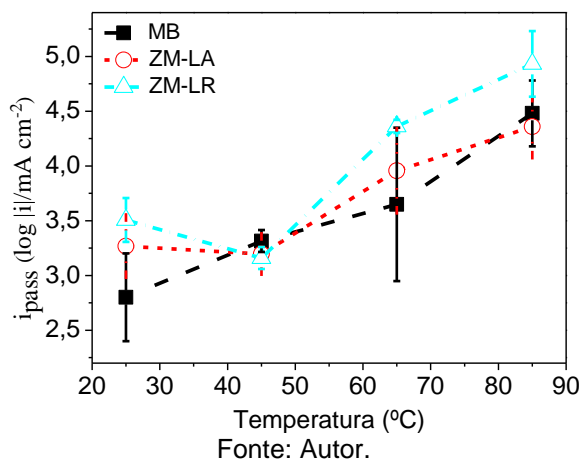
Na parte B da figura 3.34, o MB, em média, apresenta melhores resultados seguido da ZM-LA, porém o perfil de i_{corr} com o aumento da temperatura é quase linear, mostrando claramente que com o aumento da temperatura diminui a resistência à corrosão do material.

Os dados obtidos para i_{pass} em 200 mV são mostrados na figura 3.35. É notável que em média a i_{pass} para as regiões ZM-LA e ZM-LR apresenta uma melhora em 45 °C, e com o aumento na temperatura todas as regiões se comportam de forma semelhante, devido à aceleração das reações de formação e dissolução do filme passivo, gerando um filme com mais defeitos (ESVRIVÀ-CERDÁN *et al.*, 2013; GE *et al.*, 2021).

Em 85 °C, a ZM-LA apresenta um menor i_{pass} em comparação com as demais regiões, o que indica um filme passivo mais resistivo, sendo essa mudança associada à já discutida menor distância de difusão de elementos como o Cr e Mo

que melhora pelo aumento da temperatura (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; MA *et al.*, 2020).

Figura 3.35 - Valores de i_{pass} e seus respectivos desvios nas diferentes temperaturas para as regiões estudadas em 1 mol L⁻¹ NaCl.



A figura 3.36 mostra as curvas de CPC nas regiões passiva e transpassiva expandidas, em que se pode observar a influência da temperatura na densidade de corrente. Um fator importante é não haver relação direta da temperatura com o $E_{transp. (2^o)}$ que seria esperado, ou seja, com o aumento da temperatura um aumento na velocidade de reação de oxidação dos cátions metálicos do filme para valências superiores, assim como discutido anteriormente. Isso pode ser explicado pela $E_{transp. (1^o)}$ que em todas as amostras (figura 3.37) varia significativamente com a temperatura. Isso indica que esse primeiro potencial é responsável pela não diminuição do segundo porque as modificações geradas a partir do $E_{transp. (1^o)}$ são referentes à oxidação dos íons Cr(III) para Cr(VI) como foi verificado no trabalho de Fernández *et al.* (2013) e Cui *et al.* (2019) ao aplicarem potenciais na região transpassiva em seus respectivos estudos (BOJINOV *et al.*, 1998; CUI *et al.*, 2019; FERNÁNDEZ-DOMENE *et al.*, 2013; WIJESINGHE; BLACKWOOD, 2007). Esse fenômeno diminuiria a concentração de Cr no filme passivo favorecendo a não alteração no $E_{transp. (2^o)}$.

Figura 3.36 - Expansão das CPCs seleccionadas para MB (A), ZM-LA (B) e ZM-LR (C) nas temperaturas de 25, 45, 65 e 85 °C em solução 1 mol L⁻¹ NaCl com $v=1$ mV s⁻¹.

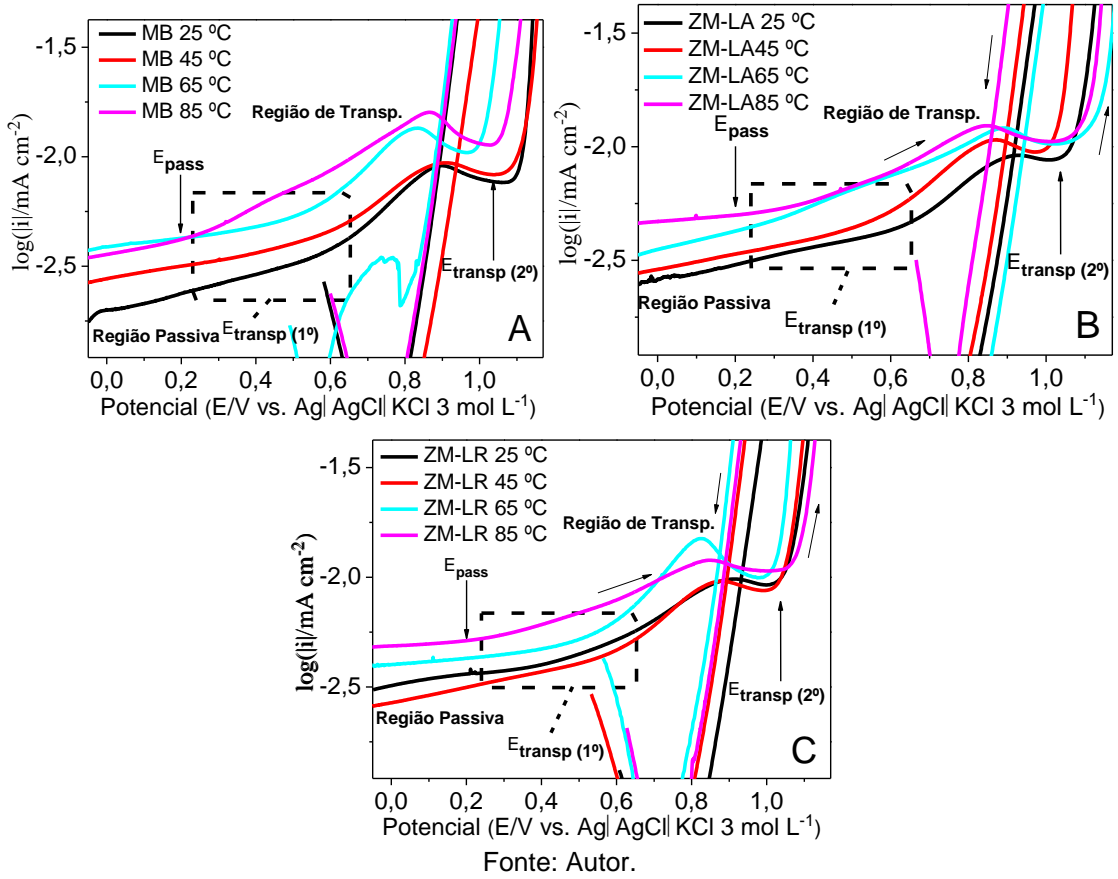
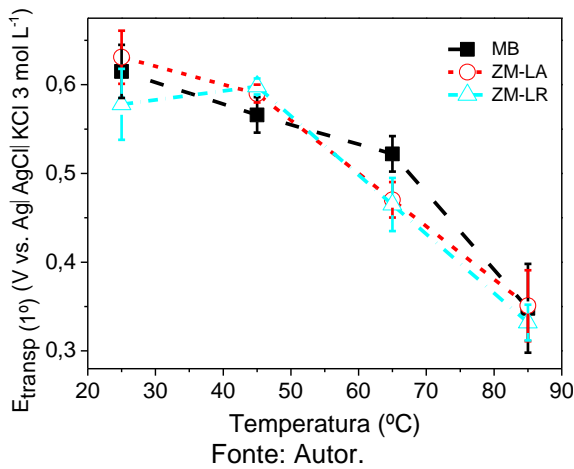


Figura 3.37 - Valores de $E_{transp (1°)}$ e seus respectivos desvios nas diferentes temperaturas para as regiões estudadas em 1 mol L⁻¹ NaCl.



O perfil de diminuição do $E_{\text{transp. (1º)}}$ encurta a região passiva com o aumento da temperatura. Esses resultados juntamente o aumento de i_{pass} indicam que com o aumento da temperatura o filme formado apresenta mais defeitos, ou seja, uma diminuição da resistentes à corrosão quando comparados aos filmes formados em temperaturas menos elevadas (BLASCO-TAMARIT *et al.*, 2008; BLASCO-TAMARIT; GARCÍA-GARCÍA; ANTÓN, 2011; MEGUID; LATIF, 2007).

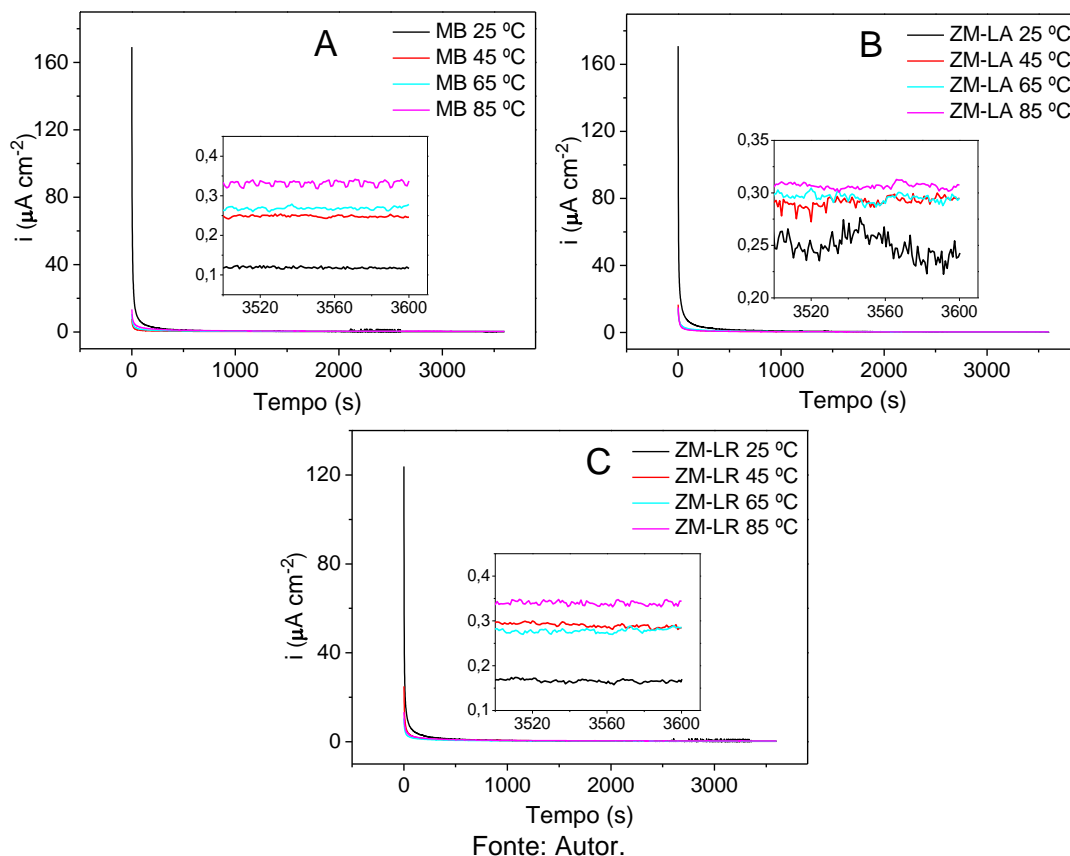
Comparam-se os dados de CPC obtidos para a solda SAPNC em diferentes temperaturas com os dados obtidos no trabalho de Qi *et al.* (2019) também em diferentes temperaturas e na mesma solução desta seção ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$) para duas diferentes soldas: soldagem por feixe de laser (Laser Beam - LB) e soldagem híbrida de arco de metal a laser / gás (Laser/Gas Metal Arc Hybrid - LGH), ambos os tipos de solda com menor aporte de calor durante o processo (MIRAKHORLI; GHAINI; TORKAMANY, 2012; QI *et al.*, 2019; RAMKUMAR *et al.*, 2014). Obteve-se resultados similares nas diferentes soldas quando comparado ao MB em temperaturas mais baixas, tanto para i_{corr} quanto para potencial de ruptura de passividade (presente trabalho se utilizou $E_{\text{transp. (2º)}}$). Porém, com o aumento progressivo da temperatura o potencial de ruptura de passividade para LB e LGH foi bem menor, chegando a apresentar a formação de corrosão por pites diferentemente dos resultados apresentados nesta dissertação. Os autores atribuíram o comportamento ao desequilíbrio entre as principais fases e à formação de Cr_2N , devido à alta taxa de resfriamento (QI *et al.*, 2019).

5.2.2.2 Resultados de cronoamperometria

Nas diferentes temperaturas de trabalho foram feitas CAs de 1 h a +200 mV. Os resultados médios obtidos encontram-se na tabela C2 (Apêndice C) e os gráficos estão nas figuras 3.38 e 3.39.

Analisando qualitativamente os cronoamperogramas da figura 3.38 observa-se inicialmente a diminuição da densidade de corrente, associada à rápida nucleação e crescimento do filme passivo, e, então, se mantém em uma baixa densidade de corrente com taxa também relativamente baixa mesmo para as temperaturas mais elevadas, indicando a formação e dissolução do filme (CUI *et al.*, 2019; ESCRIVÀ-CERDÁN *et al.*, 2012; FATTAH-ALHOSSEINI, 2010b).

Figura 3.38 - Cronoamperometria de 1h para MB (A), ZM-LA (B) e ZM-LR (C) nas diferentes temperaturas em solução de concentração 1 mol L^{-1} NaCl com ampliação da parte final do experimento para obter o valor de i_{ss} .



Ainda na figura 3.38 é observado que com o aumento da temperatura para o caso da amostra MB (figura 3.38A) tem-se um aumento das densidades de corrente. Esse comportamento foi observado por Escrivà-Cerdán *et al.* (2012) ao estudarem a liga UNS N08031 Cr–Ni em solução de ácido fosfórico contaminada com ácido sulfúrico, ácido fluorídrico e cloreto de potássio. Verificaram que ao aumentar a temperatura o i_{ss} também aumentava, o que foi atribuído à formação de um filme com mais defeitos e menor resistividade (ESCRIVÀ-CERDÁN *et al.*, 2012).

Para as regiões ZM-LA e ZM-LR tem-se diferentes perfis no intervalo entre 45 e 65 °C. No caso da ZM-LA (figura 3.38B) os perfis são bem próximos, enquanto para ZM-LR (figura 3.38C) observa-se em 45 °C um valor de i_{ss} maior do que em 65 °C. Esses comportamentos, à primeira vista, indicariam que a resistência à corrosão

da amostra com o aumento da temperatura foi mantida no primeiro e melhorada no segundo, porém, mais informações podem ser obtidas das CAs.

A diferença entre os comportamentos de i_{pass} obtidos nas CPCs e os dados de i_{ss} , deve-se ao tempo de permanência do potencial aplicado, gerando mudanças estruturais e de composição no filme passivo.

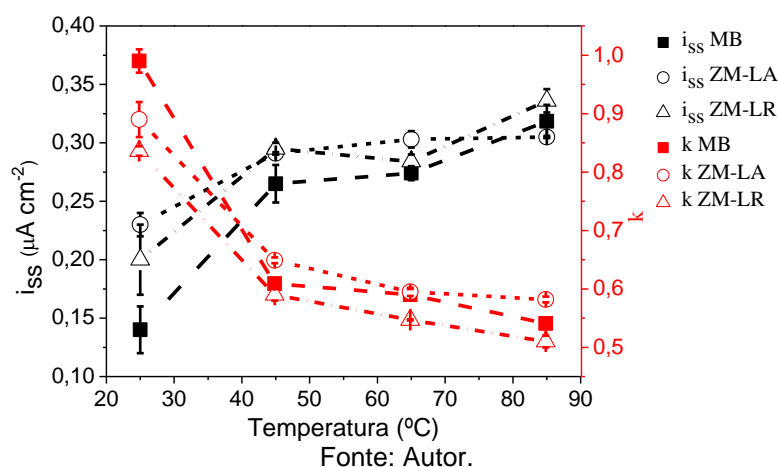
A figura 3.39 mostra não somente os dados de i_{ss} como também os dados de k obtidos pela relação $\log i - \log t$. Assim como na seção anterior, se verifica que k obtido em 1 mol L⁻¹ NaCl a 25 °C na minicélula eletroquímica é superior ao obtido na célula eletroquímica convencional, sendo, respectivamente 0,99±0,02 e 0,80±0,08 para a amostra MB, e 0,89±0,03 (ZM-LA), 0,836±0,008 (ZM-LR) e 0,7±0,1 (S) para a região de solda. Isso é atribuído à menor área exposta do eletrodo de trabalho, logo menos defeitos, resultando na melhora aparente das propriedades do filme passivo (PERREN *et al.*, 2001a; 2001b).

A figura 3.39 mostra que k diminui com a temperatura, indicando que o aumento da temperatura leva à formação de um filme com mais defeitos, pois ao aumentar a temperatura k aproxima-se de 0,5 (LAKATOS-VARSINYI; FALKENBERGB; OLEFJORD, 1997; QIAO *et al.*, 2009).

Comparando as três amostras percebe-se que em 25 °C se mantêm as características já identificadas pela CPCs, em que MB apresenta um filme passivo com melhores propriedades, evidenciado pelo i_{ss} menor e k maior. Para 85 °C, se verifica por i_{pass} melhores propriedades para o filme passivo formado na região de ZM-LA, reforçando a hipótese de que com o aumento da temperatura se tem uma melhora na difusão para grãos menores.

O comportamento apresentado na figura 3.39 é resultado do aumento da velocidade dos processos de formação e dissolução do filme, que altera sua estrutura e composição. As próximas duas técnicas empregadas nessa seção (EIS e Mott-Schottky) aprofundaram as informações sobre a formação do filme passivo nas diferentes temperaturas.

Figura 3.39 - Valores de i_{ss} e k e seus respectivos desvios nas diferentes temperaturas para as regiões estudadas em 1 mol L⁻¹ NaCl.



5.2.2.3 Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada em 1 mol L⁻¹ NaCl nas temperaturas 25, 45, 65 e 85 °C, para as três amostras MB, ZM-LA e ZM-LR. Os filmes passivos foram formados pela aplicação de +200 mV durante de 1 h. As figuras 3.40A-3.42A ilustram os gráficos de Nyquist do sistema, enquanto as figuras 3.40B-3.42B mostram os gráficos experimentais de Bode módulo de impedância ($\log|Z|$ vs. $\log f$ e $-\theta$ vs. $\log f$) experimentais com os ajustes obtidos com ECE conforme descrito no item Materiais e Métodos.

As figuras 3.40A-3.42A apresentam um comportamento semelhante mesmo com o aumento da temperatura, sendo o valor experimental de impedância a principal diferença, com os gráficos caracterizados por um arco incompleto, definido como sendo capacitivo numa ampla faixa de frequências, indicando formação de filmes com propriedades semelhantes (PARK *et al.*, 1999).

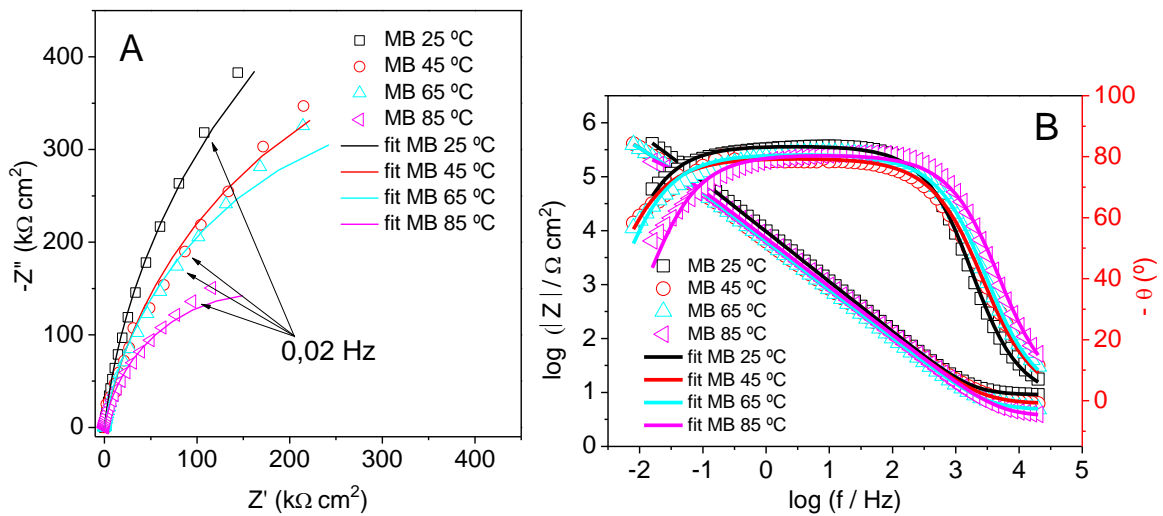
Comparando os diâmetros dos arcos incompletos obtidos a 25 °C verifica-se maior diâmetro para MB, observado também para os experimentos feitos na célula eletroquímica convencional. O MB apresenta maior resistência à corrosão comparado às regiões de solda. Ainda a 25 °C se observa que a ZM-LA apresenta maior resistência à corrosão do que ZM-LR, confirmando os dados anteriores descritos nesta seção.

O aumento da temperatura faz diminuir o diâmetro do semicírculo, ou seja, a resistência à corrosão do filme passivo diminui, sendo os principais motivos um maior número de defeitos, mudança na composição ou afinamento do filme passivo como consequência do aumento da velocidade das reações. BenSalah *et al.* (2014), em seu trabalho com a liga Sanicro 28 (UNS N-08028) em H_3PO_4 industrial, perceberam que em 60 °C ocorria mudanças no filme passivo, caracterizando essa temperatura como crítica, por exemplo, mudanças observadas por alterações na resposta de EIS, passando de uma constante de tempo para duas, o que foi atribuída à competição entre o processo de formação e o de dissolução do filme passivo nessa temperatura, acompanhado de uma mudança na composição do filme. Em temperaturas mais baixas a composição do filme passivo era de fosfato de Fe e/ou fosfato de Cr e em temperaturas mais elevadas era composto por polifosfato poroso (BENSALAH *et al.*, 2014). No trabalho de Gray *et al.* (2006), os autores definiram a temperatura crítica como sendo 50 °C para a liga austenítica C22 Ni-Cr-Mo e nas soluções de H_2SO_4 , HCl e HNO_3 propuseram três possíveis causas para a mudança no filme passivo a 50 °C: 1) promoção da dissolução do Cr oxidado, 2) conversão de fase dentro da camada de óxido e 3) uma nova via cineticamente favorecida na dissolução do filme (GRAY *et al.*, 2006). Nos trabalhos de Sun, Wu e Han (2009) e Huang, Wu e Han (2010), os autores concluíram que a temperatura modificava a composição do filme passivo, degradando as propriedades anticorrosivas (HUANG; WU; HAN, 2010; SUN; WU; HAN, 2009). Assim como no trabalho de Cui *et al.* (2017), o aumento da temperatura causou mudanças microestruturais passando de uma estrutura mais compacta para uma mais porosa (temperatura crítica entre 40 e 60 °C). As causas seriam o processo de formação e dissolução de hidróxido de Fe na camada mais externa do filme passivo e mudanças na composição do filme com um aumento da concentração de Cr (CUI *et al.*, 2017b). Já no trabalho de Ge *et al.* (2021) verificaram que compostos e hidróxidos contendo Fe(II) são enriquecidos na superfície do filme com o aumento da temperatura, Cr oxidado é sempre o constituinte dominante do filme e em 80 °C há um aumento apreciável no percentual de Cr. O Mo oxidado está mais próximo da camada externa do filme a 20 °C, produzindo uma estrutura de três camadas em comparação à estrutura de bicamada a 80 °C (GE *et al.*, 2021).

As figuras 3.40B-3.42B apresentam log do módulo da impedância vs. log frequência ($\log|Z|$ vs. $\log f$) e se verifica que em todas as temperaturas os valores de impedância em baixas frequências são bem próximos, indicando que a liga UNS S32750 possui boa resistência à corrosão em soluções neutras de NaCl mesmo em temperaturas mais elevadas, inclusive nas regiões de solda.

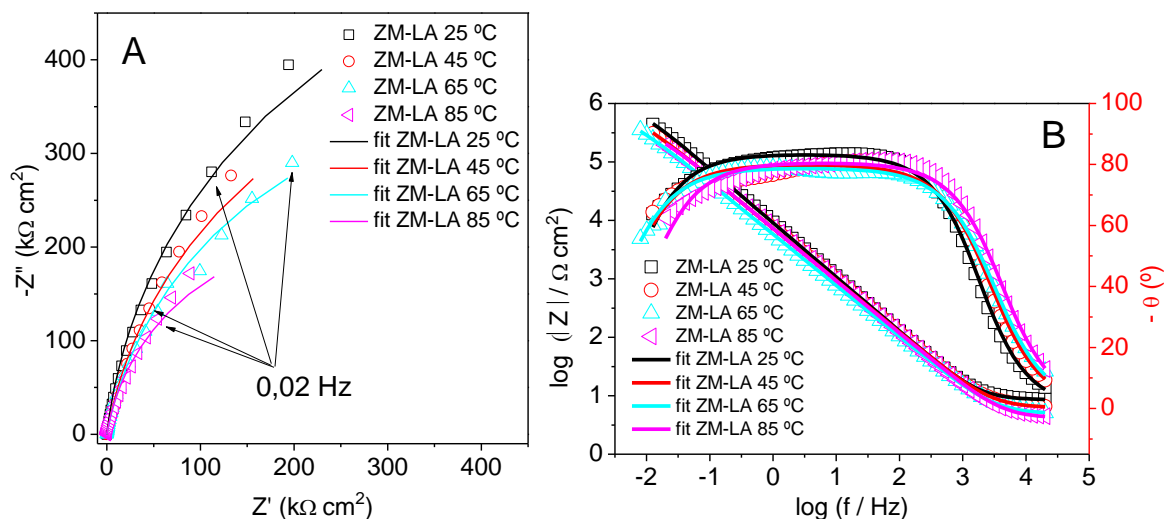
Analisando os gráficos de Bode ângulo de fase ($-\theta$) observa-se que o ângulo de fase fica em torno de -80° para amplo intervalo de frequências e para todas as amostras e temperaturas estudadas. Esse comportamento capacitivo indica a formação de um filme passivo na superfície das amostras (FERNÁNDEZ-DOMENE *et al.*, 2013).

Figura 3.40 - Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') em A), e em B) Bode ($\log|Z|$ vs. $\log f$) e $-\theta$ vs. $\log f$), para a amostra MB com seus respectivos ajustes nas diferentes temperaturas em solução 1 mol L^{-1} NaCl.



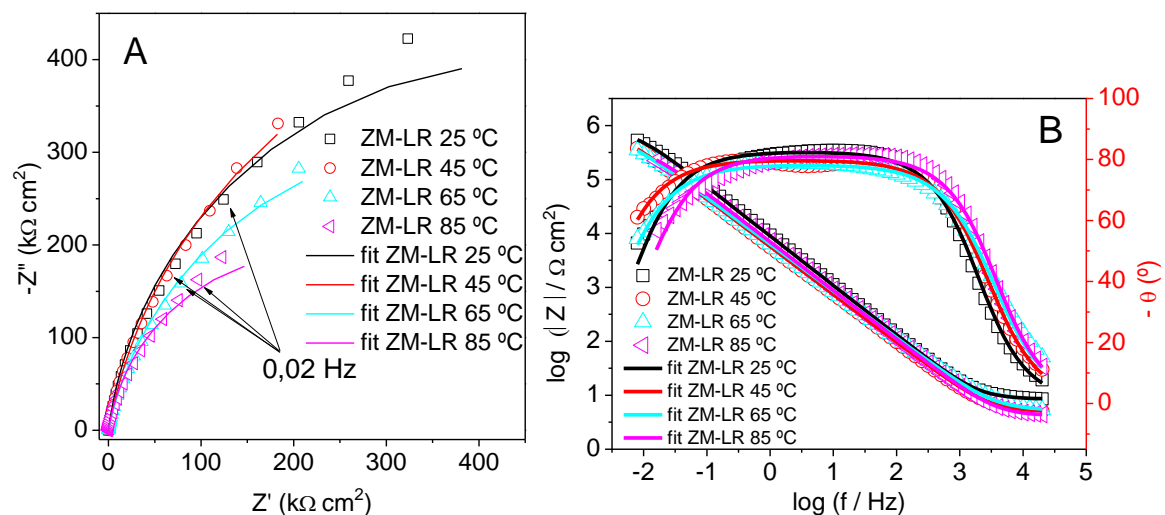
Fonte: Autor.

Figura 3.41 - Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') em A), e em B) Bode ($\log|Z|$ vs. $\log f$ e $-\theta$ vs. $\log f$), para a amostra ZM-LA com seus respectivos ajustes nas diferentes temperaturas em solução 1 mol L⁻¹ NaCl.



Fonte: Autor.

Figura 3.42 - Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') em A), e em B) Bode ($\log|Z|$ vs. $\log f$ e $-\theta$ vs. $\log f$), para a amostra ZM-LR com seus respectivos ajustes nas diferentes temperaturas em solução 1 mol L⁻¹ NaCl.

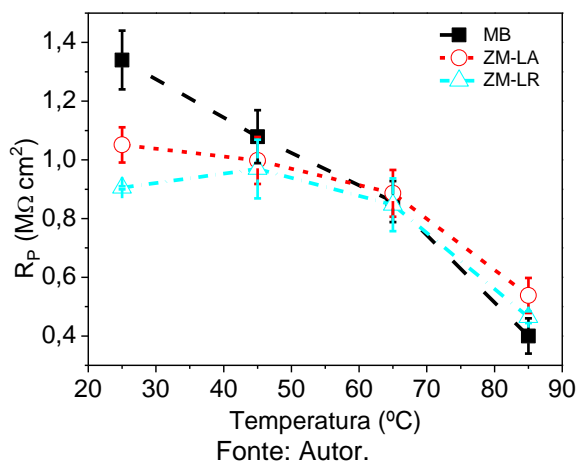


Fonte: Autor.

Os métodos para o ajuste dos diagramas de EIS em EEC foram os mesmos utilizados na seção anterior. O melhor ajuste foi obtido com o EEC mostrado na figura 3.25A para todos os sistemas estudados, não apresentando uma temperatura crítica como citado anteriormente por diversos trabalhos. Os dados obtidos do ajuste estão na tabela C3 (Apêndice C).

Na figura 3.43 tem-se os resultados quantitativos de R_p que para esse EEC mais simples é igual a R_{TC} . Assim, na temperatura de 25 °C o MB apresenta a maior resistência à corrosão seguida do ZM-LA, e essa ordem se mantém em 45 °C. Neste ponto é interessante notar que a ZM-LR apresenta uma melhora com a temperatura entre 25 e 45 °C. Em 65 °C há uma semelhança entre as regiões, os efeitos competitivos de densidade de contornos de grãos, que vinha dominando entre MB e ZM-LA, e menores caminhos de difusão têm seus efeitos praticamente igualados, e em 85 °C há uma inversão, ZM-LA apresenta a maior resistência à corrosão seguido da ZM-LR.

Figura 3.43 - Valores de R_p e seus respectivos desvios nas diferentes temperaturas para as amostras estudadas 1 mol L⁻¹ NaCl.



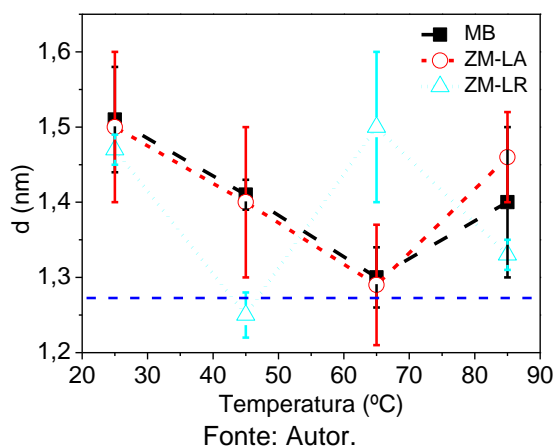
Partindo dos dados obtidos pelo ajuste do EEC foram calculadas as espessuras de três diferentes maneiras seguindo o modelo proposto por Brug *et al.* (1984), Hsu e Mansfeld (2001) e lei de potenciais (P-L). As principais diferenças entre os modelos foram discutidas na seção anterior (BRUG *et al.*, 1984; HIRSHORN *et al.*, 2010a; 2010b; HSU; MANSFELD, 2001; ORAZEM *et al.*, 2013; ORAZEM; TRIBOLLET; VIVIER, 2018). Os dados obtidos podem ser conferidos na tabela C4 (Apêndice C).

O modelo P-L que obteve os melhores resultados na seção anterior, aqui forneceram valores elevados de espessura (>3,5 nm), até mesmo para as amostras estudadas a 25 °C, em desacordo com os dados anteriormente obtidos e dados da literatura. O modelo proposto pelo Hsu e Mansfeld (2001) forneceu valores de espessura da ordem de 0,6 nm, que são valores abaixo do esperado para essa liga

nas condições utilizadas (BERA; RANGARAJAN; NARASIMHAN, 2000; HIRSHORN *et al.*, 2010b; LIU; WU, 2007; OLEFJORD; BROX; JELVESTAM, 1985). O modelo de Brug *et al.* (1984) é o que mais se aproxima dos resultados esperados de 1 a 4 nm, e concorda razoavelmente com os dados obtidos para célula eletroquímica convencional.

A figura 3.44 mostra a variação da espessura calculada do filme passivo para as amostras com a variação da temperatura. Pode-se observar que a 25 °C o MB apresenta maior espessura e a menor espessura foi obtida para a ZM-LR. Em 45 °C se tem uma diminuição da espessura para as três amostras, indicando que os processos de formação e dissolução do filme mais acelerados geraram um filme menos espesso ou houve uma maior penetração de cloreto com a temperatura, que impede seu crescimento devido à formação de compostos mais solúveis. Esse comportamento também foi descrito em temperaturas acima de 60 °C para a liga Sanicro 28 em solução de ácido fosfórico (BENSALAH *et al.*, 2015).

Figura 3.44 - Valores de espessura (d) em nm e seus respectivos desvios nas diferentes temperaturas para as regiões estudadas 1 mol L⁻¹ NaCl.



Acima de 45 °C tem-se dois diferentes comportamentos, o MB e ZM-LA apresentam uma diminuição até 65 °C. Neste ponto vale destacar que apesar de uma superioridade na espessura do filme formado comparado ao MB, se observa uma proximidade com os valores obtidos para ZM-LA. Em 85 °C se tem um aumento da espessura, resultando maior para ZM-LA. Para a ZM-LR o aumento ocorre em 65 °C e tem uma nova diminuição em 85 °C, que pode indicar uma maior proximidade da temperatura crítica.

Os resultados até o presente mostram que apesar da pouca diferença entre as composições das principais fases e a não observação de fases deletérias e precipitados, a formação do filme passivo difere significativamente com o aumento da temperatura.

O aumento de espessura com o aumento da temperatura também é descrito na literatura, nos trabalhos de BenSalah *et al.* (2014; 2015) e Zhang e Shoemith (2013), porém nesses trabalhos o aumento da espessura foi observado desde o início do aumento da temperatura acima de 25 °C (BENSALAH *et al.*, 2014; 2015; ZHANG; SHOESMITH, 2013). A explicação foi que ao atingir uma espessura mínima, entre 1,25 e 1,30 nm, assim como observado na figura 3.44, a competição entre dissolução e formação do filme se altera, gerando um filme com mais defeitos, porém mais espesso.

Comparando a espessura com os resultados de R_P se verifica que a espessura do filme diminui para o MB e ZM-LA, porém, em 85 °C a espessura aumenta enquanto R_P diminui consideravelmente. Isso indica um filme com mais defeitos que possibilita a migração de ânions agressivos como o cloreto do meio para o interior do filme podendo alcançar a interface metal/filme. Para ZM-LR fica igualmente claro a formação de um filme passivo com mais defeitos na superfície, quando comparadas espessura do filme passivo e valores de R_P .

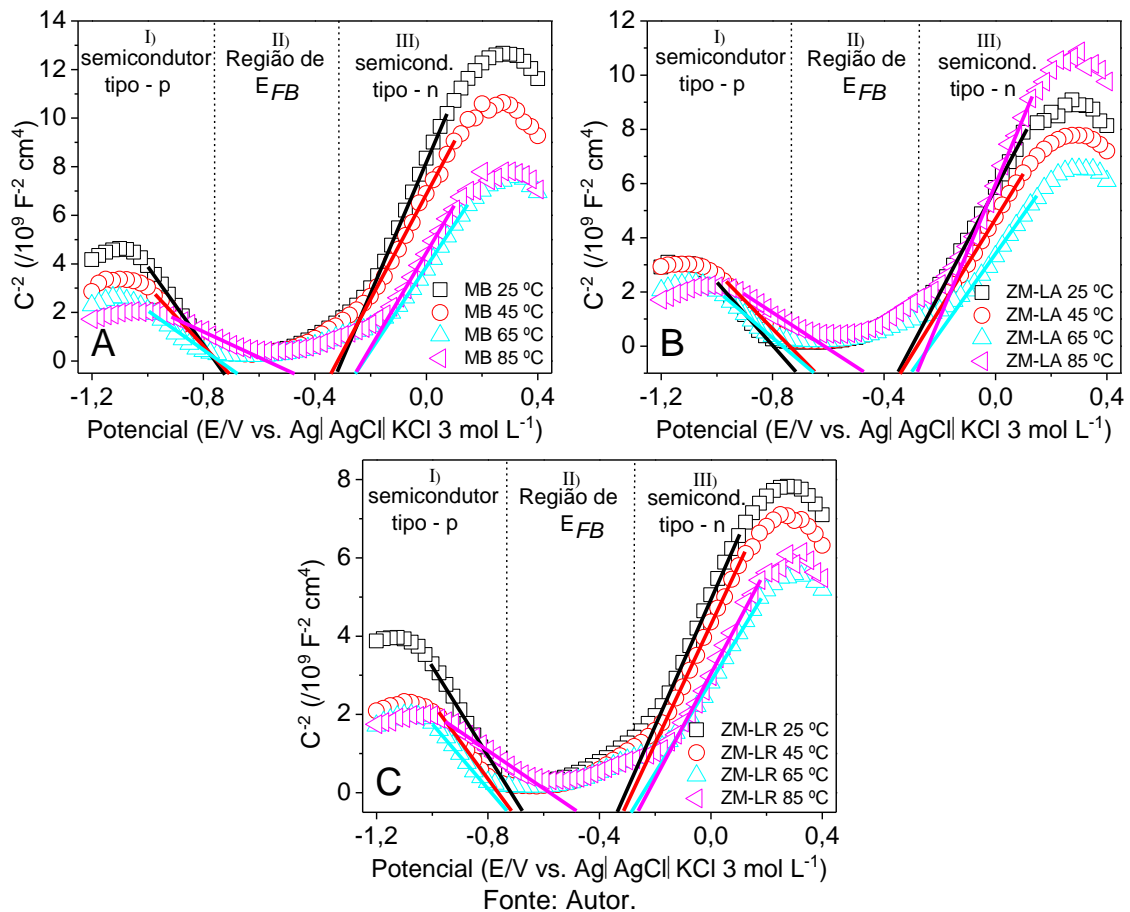
5.2.2.4 Resultados de Mott-Schottky

A figura 3.45 contém os resultados de Mott-Schottky para as amostras nas diferentes soluções estudadas, e identifica três regiões: I) a região de semicondutor tipo p, caracterizada pelo coeficiente angular negativo em potenciais abaixo do E_{FB} ; II) a região de banda plana onde se encontra o E_{FB} ; e III) a região de semicondutor tipo n, caracterizada pelo coeficiente angular positivo em potenciais acima do E_{FB} . A figura 3.45 indica uma resposta de heterojunção p-n, característica desse tipo de material devido à presença de uma camada dupla: uma camada interna composta de óxidos de Cr(III), Mo(IV), Ni(II) e espinélios de Cr(III) com Fe(II) e Fe(III) e Ni substituindo posições de Fe e Cr, com vacâncias de cátions como espécies dopantes (tipo p) e uma camada externa de oxi/hidróxido de Fe(III), óxido de Mo(VI) e hidróxido de Cr(III), vacâncias de oxigênio e/ou cátions intersticiais como espécie

dopante (tipo n) (BENSALAH *et al.*, 2014; FERNÁNDEZ-DOMENE *et al.*, 2013; HAKIKI *et al.*, 1995).

Pode-se verificar que a temperatura influencia a região de banda plana e o E_{FB} , principalmente, na temperatura de 85 °C. Isto é mais bem verificado na região de semiconductor tipo p, ou seja, a parte, provavelmente, mais modificada com a temperatura é a parte interna do filme passivo. Isto está associado a uma maior taxa de difusão de defeitos da interface solução/óxido para interface óxido/metal (BENSALAH *et al.*, 2014; CUI *et al.*, 2017b; GE *et al.*, 2021).

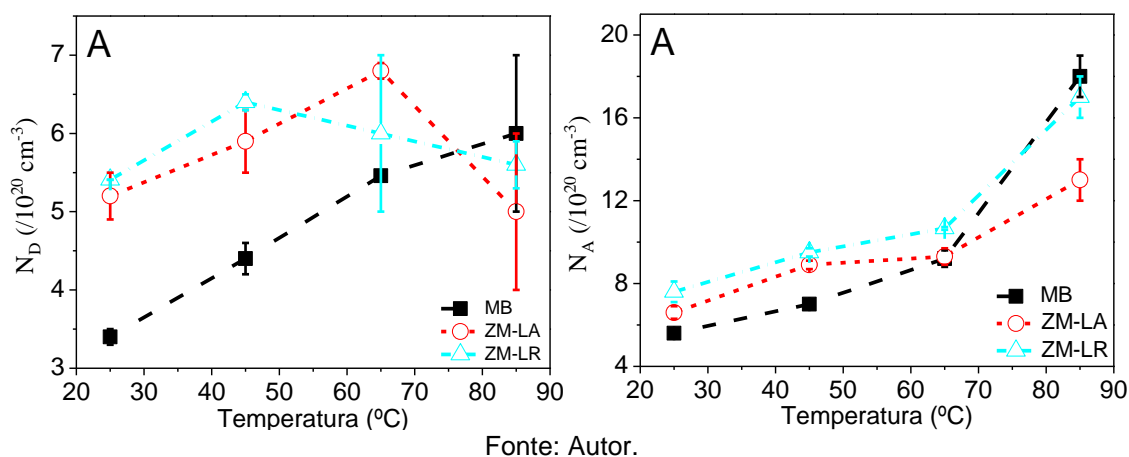
Figura 3.45 - Resultados do método de Mott-Schottky para MB (A), ZM-LA (B) e ZM-LR (C) em solução 1 mol L⁻¹ NaCl nas diferentes temperaturas nas regiões: I) semiconductor tipo p; II) Região de E_{FB} ; III) semiconductor tipo n.



A figura 3.46 apresenta os dados de N_D (figura 3.46A) e N_A (figura 3.46B) obtidos a partir das equações 10 e 11 respectivamente. Os dados também se encontram na tabela C5 (Apêndice C). A figura 3.46A e 3.46B indica um menor N_D e N_A em 25 °C, o que pode ser atribuído a um filme com menos defeitos, concordando

com os demais resultados. Este comportamento se mantém até 65 °C, quando se aproxima do comportamento das outras amostras, como para R_p . Em 85 °C se tem a inversão dos comportamentos, sendo o ZM-LR que se aproxima do MB.

Figura 3.46 - Valores de N_D em A) e de N_A em B) e seus respectivos desvios nas diferentes temperaturas para as regiões estudadas em 1 mol L⁻¹ NaCl.



Analisando os N_D e N_A para todas as amostras fica claro que N_A e N_D do MB seguem o esperado com o aumento da temperatura, porém, N_D das regiões de solda apresenta um decréscimo, resposta também observada no trabalho de Salah *et al.* (2014) em 80 °C, no entanto não foi discutido. No trabalho de Ge *et al.* (2021) foi determinado que embora o percentual Mo(IV) era maior em relação ao Mo(VI), com o aumento da temperatura o percentual de Mo(VI) aumenta, e se concentra na camada externa, podendo ser esse o motivo para o resultado inesperado (GE *et al.*, 2021; PARDO *et al.*, 2000a; 2000b).

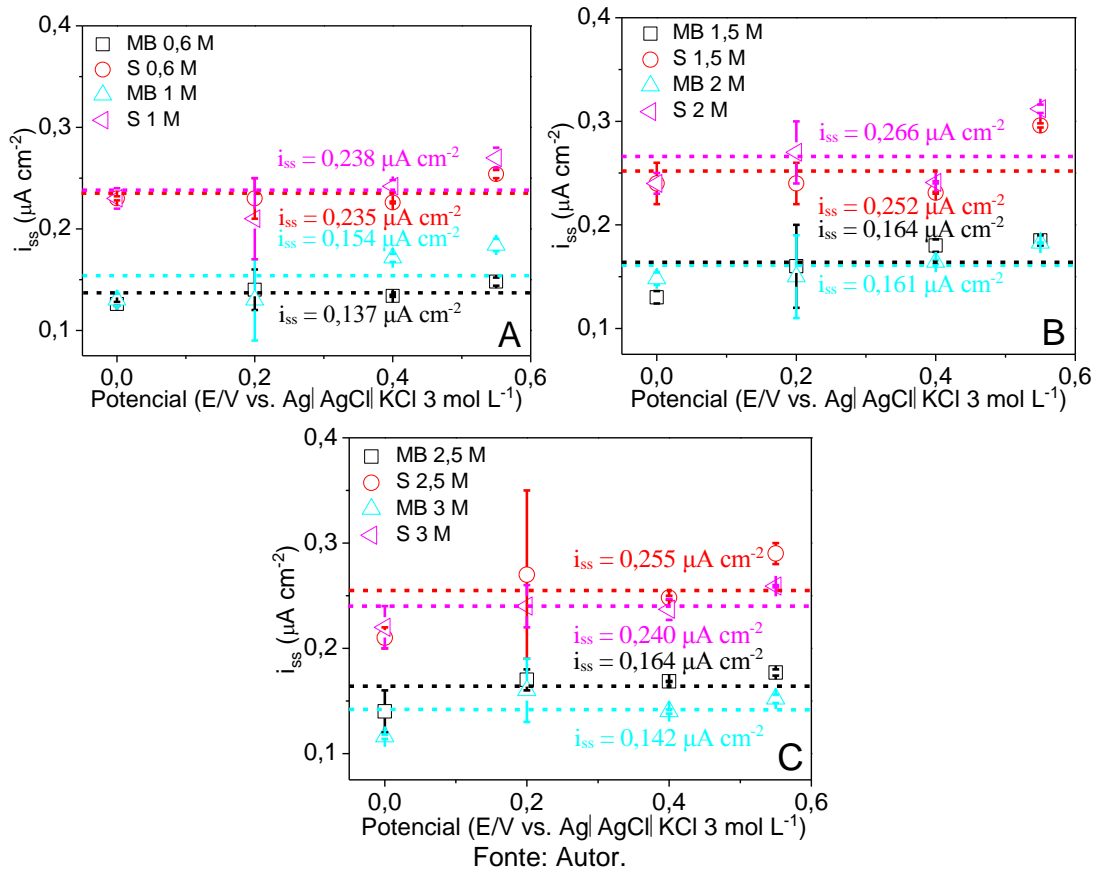
5.2.3 Estudo com célula convencional em diferentes potenciais aplicado em temperatura ambiente

5.2.3.1 Resultados de cronoamperometria

No intervalo de 0 até 800 mV independentemente do potencial aplicado, a densidade de corrente das amostras MB e S diminui exponencialmente com o tempo conforme o filme cresce e, eventualmente, atinge um valor de estado quase estacionário (i_{ss}) abaixo de 1,2 $\mu\text{A cm}^{-2}$ depois de 1 h da formação do filme.

Os dados de i_{ss} da figura 3.47 estão na tabela D1 (Apêndice D) e conforme se verifica na figura 3.47 são apresentadas as linhas de tendência (obtidas através da média dos quatro potenciais dentro da região passiva), para as amostras MB e S nas diferentes concentrações de cloreto no intervalo passivo (potenciais entre 0 até 550 mV). Assim como observado na figura 3.6, o comportamento apresentado em todos os casos nesse trecho foi pouco variável, confirmando que os potenciais escolhidos para crescimento de filme passivo na região passiva estão corretos (CUI *et al.*, 2019).

Figura 3.47 - Valores de i_{ss} e seus respectivos desvios nos potenciais entre 0 e 550 mV, nas concentrações: A) 0,6 e 1 mol L⁻¹ NaCl; B) 1,5 e 2 mol L⁻¹ NaCl; e C) 2,5 e 3 mol L⁻¹ NaCl.



Este comportamento de pouca variação de i_{ss} com o aumento do potencial aplicado, segundo os trabalhos de Wang *et al.* (2020) que estudaram a liga UNS S32750 em água do mar artificial, e Macdonald (1992), é típico de um filme semiconductor de tipo n, e que o aumento de potencial é acomodado com aumento da espessura do filme passivo (MACDONALD, 1992; WANG *et al.*, 2020).

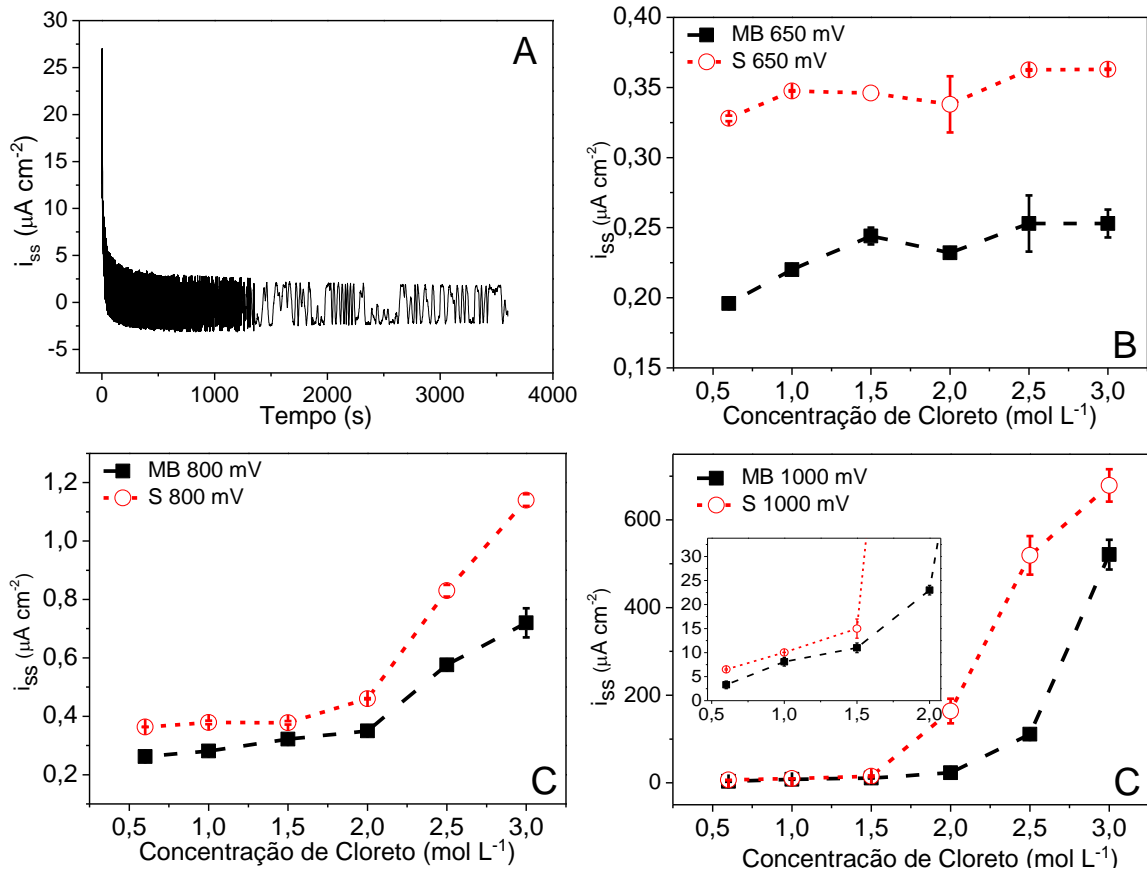
Observando a tendência das amostras nas diferentes concentrações de cloreto se verifica similaridade ao já encontrado para os experimentos de 24 h de imersão, em que tem-se, independentemente da solução, a superioridade do MB em relação à resistência à corrosão. Com o aumento da concentração de cloreto tem-se inicialmente, para ambas as amostras, uma diminuição da resistência à corrosão evidenciada pelo aumento de i_{ss} . Para o MB passa de $0,137 \mu\text{A cm}^{-2}$ em $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl, chegando em $0,164 \mu\text{A cm}^{-2}$ em $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl. Para a S no intervalo de $0,6$ até 2 mol L^{-1} NaCl a i_{ss} varia de $0,235$ para $0,266 \mu\text{A cm}^{-2}$. Com o contínuo aumento da concentração de cloreto em solução tem-se a inversão, em que a diminuição do i_{ss} atinge em 3 mol L^{-1} NaCl, valores de $0,142$ e $0,240 \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente, para MB e S.

Na figura 3.48A é apresentado o comportamento de todas as soluções para ambas as amostras em -200 mV . Apesar da diminuição inicial da densidade de corrente assim como para potenciais maiores, não se observa estabilidade com o período de 1 h de crescimento do filme. Esta oscilação ocorreu devido à proximidade do potencial aplicado com o potencial de corrosão do material.

A figura 3.48B e C apresenta o comportamento de i_{ss} dentro da primeira região transpassiva que como no trabalho de Fernández-Domene *et al.* (2013) fica evidente o aumento de i_{ss} com o aumento do potencial aplicado. Em 650 mV para todas as soluções os valores de i_{ss} são, para o MB superiores a $0,2 \mu\text{A cm}^{-2}$ e para S superior $0,325 \mu\text{A cm}^{-2}$, indicando aqui a transição de comportamentos passivo para transpassivo (FERNÁNDEZ-DOMENE *et al.*, 2013).

É importante destacar que nessa região (650 até 800 mV) para nenhuma das amostras nas diferentes soluções observou-se a presença de corrosão localizada e nem dissolução significativa no filme passivo, confirmada pela ausência de coloração amarela da solução próxima ao eletrodo de trabalho e pela MO.

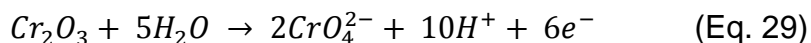
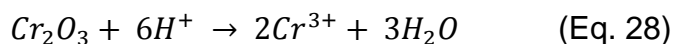
Figura 3.48 - Valores de i_{ss} e seus respectivos desvios nas diferentes concentrações de NaCl: A) exemplo de uma CA em -200 mV; B) em 650 mV; C) em 800 mV; e D) em 1000 mV, para ambas as amostras.



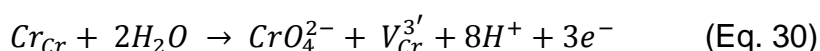
Segundo a teoria proposta do PDM, a densidade de corrente passiva em estado estacionário, i_{ss} , contém contribuição de três componentes correspondentes à geração e movimento de interstícios catiônicos, vacâncias catiônicas e vacâncias de oxigênio através do filme passivo (FERNÁNDEZ-DOMENE *et al.*, 2013, MACDONALD, 2008; 2011).

Deve-se notar que para aços inoxidáveis em que o Cr é o principal elemento de liga responsável pelo processo de passivação, as equações 28 e 29 correspondem, respectivamente, às regiões passiva e transpassiva. A equação 28 independe do potencial aplicado porque não apresenta mudanças no estado de oxidação das espécies envolvidas assim como verificado anteriormente, enquanto a equação 29 descreve a dissolução oxidativa do filme passivo. Esta reação descreve a perda completa da passividade, no presente trabalho seria mais bem localizado

em $E_{\text{transp.}}^{(2^{\circ})}$ (MACDONALD, 2008; OLSSON; HAMM; LANDOLT, 2000; OLSSON; VERGÉ; LANDOLT, 2004; VERGÉ; OLSSON; LANDOLT, 2004).



Antes de se atingir o estado de dissolução oxidativa, segundo o observado por alguns autores, o caráter semicondutor de filme passivo formado em ligas contendo Cr muda do tipo n para o tipo p. Isso ocorre devido à mudança da predominância de tipos de defeitos; nessa região são produzidas vacâncias de cátions pela ejeção oxidativa de cátions do filme passivo para interface camada externa/solução por meio da reação descrita pela equação 30. Se deve destacar que essa reação não gera a dissolução completa do filme passivo (MACDONALD, 2008; SUNSERI; PIAZZA; DIQUARTO, 1990; TSUCHIYA *et al.*, 2002).



A notação usada foi a proposta por Kröger-Vink em que Cr_{Cr} descreve as várias espécies do sistema, indicando um cátion Cr(III) em um local normal da subrede de cátions, e $\text{V}_{\text{Cr}}^{3'}$ representa a vacância catiônica da mesma posição da subrede catiônica.

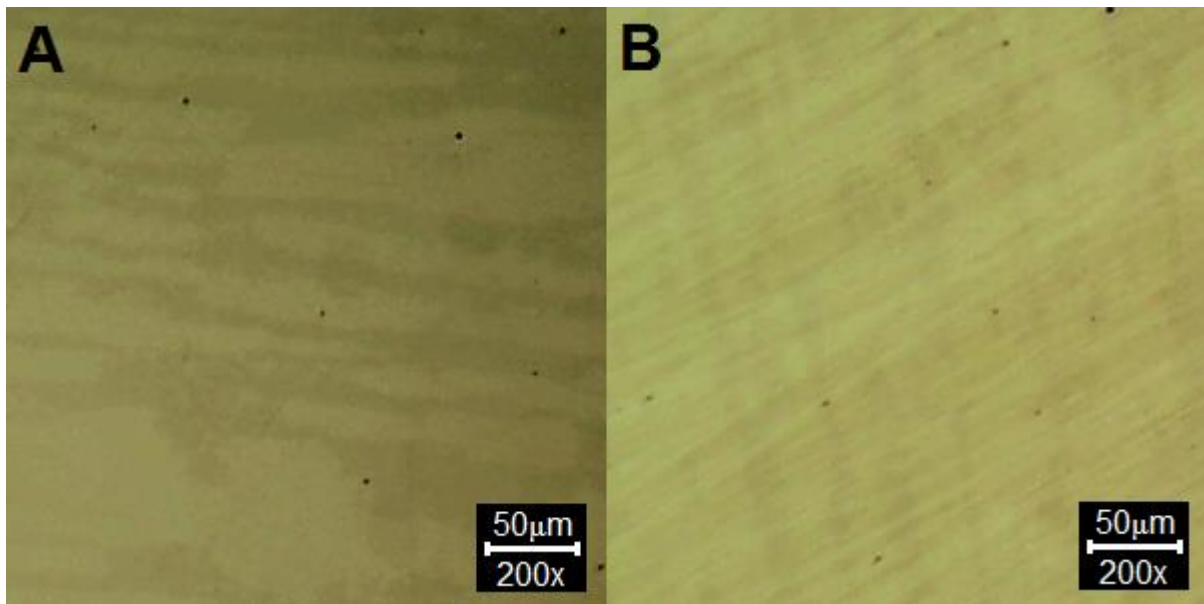
A reação de produção de vacâncias catiônicas (equação 30) também é influenciada pelo aumento do potencial aplicado dentro da região transpassiva, se tornando mais eficiente do que a reação de aniquilação delas. Este comportamento é verificado pelo aumento do i_{ss} com o potencial aplicado. No presente trabalho, isso pode ser verificado não somente dentro de um mesmo sistema de amostra e solução como já mencionado, mas também foi observado com o aumento da concentração de cloreto em solução. Isso indica que o aumento da concentração de cloreto em solução também pode influenciar nesse processo, ficando mais evidente em 800 mV e acima de 2 mol L⁻¹ NaCl (FERNÁNDEZ-DOMENE *et al.*, 2013).

No entanto, outra explicação também é possível para entendermos o aumento de i_{ss} com o aumento de cloreto recém discutida. A razão pode estar relacionada ao aumento da migração dos ânions através do filme por favorecer a geração de vacâncias de oxigênio, que são preferenciais para transporte de cloreto. Assim o

aumento destas vacâncias associado ao aumento do potencial aplicado gera processos de dissolução/formação mais acelerados, cominando em um filme passivo com mais defeitos (CARDOSO; AMARAL; MARTINI, 2008; SAADI *et al.*, 2016; SOLTIS, 2015).

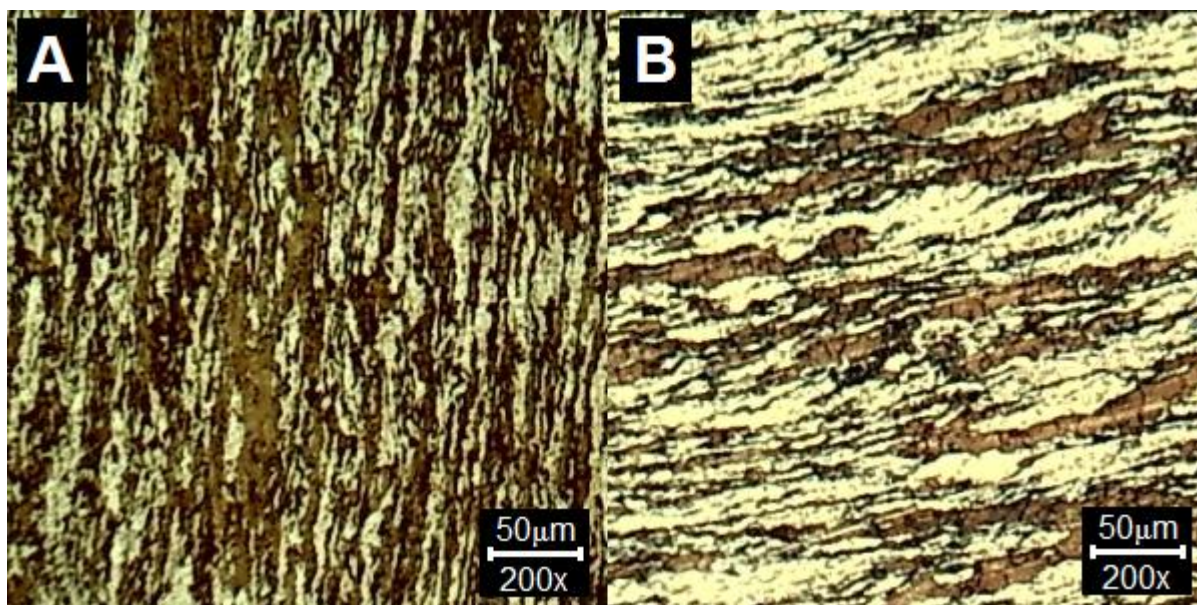
Na figura 3.48D se verifica que o mesmo ocorre quando aplicado o potencial 1000 mV, potencial dentro da segunda região transpassiva. Ao analisar a parte expandida da figura 3.48D se observam dois diferentes comportamentos de dissolução do filme passivo, com transição em diferentes concentrações de cloreto para as amostras. Amostra S tem sua transição acima de $1,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ enquanto para a amostra MB ocorre acima de $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$, indicando que a amostra S perde sua capacidade protetora. Isto também pôde ser verificado por MO da superfície após a aplicação do potencial (figuras 3.49 e 3.50).

Figura 3.49 - Imagens da superfície depois de ser aplicada 1000 mV por 1 h para MB, nas soluções: A) $0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ e B) $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$.



Fonte: Autor.

Figura 3.50 - Imagens da superfície depois de ser aplicada 1000 mV por 1 h para S, nas soluções de NaCl: A) 2 mol L⁻¹ NaCl e B) 3 mol L⁻¹ NaCl.



Fonte: Autor.

Nas figuras 3.49 e 3.50 não se verifica a formação de corrosão localizada e sim um comportamento transpassivo, assim como verificado até aqui. Observa-se também que para MB em 2 mol L⁻¹ NaCl (figura 3.49B) a superfície é pouco alterada pela aplicação do potencial, mas isso não é verificado para superfície da S (figura 3.50A) nas mesmas condições. Isto evidencia uma alta taxa de dissolução, levando o material a perder sua capacidade protetora. Isso leva a acreditar que não ocorre a ruptura da passividade para MB em 2 mol L⁻¹ NaCl. Langberg *et al.* (2019) em seu trabalho demonstram, em solução de NaCl 1 mol L⁻¹ NaCl, para a liga super duplex 25Cr-7Ni que ao aplicar 1000 mV mesmo com o aumento de *i*_{ss} o filme não era totalmente dissolvido e apesar de constatado a presença de cátions de Cr ao analisar a solução, o principal componente era cátions de Fe. A permanência de um filme passivo também foi verificada por análise de raio-X, e só foi confirmada a presença significativa de cátions de Ni, Mo e Cr entre os potenciais de 1200 e 1300 mV (LANGBERG *et al.*, 2019).

É importante destacar que essa transição entre comportamentos não fica clara pela CPC como pode ser conferido na figura 3.15, que seria esperado com o aumento da concentração de cloreto (LANGBERG *et al.*, 2019; SAADI *et al.*, 2016). Assim fica evidente a importância de se estudar em diferentes potenciais fixos para se obter a real compreensão dos processos de formação/modificação do filme

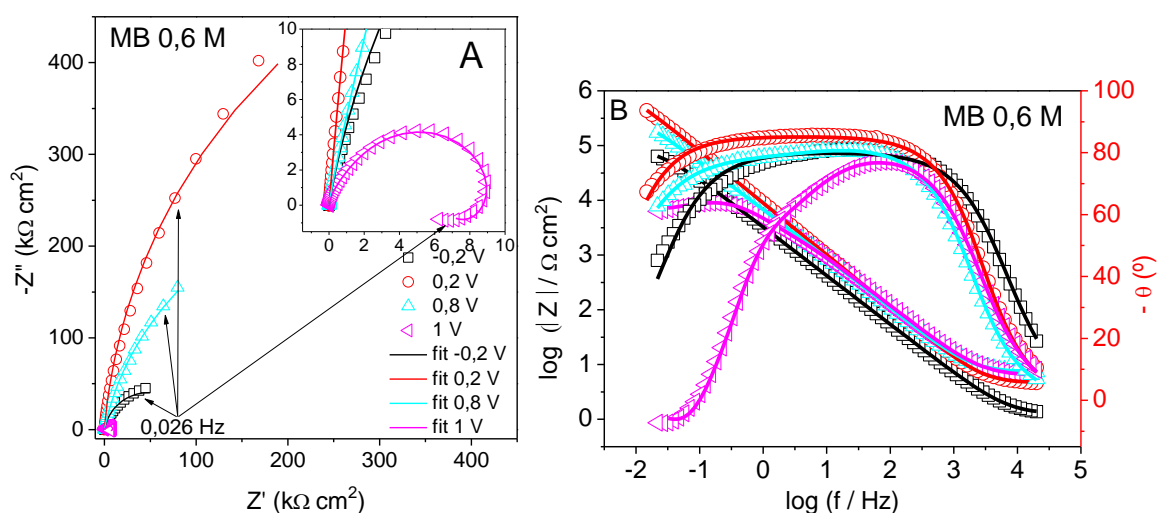
passivo, não descartando a importância de CPC para o estudo do processo de passivação e evolução da resistência à corrosão dos materiais.

5.2.3.2 Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de EIS foi aplicada aos eletrodos após polarização potencioestática nos potenciais -200, 0, 200, 400, 550, 650, 800 e 1000 mV durante 1 h, nas soluções 0,6, 1, 1,5, 2, 2,5 e 3 mol L⁻¹ NaCl em temperatura ambiente (25,0±2 °C) para as amostras MB e S. Os resultados mostrados foram selecionados por melhor exemplificarem cada uma das quatro regiões anódica, pré-passivação (-200 mV), passivação (200 mV), primeira região de transpassivação (800 mV) e segunda região de transpassivação (1000 mV) e em concentrações de cloreto que apresentasse mudanças de comportamento.

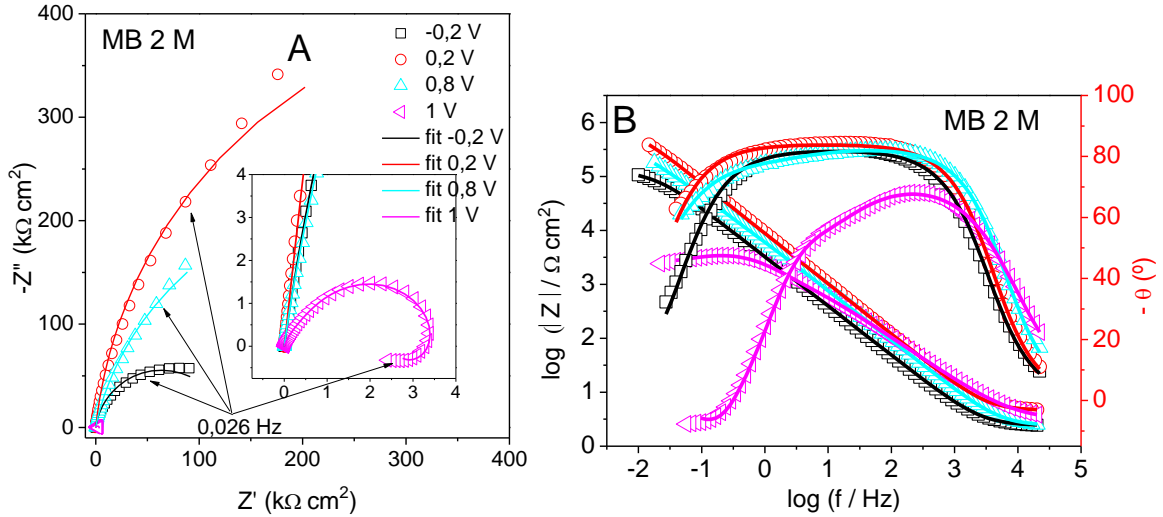
As figuras 3.51-3.54 apresentam os resultados para as amostras e soluções respectivamente MB 0,6 e 2 mol L⁻¹ NaCl e S 2 e 3 mol L⁻¹ NaCl. A parte A de cada figura representa o gráfico Nyquist, enquanto a parte B de cada figura mostra as representações Bode módulo de impedância (log|Z| vs. log f) e ângulo de fase (-θ vs. log f) experimentais com os ajustes obtidos com ECE.

Figura 3.51 - Diagramas de Nyquist (-Z'' vs. Z') em A), e em B) Bode (log|Z| vs. log f e -θ vs. log f) para a amostra MB com seus respectivos ajustes, na solução 0,6 mol L⁻¹ NaCl nos potenciais de -200, 200, 800 e 1000 (expandido).



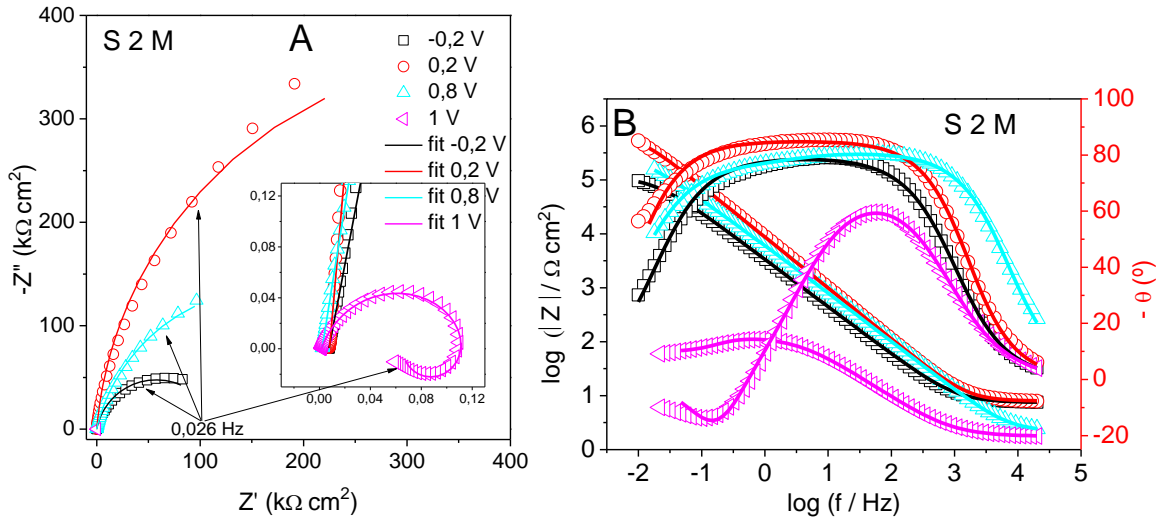
Fonte: Autor.

Figura 3.52 - Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') em A), e em B) Bode ($\log|Z|$ vs. $\log f$ e $-\theta$ vs. $\log f$) para a amostra MB com seus respectivos ajustes, na solução 2 mol L⁻¹ NaCl nos potenciais de -200, 200, 800 e 1000 (expandido).



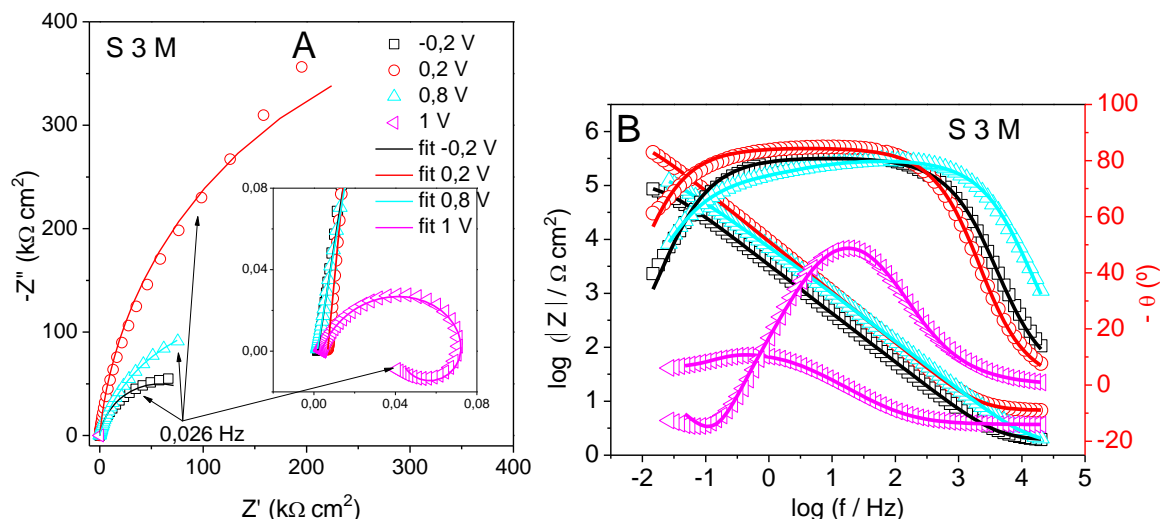
Fonte: Autor.

Figura 3.53 - Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') em A), e em B) Bode ($\log|Z|$ vs. $\log f$ e $-\theta$ vs. $\log f$), para a amostra S com seus respectivos ajustes, na solução 2 mol L⁻¹ NaCl nos potenciais de -200, 200, 800 e 1000 (expandido).



Fonte: Autor.

Figura 3.54 - Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') em A), e em B) Bode ($\log|Z|$ vs. $\log f$ e $-\theta$ vs. $\log f$), para a amostra S com seus respectivos ajustes, na solução 3 mol L⁻¹ NaCl nos potenciais de -200, 200, 800 e 1000 (expandido).



Fonte: Autor.

No gráfico de Nyquist se observa, para os potenciais -200, 200 e 800 mV em todas as quatro condições, um semicírculo incompleto para uma ampla faixa de frequências, indicado a formação de um filme passivo protetor na superfície do eletrodo de trabalho. A principal diferença entre estes é o tamanho de seu diâmetro. Se verifica que o menor é apresentado quando aplicado o potencial de -200 mV e o maior quando aplicado +200 mV. Isto era esperado porque o potencial -200 mV é muito próximo do potencial de corrosão dessas amostras.

Entre as quatro condições selecionadas se nota que o diâmetro do semicírculo em 800 mV diminui com o aumento da concentração de cloreto na solução e muda da amostra MB para S, o que confirma o observado para as CAs. Já na aplicação de 1000 mV se observa uma total mudança do comportamento da superfície, sendo possível notar nas regiões expandidas dos gráficos a grande diminuição do caráter capacitivo e resistivo da superfície do eletrodo de trabalho.

Outro caráter marcante observado na aplicação de 1000 mV é a presença de um arco indutivo, também encontrado nos trabalhos de Langberg *et al.* (2019) e no trabalho de Song (2005) ao estudar o aço inoxidável 304, ambos os estudos feitos em potenciais de transpassivação (FATTAH-ALHOSSEINI *et al.*, 2009; LANGBERG *et al.*, 2019; SONG, 2005). Esse comportamento em frequências intermediárias para baixas frequências é devido ao relaxamento da carga negativa da superfície formada

pelo acúmulo de vacâncias catiônicas na interface superfície/solução transpassiva. Um outro efeito que explica esse comportamento está relacionado com a variação do potencial (potencial de perturbação) em frequências menores, onde esta variação permite que a transição ativo/passiva ocorra mais e menos, conforme o potencial aumenta e diminui respectivamente, e esse conjunto de comportamentos resulta em um caráter indutivo (FATTAH-ALHOSSEINI *et al.*, 2009).

A parte B das figuras 3.51-3.54 apresenta do lado esquerdo log do módulo da impedância *versus* log frequência, e se verifica para todos os eletrodos entre -200 mV e +200 mV um aumento do caráter capacitivo. Com o contínuo aumento do potencial aplicado se tem a diminuição do caráter capacitivo e resistivo, indicando as mesmas mudanças descritas para os gráficos de Nyquist. Com aplicação de 1000 mV se verifica uma diminuição do log $|Z|$ de ~ 4 na figura 3.51 para < 2 na figura 3.54, ou seja, duas ordens de grandeza, concordando com o proposto anteriormente de uma transição de um filme passivo para uma superfície sem a presença de um filme passivo.

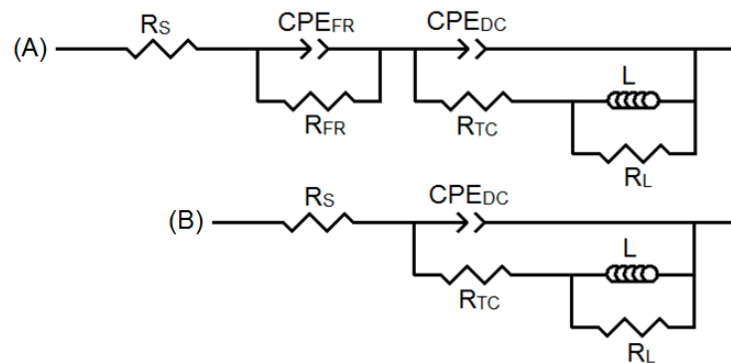
Analisando o lado direito referente ao ângulo de fase ($-\theta$) observa-se que para os três primeiros potenciais resulta um comportamento capacitivo para uma ampla faixa de frequência, o que concorda com uma formação de filme passivo. Apesar de um intervalo curto de frequência para a amostra MB em solução de $0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$, se verifica um $-\theta$ próximo a 80° que pode ser devido à presença de um filme passivo, ainda que seja menos protetor. Em $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ tem-se um máximo próximo a -70° indicando a perda progressiva da propriedade capacitiva que diminui ainda mais ao se aumentar a concentração de cloreto. Entre as figuras 3.52 e 3.53, que apresentam os resultados de $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ para as amostras MB e S, respectivamente, se verifica a mudança de três constantes de tempo para duas (em ambos os casos uma das constantes de tempo é referente à parte indutiva já destacada), sendo a mesma região de transição verificada nas CAs.

Antes de serem feitos os ajustes de EEC, aos dados de EIS também foram aplicadas as KKT e em seguida feito o ajuste de dados experimentais por EEC.

Para o ajuste dos dados em EEC foram empregados nas regiões pré-passiva e passiva o circuito A da figura 3.25, para a primeira região transpassiva o circuito C,

figura 3.26, e para 1000 mV, 2ª região transpassiva, foram utilizados dois novos circuitos presentes na figura 3.55. O circuito B foi proposto por Langberg *et al.* (2019) para descrever o comportamento indutivo observado em seu trabalho e o circuito A foi assim proposto para justificar a presença de uma constante de tempo a mais nas soluções mais brandas (LANGBERG *et al.*, 2019).

Figura 3.55 - Circuitos elétricos equivalentes propostos para a aplicação de 1000 mV em diferentes concentrações de cloreto.

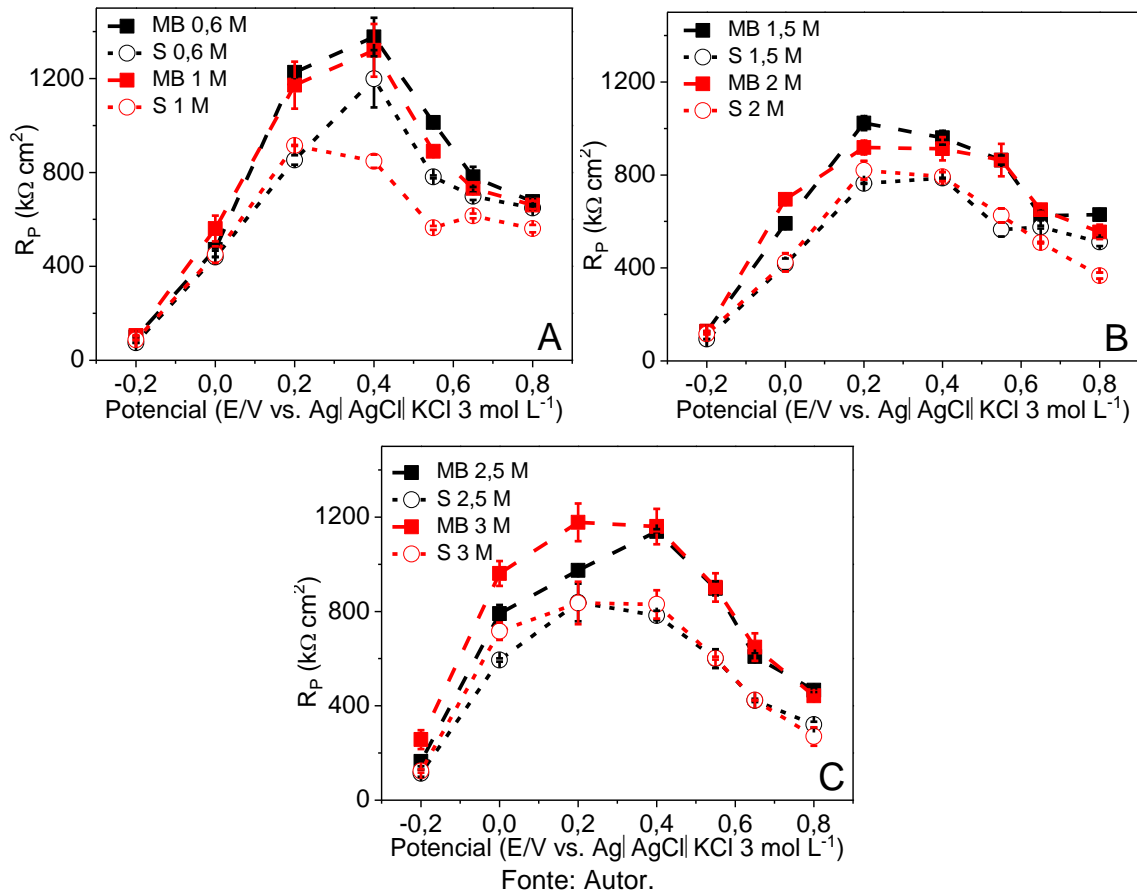


Fonte: Autor.

Em A os elementos do circuito CPE_{FR} e R_{FR} são referentes a um filme residual, L e R_L são respectivamente a indutância e a resistência da parte indutiva e os demais elementos já foram discutidos no decorrer do texto. Os dados obtidos dos ajustes de EEC estão nas tabelas D2 a D9 (Apêndice D).

Os dados de R_p estão na tabela D10 (Apêndice D) e são mostrados nas figuras 3.56 e 3.57. Deve ser destacado que em todas as condições foi verificado uma resistência à corrosão superior para MB em relação a S. Isso confirma os resultados anteriores de CA. Na figura 3.56 se verifica que com o aumento do potencial, inicialmente, tem-se um crescimento de R_p para todos os casos, indicando, como constatado em outros trabalhos da literatura, uma melhora ou espessamento do filme passivo, e após um determinado valor de potencial verifica-se uma diminuição de R_p , indicando mudanças na estrutura ou composição química do filme (CUI *et al.*, 2019; FERNÁNDEZ-DOMENE *et al.*, 2013; GE *et al.*, 2021).

Figura 3.56 - Valores de R_p e seus respectivos desvios nos potenciais entre -200 até 800 mV, nas soluções: A) 0,6 e 1 mol L⁻¹ NaCl, B) 1,5 e 2 mol L⁻¹ NaCl e C) 2,5; e 3 mol L⁻¹ NaCl.

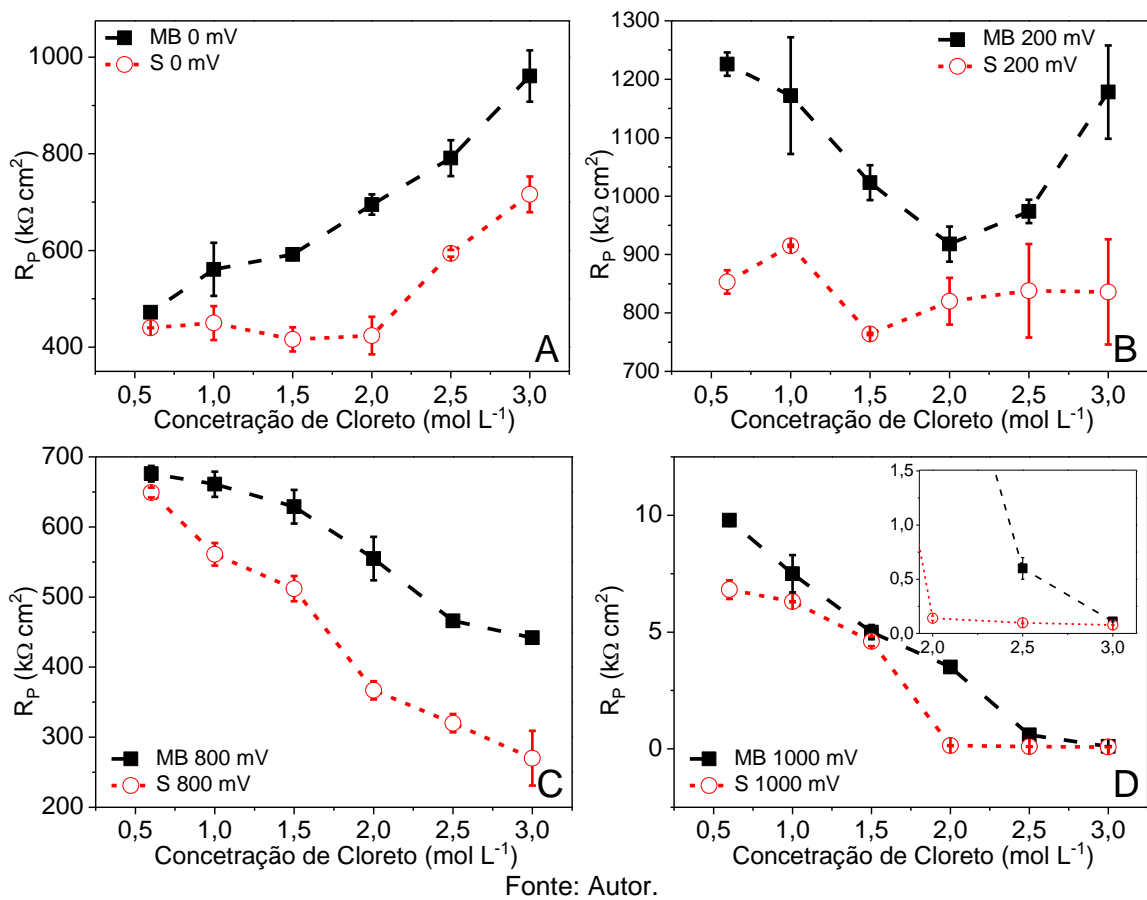


Verifica-se que quando aplicados os potenciais -200 e 0 mV os valores de R_p aumentam com o aumento da concentração de cloreto para ambas as amostras. Provavelmente porque o aumento de cloreto que aumenta a taxa de reações de formação e dissolução permitidas em um mesmo período, em que a geração de defeitos seja aniquilada possibilitando a formação de um filme passivo com maior caráter protetor.

Nesse ponto foi introduzido o fator tempo de aplicação do potencial, pois quando comparados os resultados obtidos com os resultados de imersão por 24 h, verifica-se que ao se aplicar o potencial de 0 mV (potencial que mais se aproxima do E_{ocp}), se identifica um comportamento diferente com relação à concentração de cloreto. Isto indica que a intensidade do campo elétrico dentro do filme não é

suficientemente grande para acelerar os processos de formação do filme, fazendo como que o tempo seja o fator determinante (GE *et al.*, 2021). Esse processo fica mais evidente com aplicação de +200 mV (figura 3.57B) e +400 mV, em que se pode verificar o mesmo comportamento para as diferentes concentrações de cloreto com o incremento do potencial observado para imersão por 24.

Figura 3.57 - Valores de R_p e seus respectivos desvios A) 0 mV; B) 200 mV; C) 800 mV; e D) em 1000 mV para diferentes concentrações de cloreto, para ambas as amostras.



Nos potenciais +200 mV e +400 mV também foram verificados os maiores valores de R_p . Ainda dentro da região passiva para 550 mV apresenta uma diminuição do R_p que indica uma transição de passivação para transpassivação, e a diminuição no geral se mantém com o aumento do potencial e da concentração de cloreto em solução (figura 3.57C), concordando com o discutido anteriormente.

Na figura 3.57D tem-se o comportamento de R_p em relação ao cloreto para aplicação de 1000 mV, em que fica claro a diminuição de R_p com o aumento do

cloreto, com uma diminuição mais acentuada para a S. O mesmo foi verificado em 2 mol L⁻¹ NaCl em que para o MB tem-se um R_p de 3,5±0,2 kΩ cm² e para S de 0,14±0,02 kΩ cm², uma variação de duas ordens de grandeza.

Foram calculadas as espessuras usando o modelo P-L devido os mesmos motivos descritos para 24 h de imersão. Os dados são apresentados nas tabelas D11 a D15 (Apêndice D). Na figura 3.58 mostra-se os dados referentes aos potenciais de -200 a +550 mV, pois acima deste potencial o EEC que melhor se ajustou não é adequado para esse método de cálculo.

Para o potencial de -200 mV verifica-se uma espessura superior em relação ao potencial de 0 mV, isso pode ter relação com a maior desordem do filme passivo, portanto, esses valores de espessura não foram empregados para os cálculos da taxa de formação do filme passivo (r). Com o aumento do potencial é verificado um aumento da espessura que ocorre para manter constante potencial interno do filme (E₀), assim como descrito na literatura para filmes semicondutores do tipo n (CUI *et al.*, 2019; FERNÁNDEZ-DOMENE *et al.*, 2013; GE *et al.*, 2021; TIAN *et al.*, 2021 WANG *et al.*, 2020).

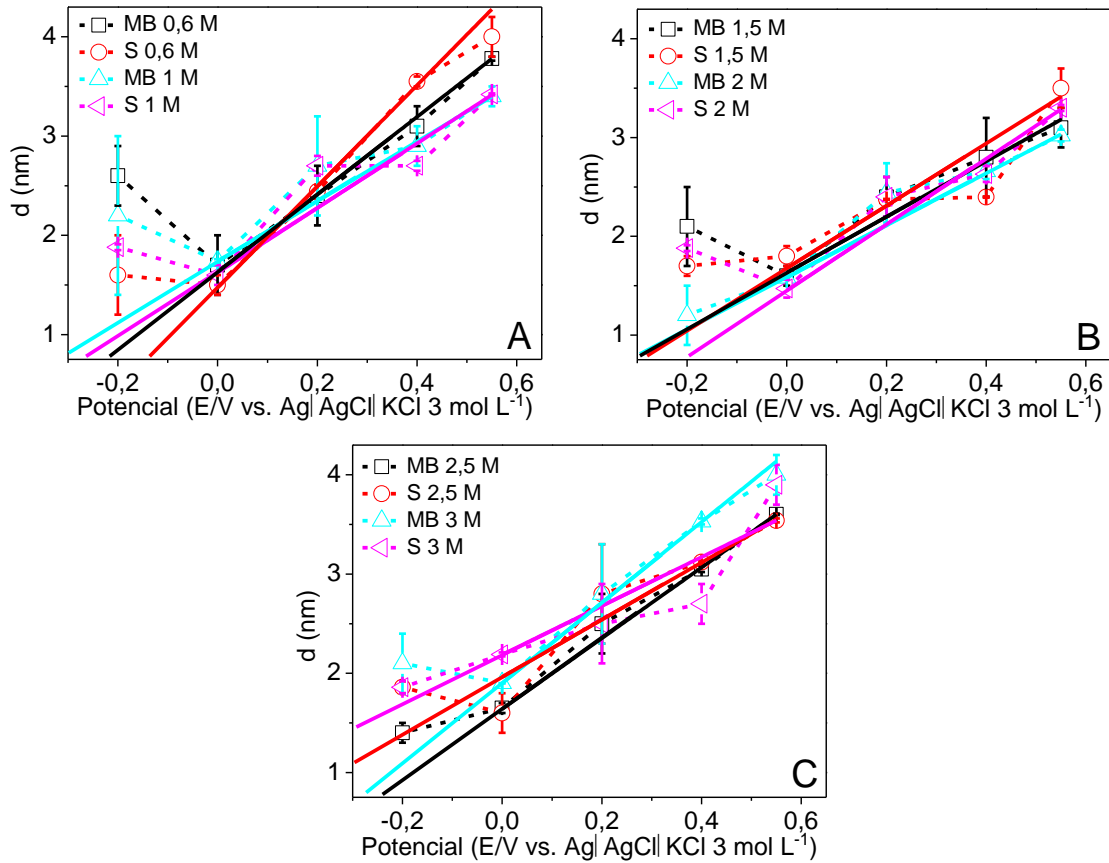
A relação de E₀ com a espessura segue a expressão abaixo (FERNÁNDEZ-DOMENE *et al.*, 2013):

$$d = rE_f + B = \frac{1-\alpha}{E_0} E_f + B \quad (\text{Eq. 31})$$

Em que B é uma constante, e α é uma constante específica do filme passivo.

Pela equação 31 é possível determinar o valor de r e os dados obtidos estão na tabela D16 (Apêndice D). Na figura 3.59 se verifica, inicialmente, que com o aumento da concentração de cloreto há uma diminuição de r, indicando que ocorre afinamento do filme porque é facilitado o processo de sua dissolução. A amostra S apresenta um valor de r superior entre 0,6 e 2 mol L⁻¹ NaCl, porém esse comportamento não é verificado para R_p, demonstrando que o filme formado é mais defeituoso (WANG *et al.*, 2020).

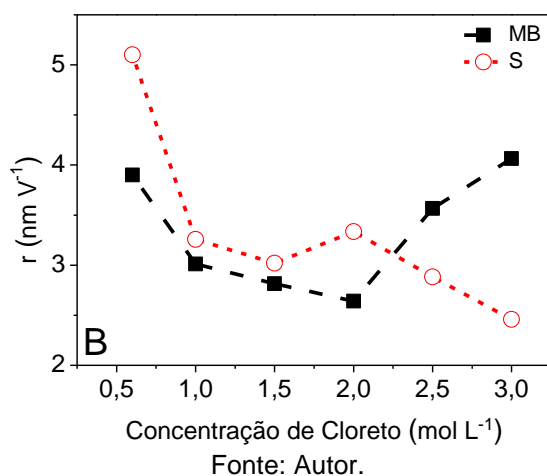
Figura 3.58 - Valores de d (nm) e seus respectivos desvios nos potenciais entre -200 até 550 mV, nas soluções: A) 0,6 e 1 mol L⁻¹ NaCl, B) 1,5 e 2 mol L⁻¹ NaCl e C) 2,5; e 3 mol L⁻¹ NaCl para ambas as amostras.



Fonte: Autor.

A partir de 2 mol L⁻¹ NaCl o r para o MB passa a ter um aumento, invertendo a superioridade de S, enquanto o comportamento para S diminui com o contínuo incremento de cloreto. Isto indica que o filme sobre o MB passa, possivelmente, tanto por uma alteração da composição quanto por um espessamento do filme, o que justifica os dados obtidos de R_p , pois verifica-se que apesar da diminuição da espessura do filme passivo formado em S, o R_p não diminui, enquanto para o MB tem-se tanto o aumento de R_p quanto de r .

Figura 3.59 - Valores de r (nm V^{-1}) obtidos do intervalo de 0 até 550 mV, nas diferentes concentrações de NaCl para ambas as amostras.

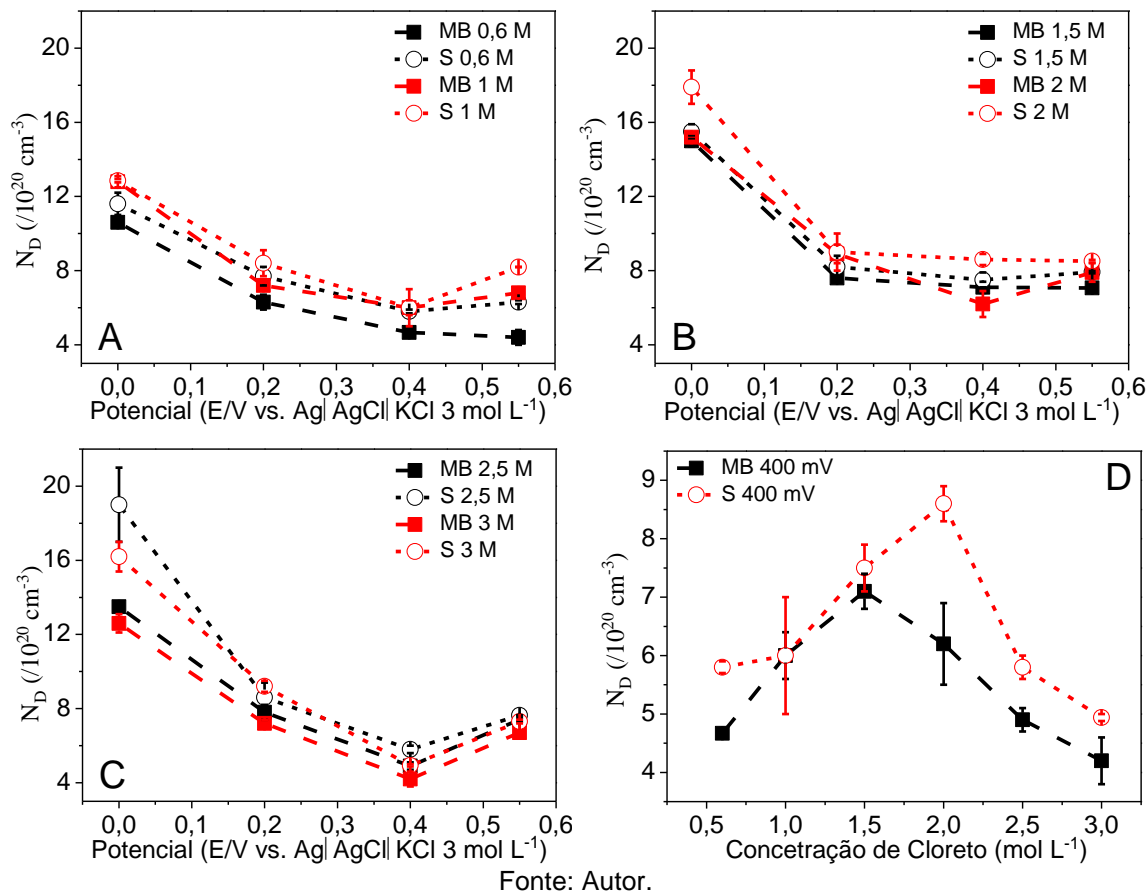


5.2.3.3 Resultados de Mott-Schottky

Para verificar e comparar como se comporta cada amostra dentro da região passiva foi aplicada a técnica de Mott-Shottky. De forma semelhante apresentou para todas as condições estudadas heterojunção p-n, os dados obtidos estão na tabela D17 (Apêndice D) e nas figuras 3.60 e 3.61 são apresentados, respectivamente, os dados de N_D e N_A .

Com o aumento do potencial tanto N_D quanto N_A diminuem, indicando melhora do filme passivo, uma evidência para explicações dadas anteriormente, concordando também com resultados da literatura dentro da região passiva. Nesta região ocorre diminuição das vacâncias de cátions (diminui N_A , figura 3.61) em aços inoxidáveis e ligas de Cr devido ao aumento de óxido de Cr(III) com o aumento do potencial. Este aumento de Cr(III) no filme passivo diminui as vacâncias de Cr(III), $V_{Cr}^{3'}$ e, conseqüentemente, coeficientes angulares negativos mais pronunciados foram obtidos na região de semicondutividade do tipo p, abaixo do E_{FB} (LLOYD *et al.*, 2004; OLEFJORD, 1999; PADHY *et al.*, 2011; WEGRELIUS; FALKENBERG; UEMURA *et al.*, 2009).

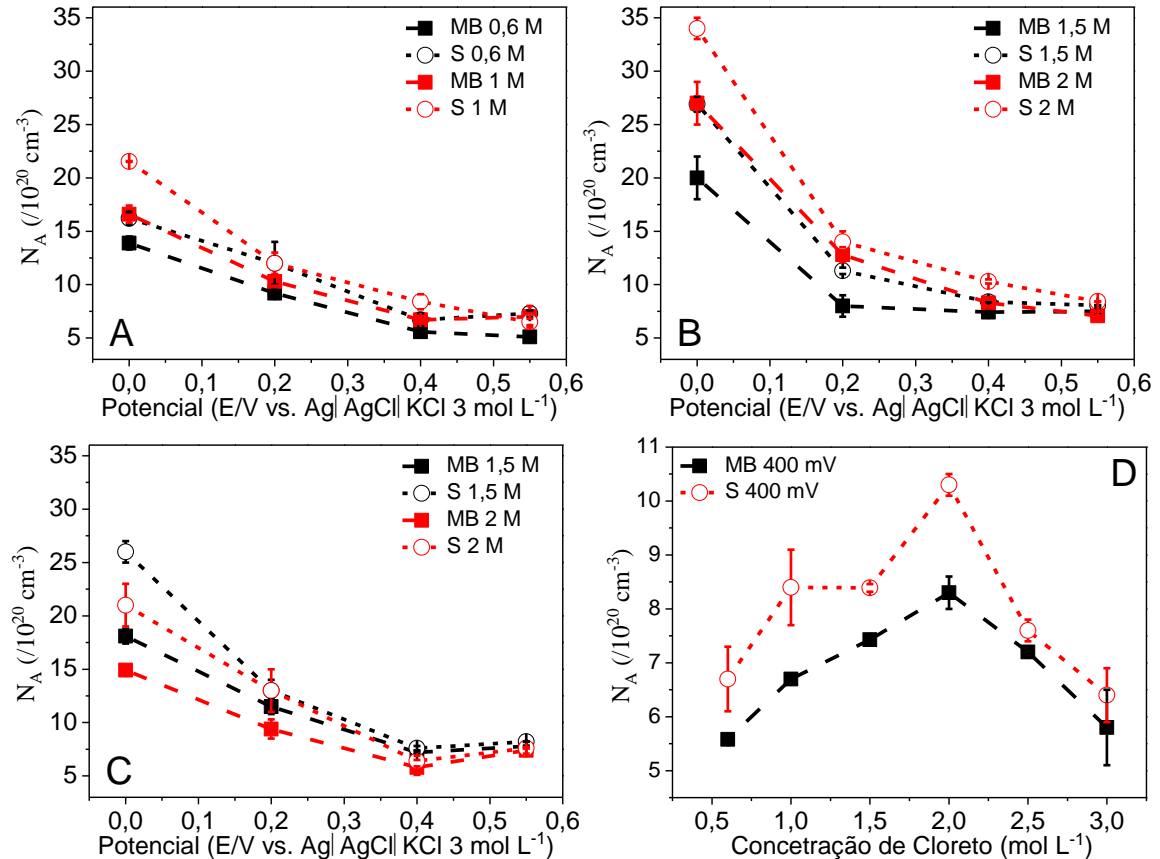
Figura 3.60 - Valores de N_D e seus respectivos desvios nos potenciais entre 0 até 550 mV, nas soluções: A) 0,6 e 1 mol L⁻¹ NaCl, B) 1,5 e 2 mol L⁻¹ NaCl e C) 2,5 e 3 mol L⁻¹ NaCl para ambas as amostras.



A diminuição de N_D se relaciona, segundo Cui *et al.* (2019), com mudanças de composição e estrutura do filme passivo. Esta explicação concorda com o observado por Jiang, Dai e Middleton (2011), que com o aumento do potencial dentro da região passiva pode ocorrer geração de um efeito de recozimento no filme passivo (CUI *et al.*, 2019; JIANG; DAI; MIDDLETON, 2011).

Os dados obtidos para ambos os tipos de portadores apontam até 400 mV (figura 3.60 e 3.61 D) o mesmo comportamento observado para imersão por 24 h com a concentração de cloreto, confirmando os dados de EIS. Essa situação é alterada em 550 mV, principalmente, para concentrações de cloreto maiores de 2 mol L⁻¹ NaCl, possivelmente, devido à elevada concentração de cloreto capaz de acelerar o processo de transpassivação.

Figura 3.61 - Valores de N_A e seus respectivos desvios nos potenciais entre 0 até 550 mV, nas soluções: A) 0,6 e 1 mol L⁻¹ NaCl, B) 1,5 e 2 mol L⁻¹ NaCl e C) 2,5 e 3 mol L⁻¹ NaCl para ambas as amostras.



Fonte: Autor.

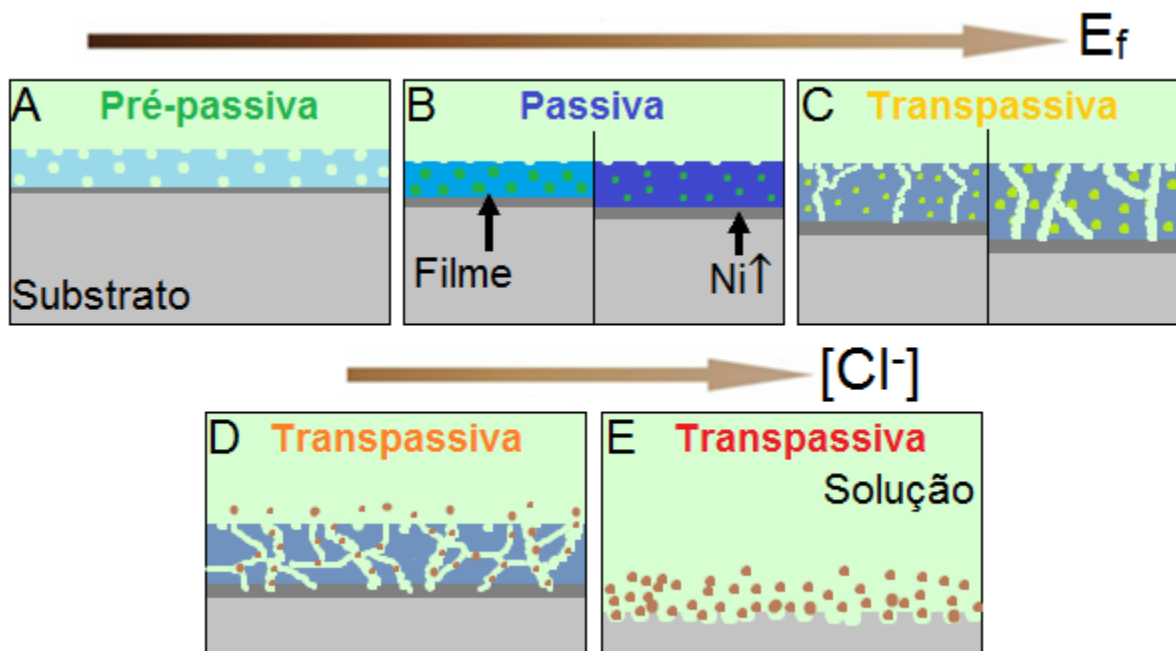
A interpretação dos dados foi proposta na figura 3.62 como um esquema ilustrativo da superfície para os progressivos aumentos de potenciais e concentração de cloreto.

Propôs-se que inicialmente, devido à proximidade da aplicação de -200 mV com E_{corr} , resultaria um filme passivo desordenado com muitos defeitos, região pré-passiva confirmado pelo R_p inferior aos obtidos na região passiva e d superior ao obtido em 0 mV, seguida da região passiva (de 0 a 550 mV) que é confirmada pela evolução de α de $0,90 \pm 0,01$ em -200 mV para $0,928 \pm 0,005$ em 0 mV indicando um filme passivo com menos defeitos. No intervalo da região passiva verificou-se o aumento de R_p e d , e diminuição de N_D e N_A indicando que o filme passivo passou por processos de crescimento e recozimento (diminuição do número de defeitos). Com o contínuo aumento do potencial aplicado tem-se a transição de

comportamento (uma constante de tempo para duas em 650 mV), e isso também se verificou com o aumento dos números de portadores para as concentrações de cloreto 2,5 e 3 mol L⁻¹ em 550 mV. Chegando à região transpassiva (>650 mV) uma diminuição das propriedades protetoras do filme passivo é observada devido a maior geração de defeitos com relação à aniquilação (CUI *et al.*, 2019; FERNÁNDEZ-DOMENE *et al.*, 2013).

Analisando a aplicação de 1000 mV em diferentes concentrações de cloreto propôs-se, neste trabalho, uma diferença entre o efeito em concentrações inferiores e superiores de cloreto: o primeiro para concentrações de cloreto inferiores um filme residual com mais defeitos, enquanto o segundo em maiores concentrações de cloreto a dissolução quase completa do filme.

Figura 3.62 - Ilustração do comportamento da superfície: (I) com aumento do potencial aplica para a formação do filme passivo (E_f) A) em -200 mV; B) entre 0 e 550 mV; e C) entre 650 e 800 mV para diferentes concentrações de cloreto para ambas as amostras; e (II) com o aumento da concentração de cloreto em D) menor concentração e E) maior concentração.



Fonte: Autor.

6 CONCLUSÕES

- (1) Foi possível identificar por MO e MEV a diminuição dos grãos de ambas as fases ferrita e austenita, assim como esperado, a ZM foi a que teve maior diminuição nos grãos, sendo que o LA mostrou a maior diminuição. O processo de diminuição do tamanho dos grãos foi associado a diferentes mecanismos: austenita pela recristalização descontínua e ferrita pela combinação de recuperação dinâmica e recristalização dinâmica contínua. Com os métodos ASTM A923 (2014) e DL-EPR não foram detectadas fases deletérias e precipitados em nenhuma das regiões geradas pelo processo SANPC. O método Beraha modificado apresentou os melhores resultados de distinção entre as fases, sendo adequado para a determinação da fração das fases. Assim, os resultados foram para o MB de $49\pm 2\%$ ferrita e $51\pm 2\%$ austenita, com maiores variações para as regiões ZM-LR e ZTMA/ZTA-LA ($46\pm 2\%$ ferrita $54\pm 2\%$ austenita).
- (2) Nenhum tipo de corrosão localizada foi detectado nas amostras estudadas, mesmo em condições mais severas ($3 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ em $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ em $85 \text{ }^\circ\text{C}$). As CPCs demonstraram que as regiões da solda apresentam menor resistência à corrosão em comparação ao MB em todas as soluções e temperaturas estudadas. Para os experimentos de imersão por 24 h o MB apresentou uma maior resistência à corrosão, independente da solução. Em ambas as amostras foram verificados dois comportamentos distintos: o primeiro se estende da concentração de cloreto $0,6$ até 2 mol L^{-1} para ambas as amostras em que se observou uma diminuição da resistência à corrosão com o aumento de cloreto em solução; o segundo no intervalo de 2 a 3 mol L^{-1} observou-se o oposto com o aumento da resistência à corrosão. Este último resultado foi relacionado ao enriquecimento de elementos de liga mais nobres com o Mo (Mo(IV) na parte interna e Mo(VI) na parte externa no filme passivo.
- (3) Com o crescimento dos filmes passivos em diferentes temperaturas, as regiões de solda apresentam maior resistência à corrosão em relação ao MB com o aumento da temperatura, indicando que possivelmente em temperaturas mais elevadas, menores caminhos de difusão (menor tamanho de grão) facilitam a formação do filme passivo.

(4) Os potenciais obtidos das CPCs mostraram comportamento idêntico em relação à concentração de cloreto observado nos experimentos de 24 h de imersão, porém somente nos potenciais dentro da região passiva. Os potenciais dentro da região transpassiva apresentaram diminuição da resistência à corrosão com o aumento da concentração de cloreto. Conclui-se também que somente as CPCs não foram suficientes para elucidar os fenômenos relacionados a formação do filme passivo. Esses estudos deixaram claro a melhor performance do MB em relação à S em termos de resistência à corrosão.

Conclui-se, portanto, que apesar das amostras soldadas por SANPC apresentarem menor resistência à corrosão comparada ao metal base os resultados obtidos neste trabalho indicam que processo de solda é satisfatório.

REFERÊNCIAS

ABREU, C. M.; CRISTÓBAL, M. J.; LOSADA, R.; NÓVOA X, R.; PENA, G.; PEREZ, M. C. Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline médium. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3049-3056, 2004.

AKASHI, M.; KAWAMOTO, T.; UMEMURA, F.; GIJUTSU, B. Evaluation of IGSCC susceptibility of austenitic stainless steels using electrochemical reactivation method. **Corrosion Engineering**, v. 29, p. 163-169, 1980.

ALKIRE, R. C.; GERISCHER; H.; TOBIAS, C. W.; KOLB, D. M. **Advances in Electrochemical Sciences and Engineering**. v. 10. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

ALVAREZ, A. I.; GARCIA, M.; PENA, G.; SOTELO, J.; VERDERA, D. Evaluation of induction-assisted friction stir welding technique for super duplex stainless steels. **Surface and Interface Analysis**, v. 46, p. 892-896, 2014.

ALVAREZ-ARMAS, I. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering**, v. 1, p. 51-57, 2008.

ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL, S. **Duplex Stainless Steels**. Hoboken: Wiley-ISTE, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **A923**: Standard test methods for detecting detrimental intermetallic phase in duplex austenitic-ferritic stainless steels. West Conshohocker: 2014. 9 p.

BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of Electrochemistry**. 2a ed., Hoboken: WileyInterscience, 2006.

BARBOSA, C. A.; SOKOLOWSKI, A. Development of UNS S32760 superduplex stainless steel produced in large diameter rolled bars. In: 10^o SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇO INOXIDÁVEL – edição internacional (INOX/10), 2010, Rio de Janeiro. Anais... São Paulo: Núcleo de Desenvolvimento Técnico Mercadológico do Aço Inoxidável, 2010. p.xx-xx

BARBOSA, C. A.; SOKOLOWSKI, A. Desenvolvimento do aço inoxidável super-duplex UNS S 32760 produzido em barras laminadas de grande diâmetro. **Rem: Rev. Esc. Minas**, vol. 66, n. 2, p. 201-208, 2013.

BASTOS, I. N.; TAVARES, S. S. M.; DALARD, F.; NOGUEIRA, R. P. Effect of microstructure on corrosion behavior of superduplex stainless steel at critical environment conditions. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 10, p. 913-916, 2007.

BENSALAH, M.; SABOT, R.; REFAIT, P.; LIASCUKIENE, I.; MÉTHIVIER, C.; LANDOULSI, J.; DHOUBI, L.; JEANNIN, M. Passivation behaviour of stainless steel (UNS N-08028) in industrial or simplified phosphoric acid solutions at different temperatures. **Corrosion Science**, v. 99, p. 320-332, 2015.

BENSALAH, M.; SABOT, R.; TRIKI, E.; DHOUBI, L.; REFAIT, P.; JEANNIN, M. Passivity of Sanicro28 (UNS N-08028) stainless steel in polluted phosphoric acid

at different temperatures studied by electrochemical impedance spectroscopy and Mott-Schottky analysis. **Corrosion Science**, v. 86, p. 61–70, 2014.

BERA, S.; RANGARAJAN, S.; NARASIMHAN, S. V. Electrochemical passivation of iron alloys and the film characterisation by XPS. **Corrosion Science**, v. 42, n. 10, p. 1709-1724, 2000.

BETOVA, I.; BOJINOV, M.; LAITINEN, T.; MAKELA, K.; POHJNNE, P.; SAARIO, T. The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels I. Experimental results and modelling procedure. **Corrosion Science**, v. 44, p. 2675-2697, 2002a.

BETOVA, I.; BOJINOV, M.; LAITINEN, T.; MAKELA, K.; POHJNNE, P.; SAARIO, T. The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels II. Effect of pH and solution anion on the kinetics. **Corrosion Science**, v. 44, p. 2699-2723, 2002b.

BHADESHIA, H. K. D. H. e HONEYCOMBE, R. W. K. **Steels: Microstructure and Properties**. 3a ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006.

BLASCO-TAMARIT, E.; GARCÍA-GARCÍA, D. M.; ANTÓN, G. J. Imposed potential measurements to evaluate the pitting corrosion resistance and the galvanic behaviour of a highly alloyed austenitic stainless steel and its weldment in a LiBr solution at temperatures up to 150 C. **Corrosion Science**, v. 53, p. 784-795, 2011.

BLASCO-TAMARIT, E.; IGUAL-UMÑOZ, A.; ANTÓN, G. J.; GARCÍA-GARCÍA, D. Effect of temperature on the corrosion resistance and pitting behaviour of Alloy 31 in LiBr solutions. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1848-1857, 2008.

BOCKRIS, J. O.; UOSAKI, K.; KITA, H. Interfacial electron transfer as a significant step in photoelectrochemical reactions on some semiconductors. *Journal of Applied Physics*, v. 52, p. 808-810, 1981.

BOISSY, C.; TER-OVANESSIAN, B.; MARY, N.; NORMAND, B. Correlation between predictive and descriptive models to characterize the passive film – Study of pure chromium by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 174, p. 430-437, 2015.

BOJINOV, M.; FABRICIUS, G.; LAITINEN, T.; SAARIO, T.; SUNDHOLM, G. Conduction mechanism of the anodic film on chromium in acidic sulphate solutions. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 247-261, 1998.

BOMOLLO, F.; TIZIANI, A.; FERRO, P. Welding processes, microstructural evolution and final properties of duplex and superduplex stainless steels. In: ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL, S. **Duplex Stainless Steels**. Hoboken: Wiley-ISTE, 2009. p. 141-159.

BOTT, A. W. Electrochemistry of Semiconductors. **Current Separations**, v. 17, p. 87-91, 1998.

BRETT, A. M. C. F. O. e BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996.

BRUG, G. J.; VAN-DEN-EEDEN, A. L. G.; SLUYTERS-REHBACH, M.; SLUYTERS, J. H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. **Electroanal Chem.**, v. 176, p. 275-295, 1984.

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

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 9ª ed., LTC Editora-GEN, 2016.

CAPELARI, T. V. **Avaliação de geometria de ferramenta e parâmetros do processo FSW na soldagem da liga de alumínio AA 5052**. 2006. 79 p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

CARDOSO, M. V.; AMARAL, S. T.; MARTINI, E. M. A. Temperature effect in the corrosion resistance of Ni-Fe-Cr alloy in chloride medium. **Corrosion Science**, v. 50, p. 2429-2436, 2008.

CARMEZIM, M. J., SIMÕES, A. M.; FIGUEIREDO, M. O.; BELO, M. DA C. Electrochemical behaviour of thermally treated Cr-oxide films deposited on stainless steel. **Corrosion Science**, v. 44, p. 451-465, 2002.

CHAIL, G.; KANGAS, P. Super and hyper duplex stainless steels: structures, properties and applications. **Procedia Structural Integrity**, v. 2, p. 1755-1762, 2016.

CHAN, K. W.; TJONG, S. C. Effect of secondary phase Precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels. **Materials**, v. 7, p. 5268-5304, 2014.

CHAO, C. Y.; LIN, L. F.; MACDONALD, D. D. A Point Defect Model for Anodic Passive Films: Film Growth Kinetics. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 128, n. 6, p. 1187-1194, 1981.

CHARLES, J. Duplex families and applications: a review. Part 1: From duplex pioneers up to 1991. **Stainless Steel World**. p. 1-5, ago. 2015. Disponível em: <https://www.stainless-steel-world.net/pdf/Duplex_families_and_applications_A_review_Part_1.pdf>. Acesso em: 15 abr. 2020.

CHAWLA, S. L.; GUPTA, R. K. **Materials selection for corrosion control**. Ohio: ASM International, 1993.

CHEN, T.; JOHN H.; XU, J.; LU, Q.; HAWK, J.; LIU, X. Influence of surface modifications on pitting corrosion behavior of nickel-base alloy 718. Part 1: Effect of machine hammer peening. **Corrosion Science**, v. 77, p. 230-245, 2013.

CHENG, X.; FENG, Z.; LI, C.; DONG, C.; LI, X. Investigation of oxide film formation on 316L stainless steel in high-temperature aqueous environments. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 5860-5865, 2011.

CLAYTON, C. R.; LU, Y. C. A bipolar model of the passivity of stainless steels-III. The mechanism of MoO_4^{2-} formation and incorporation. **Corrosion Science**, v. 29, n. 7, p. 881-898, 1989.

COVINO, C. B. S.; CRAMER, S. D. **ASM Handbook: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. Ohio: ASM International, v. 13a. 10 ed., 2003.

CUI, Z.; CHEN, S.; DOU, Y.; HAN, S.; WANG, L.; MAN, C.; WANG, X.; CHEN, S.; CHENG, Y. F.; LI, X. Passivation behavior and surface chemistry of 2507 super duplex stainless steel in artificial seawater: Influence of dissolved oxygen and pH. **Corrosion Science**, v. 150, p. 218-234, 2019.

CUI, Z.; CHEN, S.; WANG, L.; MAN, C.; LIU, Z.; WU, J.; WANG, X.; CHEN, S.; LI, X. Passivation behavior and surface chemistry of 2507 super duplex stainless steel in acidified artificial seawater containing thiosulfate. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 13, p. 856-868, 2017a.

CUI, Z.; WANG, L.; NIA, H.; HAO, W.; MAN, C.; CHEN, S.; WANG, X.; LIU, Z.; LI, X. Influence of temperature on the electrochemical and passivation behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated desulfurized flue gas condensates. **Corrosion Science**, v. 118, p. 31-48, 2017b.

DAVIS, J. R. **Stainless Steels**. Ohio: ASM International, 1994.

DENG, B.; JIANG, Y. M.; XU, J. L.; SUN, T.; GAO, J.; ZHANG, W.; LI, J. Application of the modified electrochemical potentiodynamic reactivation method to detect susceptibility to intergranular corrosion of a newly developed lean duplex stainless steel LDX2101, **Corrosion Science**, v. 52, p. 969-977, 2010.

DENG, B.; WANG, Z.; JIANG, Y. M.; WANG, H.; GAO, J. H.; LI, J. Evaluation of localized corrosion in duplex stainless steel aged at 850 °C with critical pitting temperature measurement. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 10, p. 2790-2794, 2009.

EL-SAYRD, M. M.; SHASH A. Y.; ABD-RABOU, M.; ELSHERBINY, M. G. Welding and processing of metallic materials by using friction stir technique: A review. *Journal of Advanced Joining Processes*, v. 3, 2021.

ERNST, P.; NEWMAN, R. C. Explanation of the effect of high chloride concentration on the critical pitting temperature of stainless steel. **Corrosion Science**, v. 49, p. 3705-3715, 2007.

ESCRIVÀ-CERDÁNA, C.; BLASCO-TAMARIT, E.; GARCÍA-GARCÍA, D. M.; GARCÍA-ANTÓN, J.; AKIDB, R.; WALTON, J. Effect of temperature on passive film formation of UNS N08031 Cr-Ni alloy in phosphoric acid contaminated with different aggressive anions. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 552-561, 2013.

ESCRIVÀ-CERDÁNA, C.; BLASCO-TAMARIT, E.; GARCÍA-GARCÍA, D. M.; GARCÍA-ANTÓN, J.; GUENBOUR, A. Passivation behaviour of Alloy 31 (UNS N08031) in polluted phosphoric acid at different temperatures. **Corrosion Science**, v. 56, p. 114-122, 2012.

ESMAILZADEH, M.; SHAMANIAN, M.; KERMANPUR, A.; SAEID, T. Microstructure and mechanical properties of friction stir welded lean duplex stainless steel. **Materials Science & Engineering A**, v. 561, p. 486-491, 2013.

FARGAS, G.; MESTRA, A.; MATEO, A. Effect of sigma phase on the wear behavior of a super duplex stainless steel. **Wear**, v. 303, n. 1–2, p. 584-590, 2013.

FATTAH-ALHOSSEINI, A. SAATCHI, A.; GOLOZAR M.; RAEISSI, K. The passivity of AISI 316L stainless steel in 0.05 M H₂SO₄. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, n. 2, p. 457–461, 2010b.

FATTAH-ALHOSSEINI, A. SAATCHI, A.; GOLOZAR M.; RAEISSI, K. The transpassive dissolution mechanism of 316L stainless steel. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 13, p. 3645-3650, 2009.

FATTAH-ALHOSSEINI, A.; GOLOZAR M. A.; SAATCHI, A.; RAEISSI, K. Effect of solution concentration on semiconducting properties of passive films formed on austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, v. 52, p. 205-209, 2010a.

FATTAH-ALHOSSEINI, A.; SOLTANI, F.; SHIRSALIMI, F.; EZADI, B.; ATTARZADEH, N. The semiconducting properties of passive films formed on AISI 316 L and AISI 321 stainless steels: A test of the point defect model (PDM). **Corrosion Science**, v. 53, p. 3186-3192, 2011.

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

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

FERNÁNDEZ-DOMENE, R. M.; BLASCO-TAMARIT, E.; GARCÍA-GARCÍA, D. M.; GARCÍA-ANTÓN, J. Passive and transpassive behaviour of Alloy 31 in a heavy brine LiBr solution. **Electrochimica Acta**, v. 95, p. 1-11, 2013.

FERREIRA, E. A.; NOCE, R. D.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Evaluation of 316L Stainless Steel Corrosion Resistance in Solution Simulating the Acid Hydrolysis of Biomass. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, n. 4, p. C95–C103, 2011.

FERREIRA, E. A.; NOCE, R. D.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Influence of ethanol, acidity and chloride concentration on the corrosion resistance of AISI 316L stainless steel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 397–405, 2013.

FONSECA, E. B. **Simulação física do processo de soldagem por atrito com pino não consumível do aço inoxidável duplex UNS S32205**. 2013. 92 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FREDRIKSSON, W. **Depth profiling of the passive layer on stainless steel using photoelectron spectroscopy**. Uppsala (Suécia): 2012. 69 f. Doctor's Thesis. Uppsala University - Department of Chemistry, Uppsala, 2012.

FU, X.; JI, Y.; CHENG, X.; DONG, C.; FAN, Y.; LI, X. Effect of grain size and its uniformity on corrosion resistance of rolled 316L stainless steel by EBSD and TEM. **Materials today Communications**, v. 25, 2020.

GARFIAS-MESIAS, L. F. Understanding why PREN alone cannot be used to select duplex stainless steels. In: CORROSION 2015 Conference & Expo, Dallas, mar. 15-19, 2015. 8 p.

GE, F.; WANG, L.; DOU, Y.; WEI, J.; CHENG, L.; WANG, X.; CUI, Z. Elucidating the passivation kinetics and surface film chemistry of 254SMO stainless steel for chimney construction in simulated desulfurized flue gas condensates. **Construction and Building Materials**, v. 285, p. 1-18, 2021.

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

GENTIL, V. **Corrosão**. 3a ed., Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996

GONG, J.; JIANG Y. M.; DENG, B.; XU, J. L.; HU, J. P.; LI, J. Evaluation of intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with an optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5077-5083, 2010.

GRAY, J. J.; HAYES, J. R.; GDOWSKI, G. E.; VIANI, B. E.; ORME, C. A. Influence of Solution pH, Anion Concentration, and Temperature on the Corrosion Properties of Alloy 22. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 3, p. B61-B67, 2006.

GUNN, R. **Duplex stainless: microstructure, properties and applications**. Cambridge: Abington Publishing, 1997. 219p

GUPTA, R. K.; BIRBILIS, N. The influence of nanocrystalline structure and processing route on corrosion of stainless steel: A review. **Corrosion Science**, v. 92, p. 1-15, 2015.

HA, H. Y.; JANG, M. H.; LEE, T. H.; MOON, J. Understanding the relation between phase fraction and pitting corrosion resistance of UNS S32750 stainless steel. **Materials Characterization**, v. 106, p. 338-345, 2015.

HAKIKI, N. B.; BOUDIN, S.; RONDOT, B.; BELO, M. Da C. The electronic structure of passive films formed on stainless steels. **Corrosion Science**, v. 37, n. 11, p. 1809-1822, 1995.

HAKIKI, N. E.; BELO, M. Da C.; SIMÕES A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. Semiconducting Properties of Passive Films Formed on Stainless Steels: Influence of the Alloying Elements. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, 1998.

HAMADA, E.; YAMADA, K.; NAGOSHI, M.; MAKIISHI, N.; SATO, K.; ISHII, T.; K. Fukuda, ISHIKAWA, S.; UJIRO, T. Direct imaging of native passive film on stainless steel by aberration corrected STEM. **Corrosion Science**, v. 52, p. 3851, 2010.

HIRSCHORN, B.; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V.; FRATEUR, I.; MUSIANI, M. Constant-Phase-Element behavior caused by resistivity distributions in films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 12, p. 458-463, 2010a.

HIRSCHORN, B.; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V.; FRATEUR, I.; MUSIANI, M. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 6218-6227, 2010b.

HOAR, T. P.; JACOB, W. R. Breakdown of Passivity of Stainless Steel by Halide Ions. **Nature**, v. 216, n. 5122, p. 1299–1301, 30 dez. 1967.

HOAR, T. P.; MEARS, D. C.; ROTHWELL, G. P. The relationships between anodic passivity, brightening and pitting, **Corrosion Science**, v. 5, n. 4, p. 279–289, 1965.

HONG, J.; HAN, D.; TAN, H.; LI, J. M.; JIANG, Y. Evaluation of aged duplex stainless steel UNS S32750 susceptibility to intergranular corrosion by optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method. **Corrosion Science**, v. 68, p. 249-255, 2013.

HONG, T.; WALTER, G. W.; NAGUMO, M. The observation of the early stages of pitting on passivated type 304 stainless steel in a 0.5M NaCl solution at low potentials in the passive region by using the ac impedance method. **Corrosion Science**, v. 38, n. 9, p. 1525-1533, 1996.

HOSSEINI, V. A.; HURTIG, K.; EYZOP, D.; OSTBERG, A.; JANIÁK, P.; KARLSSON, L. Ferrite content measurement in super duplex stainless steel welds. **Welding in the World**, v. 63, p. 551-563, 2019.

HSU, C. H.; MANSFELD, F. Technical Note: Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance. **Corrosion Science**, v. 57, n. 9, p. 747-748, 2001.

HUANG, J.; WU, X.; HAN, E. –H. Electrochemical properties and growth mechanism of passive films on Alloy 690 in high-temperature alkaline environments. **Corrosion Science**, v. 52, p. 3444-3452, 2010.

ISERN, N. L.; LUQUE, H. L.; JIMÉNEZ, I. L.; BIEZMA, M. V. Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels. **Materials Characterization**, v. 112, p. 20-29, 2016.

JACOBSON, G. **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study**. Houston: NACE International, 2016.

JATA, K. V.; SEMIATIN, S. L. Continuous dynamic recrystallization during friction stir welding of high strength aluminum alloys. **Scripta Materialia**, v. 43, n.8, p. 743–749, 2000.

JEON, S. H.; KIM, S. T.; LEE, I. S.; KIM, J. S.; KIM, K. T.; PARK, Y. S. Effects of W substitution on the precipitation of secondary phases and the associated pitting corrosion in hyper duplex stainless steels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 544, p. 166-172, 2012.

JIANG, Z.; DAI, X.; MIDDLETON, H. Investigation on passivity of titanium under steady-state conditions in acidic solutions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, p. 859-865, 2011.

JUTTNER, K. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 10, p. 1501-1508, 1990.

KAMRUNNAHAR, M.; BAO, J.; MACDONALD, D. D. Challenges in the theory of electron transfer at passive interfaces. **Corrosion Science**, v. 47, p. 3111-3139, 2005.

KANGAZIAN, J.; SHAMANIAN, M.; ASHRAFI, A. Dissimilar welding between SAF 2507 stainless steel and Incoloy 825 Ni-based alloy: The role of microstructure on corrosion behavior of the weld metals. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 29, p. 376-388, 2018.

KANNAN, A. R.; SHANMUGAM, N. S.; RAJKUMAR, V.; VISHNUKUMAR, M. Insight into the microstructural features and corrosion properties of wire arc additive manufactured super duplex stainless steel (ER2594). **Materials Letters**, v. 270, 2020.

KIM, S. –T.; JEON, S. –H.; LEE, I. –S.; PARK, Y. –S. Effects of rare earth metals addition on the resistance to pitting corrosion of super duplex stainless steel – Part 1. **Corrosion Science**, v. 52, n. 6, p. 1897-1904, 2010.

KIRCHHEIM, R.; HEINE, B.; FISCHHEISTER, H.; HOFMANN, S.; KNOTE, H.; STOLZ, U. The passivity of iron-chromium alloys. **Corrosion Science**, v. 29, n. 7, p. 899-917, 1989.

KOCIJAN, A.; MERL, D. K.; JENKO, M. The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride. **Corrosion Science**, v. 53, n. 2, p. 776-783, 2011.

KONG, D.; DONG, C.; NI, X.; ZHANG, L.; LUO, H.; LI, R.; WANG, L.; MAN, C.; LI, X. The passivity of selective laser melted 316L stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 504, 2020.

KORB, L. J.; OLSON, D. L. **ASM Handbook: Corrosion**. 9a ed. Ohio: ASM International, 1987. v. 13.

KOTECKI, D.; SIEWERT, T. WRC-1992 constitution diagram for stainless steel weld metals: a modification of the WRC-1988 diagram. **Welding Journal**, v. 71, n. 5, p. 171–178, 1992.

KRAUSS, G. **Steels: Processing, Structure, and Performance, Second Edition**. 2a ed. Ohio: ASM International, 2015.

LAKATOS-VARSINYI, M.; FALKENBERG, F.; OLEFJORD, I. The influence of phosphate on repassivation of 304 stainless steel in neutral chloride solution. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 1-2, p. 187-197, 1997.

LÅNGBERG, M.; ÖRNEK, C.; EVERTSSON, J.; HARLOW, G. S.; LINPÉ, W.; RULLIK, L.; CARLÀ, F.; FELICI, R.; BETTINI, E.; KIVISÄKK, U.; LUNDGREN, E.; PAN, J. Redefining passivity breakdown of super duplex stainless steel by electrochemical operando synchrotron near surface X-ray analyses. **Materials Degradation**, v. 3, n. 22, 2019.

LÅNGBERG, M.; ZHANG, F.; GRÅNÄS, E.; ÖRNEK, C.; CHENG, J.; LIU, M.; WIEMANN, C.; GLOSKOVSKII, A.; KELLER, T.F.; SCHLUETER, C.; KULKARNI, S.; NOEI, H.; LINDELL, D.; KIVISÄKK, U.; LUNDGREN, E.; STIERLE, A.; PAN, J. Lateral variation of the native passive film on super duplex stainless steel resolved by synchrotron hard X-ray photoelectron emission microscopy. **Corrosion Science**, v. 174, 2020.

LAVIGNE, O.; ALEMANY-DUMONT, C.; NORMAND, B.; DELICHÈRE, P.; DESCAMPS, A. Cerium insertion in 316L passive film: Effect on conductivity and corrosion resistance performances of metallic bipolar plates for PEM fuel cell application. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. 1870-1877, 2010.

LEI, L.; SUN, Y.; ZHENG, K.; WANG, X.; HE, P.; LIU, Y.; YAO, Q.; YIN, L.; WAN, Y.; LI, J.; JIANG, Y. A comparative study on the critical pitting criteria of a super ferritic stainless steel at different temperatures in chloride or bromide solution. **Corrosion Science**, v. 183, 2021.

LEITE, A. M. S. **Investigação da resistência à corrosão por pites de aços inoxidáveis duplex tipo 2404 (UNS S82441) submetido à soldagem por atrito com pino não-consumível (FSW)**. 2017. 140 p. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

LILJAS, M. **80 years with duplex steels, a historic review and projects for the future**. 2008. Trabalho apresentado ao 6th European Stainless Steel Conference: Science and Market, Helsinki, 2008. 6 p.

LIMA, H. M. L. F. DE. **Avaliação do comportamento eletroquímico, caracterização microestrutural e mecânica dos aços inoxidáveis fundidos astm a 890 grau 1b e 3a**. 2019. 161 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

LIU, C. T.; WU, J. K. Influence of pH on the passivation behavior of 254SMO stainless steel in 3.5% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 49, n. 5, p. 2198–2209, 2007.

LIUA, F. C.; HOVANSKI, Y.; MILES, M. P.; SORENSENA, C. D.; NELSONA, T. W. A review of friction stir welding of steels: Tool, material flow, microstructure,

and properties. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 34, n. 1, p. 39-57, 2018.

LLOYD, A.; NOEL, J. J.; MCINTYRE, S.; SHOESMITH, D. W. Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity. . **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3015-3027, 2004.

LO, K. H.; SHEK, C. H. e LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 65, n. 4–6, p. 39–104, 2009.

LOABLE, C. VIÇOSA, I. N.; MESQUITA, T. J. Synergy between molybdenum and nitrogen on the pitting corrosion and passive film resistance of austenitic stainless steels as a pH-dependent effect. **Materials Chemistry and Physics**, v. 186, p. 237–245, 2017.

LONDON, B.; MAHONEY, M.; BINGEL, B.; CALABRESE, M.; WALDRON, D. **Proceedings of the Third International Symposium on Friction Stir Welding**, Kobe, Japan, 27–28 September, 2001.

LUO, H.; DONG, C. F.; XIAO, K.; Li, X. G. Characterization of passive film on 2205 duplex stainless steel in sodium thiosulphate solution. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 631–639, 2011.

MA, C. Y.; ZHOU, L.; ZHANG R. X.; LI, D. G.; SHU, F. Y.; SONG, X. G.; ZHAO, Y. Q. Enhancement in mechanical properties and corrosion resistance of 2507 duplex stainless steel via friction stir processing. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 4, p. 8296-8305, 2020.

MACDONALD, D. D. On the existence of our metals-based civilization: I. phase-space analysis. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 7, p. B213, 2006.

MACDONALD, D. D. On the tenuous nature of passivity and its role in the isolation of HLNW. **Journal of Nuclear Materials**, v. 379, p. 24-32, 2008.

MACDONALD, D. D. The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 1761-1772, 2011.

MACDONALD, D. D. The point defect model for the passive state. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 139, p. 3434-3449, 1992.

MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy-Emphasizing solid materials and systems. **New York: Wiley-Interscience**, 1987.

MAGALHÃES, V. M.; LEITÃO, C.; RODRIGUES, D. M. Friction stir welding industrialisation and research status. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 23, p. 400-409, 2018.

MAGNANI, M.; TERADA, M.; LINO, A. O.; TALLO, V. P.; FONSECA, E. B.; SANTOS, T. F. A.; RAMIREZ, A. J. Microstructural and electrochemical

characterization of friction stir welded duplex stainless steels. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 2966-2977, 2014.

MARCUS, P. **Corrosion mechanisms in theory and practice**. 3a ed., Boca Raton: CRC Press, 2011.

MARCUS, P.; MAURICE, V. Passivity of metals and alloys. Ed. MARCUS P. **Material Science and Technology, Corrosion and Environmental Degradation**, Wiley, Hoboken, 2000, p 131-169.

MARTÍNEZ, P. A., HORNUS, E. C, RODRÍGUEZ, M. A., CARRANZA, R. M., REBAK, R. B., Crevice Corrosion Resistance of Super-Austenitic and Super-Duplex Stainless Steels in Chloride Solutions. **NACE International Corrosion Congress**, p. 15, 2015.

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

MAURICE, V.; PENG, H.; KLEIN, L. H.; SEYEUX, A.; ZANNA, S.; MARCUS, P. Effects of molybdenum on the composition and nanoscale morphology of passivated austenitic stainless steel surfaces. **Faraday Discussions**, v. 180, p. 151-170, 2015.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. New York: Springer Science & Business Media, 2010.

MCGUIRE, M. F. **Stainless Steels for Design Engineers**. Ohio: ASM International, 2008.

MEGUID, E. A.; LATIF, A. A. Critical pitting temperature for Type 254 SMO stainless steel in chloride solutions. **Corrosion Science**, v. 49, p. 263-275, 2007.

MENG, X.; HUANG, Y.; CAO, J.; SHEN, J.; SANTOS, J. F. DOS. Recent progress on control strategies for inherent issues in friction stir welding. **Progress in Materials Science**. v. 115, 2021.

MIRAKHORLI, F.; GHAINI, F. M.; TORKAMANY, M. J. Development of weld metal microstructures in pulsed laser welding of duplex stainless steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 21, p. 2173-2176, 2012.

MISHRA, A. K.; SHOESMITH, D. W. The activation/depassivation of nickel–chromium–molybdenum alloys: An oxyanion or a pH effect-Part II. **Electrochimica Acta**, v. 102, p. 328-335, 2013.

MISHRA, M. F.; GUNASEKARAN, G.; RAO, A. G.; KASHYAP, B. P.; PRABHU, N. Effect of multipass friction stir processing on mechanical and corrosion behavior of 2507 super duplex stainless steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 26, p. 849-860, 2017.

MISHRA, M. F.; RAO, A. G.; BALASUNDAR, I.; KASHYAP, B. P.; PRABHU, N. On the microstructure evolution in friction stir processed 2507 super duplex

stainless steel and its effect on tensile behaviour at ambient and elevated temperatures. **Materials Science and Engineering: A**, v. 719, p. 82-92, 2018.

MISHRA, R.S.; MA, Z. Y. Friction stir welding and processing. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 50, n. 1-2, p. 1-78, 2005.

MISHRA, R.S.; MAHONEY, M.W. **Friction stir welding and processing**. Ohio: ASM International; 2007. 360 p.

MOHAMMADI, F.; NICKCHI, T.; ATTAR, M. M.; ALFANTAZI, A. EIS study of potentiostatically formed passive film on 304 stainless steel. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 8727-8733, 2011.

MOHAMMADI, M.; CHOUDHARY, L.; GADALA, I. M.; ALFANTAZI, A. Electrochemical and passive layer characterizations of 304L, 316L, and duplex 2205 stainless steels in thiosulfate gold leaching solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, p. C883-C894, 2016.

NILSSON, J. -O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 8, n. 8, p. 685-700, 1992.

NINGSHEN, S.; MUDALI, U. K.; MITTAL, V. K.; KHATAK, H. S. Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels. **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, p. 481-496, 2007.

NUNES, L. P. **Fundamentos de resistência à corrosão**. Rio de Janeiro: Interciência, 2007.

OGAWA, T.; KOSEKI, T. Effect of Composition Profiles on Metallurgy and Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steel Weld Metals. **Welding Journal**, v. 68, n. 5, p. 181-191, 1989

OGUZIE, E. E. LI, J.; LIU, Y.; CHEN, D.; LI, Y.; YANG, K.; WANG, F. The effect of Cu addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of stainless steel. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5028–5035, 2010.

OLEFJORD, I.; BROX, B.; JELVESTAM, U. Surface Composition of Stainless Steels during Anodic Dissolution and Passivation Studied by ESCA. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 132, n. 12, p. 2854–2861, 1985.

OLSSON, C. -O. A.; HAMM, D.; LANDOLT, D. Evaluation of passive film growth models with the electrochemical quartz crystal microbalance on PVD deposited Cr. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, p. 4093, 2000.

OLSSON, C. -O. A.; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 9, p. 1093–1104, 2003.

OLSSON, C. -O. A.; VERGÉ, M. -G.; LANDOLT, D. EQCM study of anodic film growth on valve metals. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, p. B652, 2004.

OLSSON, J.; LILJAS, M. **60 years of DSS applications**. 1994. Trabalho apresentado ao NACE Corrosion 94 Conf, Baltimore, 1994, N. 395.

OLSSON, J.; SNIS, M. Duplex - A new generation of stainless steels for desalination plants. **Desalination**, v. 205, n. 1, p. 104-113, 2007.

ORAZEM, M. E.; FRATEUR, I.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V.; MARCELIN, S.; PÉBÈRE, N.; BUNGE, A. L.; WHITE, E. A.; RIEMER, D. P.; MUSIANI, M. Dielectric properties of materials showing Constant-Phase-Element (CPE) impedance response. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, n. 6, p. 215-225, 2013.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical impedance spectroscopy**. Wiley & Sons, Inc., 2008.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V. EIS technique in passivity studies: determination of the dielectric properties of passive films. 2018.

PADHY, N.; PAUL, R.; MUDALI, U. K.; RAJ, B. Morphological and compositional analysis of passive film on austenitic stainless steel in nitric acid medium. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 5088-5097, 2011.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos – Microestrutura e propriedades**. São Paulo: Hemus Editora, 1994. p.170.

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

PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; FONSECA, M. P. C.; SOUZA, J. A.; OLIVEIRA, T. R.; ABREU, H. F. G.; SILVA, M. R. Estudo da quantificação de fases deletrárias utilizando medições magnéticas no aço inoxidável superduplex UNS S32750. **Revista ABENDI**, n. 38, p. 50-55, 2010.

PARDO, A.; OTERO, E.; MERINO, M. C.; LOPEZ, M. D.; UTRILLA, M.V.; MORENO, F. Influence of pH and chloride concentration on the pitting and crevice corrosion behavior of high-alloy stainless steels. **Corrosion**, v. 56, p. 411-418, 2000a.

PARDO, A.; OTERO, E.; MERINO, M. C.; LOPEZ, M. D.; UTRILLA, M.V.; MORENO, F. Pitting and cracking behavior of high-alloy stainless steels in chloride-fluoride solutions. **Materials and Corrosion**, v. 51, p. 850-858, 2000b.

PARK, J.-J.; PYUN, S.; LEE, W. -J.; KIM, H. -P. Effect of Bicarbonate Ion Additives on Pitting Corrosion of Type 316L Stainless Steel in Aqueous 0.5 M Sodium Chloride Solution. **CORROSION**, v. 55, n. 4, p. 380-387, 1999.

PERREN, R. A.; SUTER, T.A.; SOLENTHALER, C.; GULLO, G.; UGGOWITZER, P. J.; BOHNI, H.; SPEIDEL, M. O. Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method: II. Influence of precipitates. **Corrosion Science**, v. 43, n. 4, p. 727-745, 2001b.

PERREN, R. A.; SUTER, T.A.; UGGOWITZER, P. J.; WEBER, L.; MAGDOWSKI, R.; BOHNI, H.; SPEIDEL, M. O. Corrosion resistance of super duplex

stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method: I. Precipitation-free states. **Corrosion Science**, v. 43, n. 4, p. 707-726, 2001a.

PLIETH, W. **Electrochemistry for Materials Science**. Amsterdam: Elsevier Science, 2008.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitation on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 58, n. 1, p. 65-71, 2007.

QI, K.; LI, R.; WANG, G.; LI, G.; LIU, B.; WU, M. Microstructure and corrosion properties of laser-welded saf 2507 super duplex stainless steel joints. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 28, p. 287-295, 2019.

QIAO, Y. X.; ZHENG, Y. G.; KE, W.; OKAFOR, P. C. Electrochemical behaviour of high nitrogen stainless steel in acidic solutions. **Corrosion Science**, v. 51, p. 979-986, 2009.

RAHIMI, E.; KOSARI, A.; HOSSEINPOUR, S.; DAVOODI, A.; ZANDBERGEN, H.; MOL, J. M. C. Characterization of the passive layer on ferrite and austenite phases of super duplex stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 496, 2019.

RALSTON, K.; BIRBILIS, N. Effect of grain size on corrosion: A review. **Materials Science & Engineering**, v. 66, n. 7, p. 7500501-7500513, 2010.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, 2014.

RAMKUMAR, K. D.; MISHRA, D.; VIGNESH, M. K.; RAJ, B. G.; ARIVAZHAGAN, N.; NAREN, S. V.; KUMAR, S. S. Metallurgical and mechanical characterization of electron beam welded super-duplex stainless steel UNS 32750. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 16, p. 527-534, 2014.

ROBERGE, P. R. **Handbook of corrosion engineering**. New York: McGraw-Hill, 2000.

SAADI, S. A.; YI, Y.; CHO, P.; JANG, C.; BEELEY, P. Passivity breakdown of 316L stainless steel during potentiodynamic polarization in NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 111, p. 720-727, 2016.

SAEID, T.; ABDOLLAH-ZADEH, A.; ASSADI, H.; MALEK, G. F. Effect of friction stir welding speed on the microstructure and mechanical properties of a duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering**, v. 496, p. 262-268, 2008.

SANTAMARIA, M.; TRANCHIDA, G.; FRANCO, F. D. Corrosion resistance of passive films on different stainless steel grades in food and beverage industry. **Corrosion Science**, v. 173, 2020.

SANTOS, T. F. A. **Avaliação microestrutural e de desempenho de juntas soldadas de aços inoxidáveis duplex por atrito com pino não consumível**. 2012. 217f. Tese (doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

SANTOS, T. F. A.; TORRES, E. A.; RAMIREZ, A. J. Soldagem por Atrito com Pino Não Consumível de Aços Inoxidáveis Duplex. **Soldagem & Inspeção**, p. 59-69, 2016.

SATO, N. An overview on the passivity of metals. **Corrosion Science**, v. 31, p. 1–19, 1990.

SATO, Y. S.; KOKAWA, H. Preferential precipitation site on sigma phase in duplex stainless steel weld. **Scripta Materialia**, v. 40, n. 6, p. 659-663, 1999.

SATO, Y. S.; NELSON, T. W.; STERLING, C. J.; STEEL, R. J.; PETTERSSON, C. -O. Microstructure and mechanical properties of friction stir welded SAF 2507 super duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 397, n. 1, p. 376-384, 2005.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steels**. 2a ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 60, p. 175–181, 2007.

SIEURIN, H. **Fracture toughness properties of duplex stainless steels**. 2006. 46f. Thesis. Department of Materials Science and Engineering. Royal Institute of Technology, Stockholm.

SIKORA, E.; SIKORA, J.; MACDONALD, D. D. A new method for estimating the diffusivities of vacancies in passive films. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 6, p. 783-789, 1996

SIMMONS, J. W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 207, n. 2, p. 159–169, 1996.

SOLTIS, J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials – Review. **Corrosion Science**, v. 90, p. 5–22, 2015.

SONG, G. Transpassivation of Fe–Cr–Ni stainless steels. **Corrosion Science**, v. 47, n. 8, p. 1953–1987, 2005

SOUZA, C. S.; LINS, V. F. C.; SILVEIRA, D. M.; COSTA, C. G. F.; CARDOSO, J. R.; CAMPOS, F. R.; BRACARENSE, A. Q. Avaliação da soldagem multipasse de chapas espessas de aços inoxidáveis lean duplex UNS S32404 soldadas pelos processos SMAW, GMAW e FCAW - Parte II: resistência à corrosão. **Soldagem & Inspeção**, v. 18, n. 3, p. 257-267, 2013a.

SOUZA, G. C.; PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; FONSECA, M. P. C.; MARTINS, J. L. F.; MOURA, E. P.; CARDOTE, F. I. Avaliação da proporção de fases em juntas soldadas de tubulações de aço inoxidável duplex mediante aplicação de ensaios não destrutivos. **Soldagem & Inspeção**, v. 18, n.2, p. 158-168, 2013b.

STEEL, R. J.; PETTERSSON, C. -O; PACKER, S. M.; SORENSER, C. D.; SATO, Y. S.; NELSON, T. W.; STERLING, C. J. Friction Stir Welding of SAF 2507

(UNS S32750) Super Duplex Stainless Steel. **Stainless Steel World**, v. 16, p. 27-31, 2004.

STEEL, R. J.; STERLING, C. J. Friction stir welding of 2205 duplex stainless steel and 3Cr12 Steels. In: PROCEEDINGS OF 14th INTERNATIONAL OFFSHORE AND POLAR ENGINEERING CONFERENCE, 2004, Toulon. Anais...: International Society of Offshore and Polar Engineers (ISOPE), 2004, p. 1-6.

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. 17, p. 425-445, 1977.

SUN, H.; WU, X.; HAN, E. -H. Effects of temperature on the oxide film properties of 304 stainless steel in high temperature lithium borate buffer solution. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2840-2847, 2009.

SUN, Z.; MORADI, M.; CHEN, Y.; BAGHERI, R.; GUO, P.; YANG, L.; SONG, Z.; XU, C. Simulation of the marine environment using bioreactor for investigation of 2507 duplex stainless steel corrosion in the presence of marine isolated *Bacillus Vietnamensis* bacterium. **Materials Chemistry and Physics**, v. 208, p. 149-156, 2018.

SUNSERI, C.; PIAZZA, S.; DIQUARTO, F. Photocurrent spectroscopic investigations of passive films on chromium. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 137, n. 8, p. 2411-2417, 1990.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. **Pitting and Crevice Corrosion**. Houston: NACE International, 2005.

TAN, M. W.; AKIYAMA, E.; KAWASHIMA, A.; ASAMI, K.; HASHIMOTO, K. The effect of air exposure on the corrosion behavior of amorphous Fe-8Cr-Mo-13P-7C alloys in 1 M HCl. **Corrosion Science**, v. 37, n. 8, p. 1289-1301, 1995.

TAVARES, S. S. M.; DA SILVA, M. R.; NETO, J. M. Magnetic property changes during embrittlement of a duplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 313, p. 168- 175 173, 2000.

TAVARES, S. S. M.; PARDAL, J. M.; LIMA, L. D.; BASTOS, I. N.; NASCIMENTO, A. M.; SOUZA, J. A. Characterization of microstructure, chemical composition, corrosion resistance and toughness of a multipass weld joint of superduplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**, v. 58, n. 7, p. 610-616, 2007.

TAVEIRA, L. V. **Caracterização eletroquímica e microestrutural de aços inoxidáveis anodizados em soluções contendo oxalato de niobila e molibdato de sódio**. 2004. 121f. Tese (doutorado em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

TESTER, J. W.; ISAACS, H. S. Diffusional effects in simulated localized corrosion. **J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology**, v. 122, n. 11, p. 1438-1445, 1975.

THOMAS, W. M.; JOHNSON, K. I.; WIESNER, C. S. Friction stir welding – Recent developments in tool and process technologies. **Advanced Engineering Materials**, v. 5, n. 7, 2003.

THOMAS, W. M.; NICHOLAS, E. D.; NEEDHAM, J. C.; MURCH, M. G.; TEMPLE-SMITH, P.; DAWES, C. J. Friction-stir butt welding, GB Patent No. 9125978.8, International patent application No. PCT/GB92/02203, 1991.

TIAN, H.; CHENG, X.; WANG, Y.; DONG, C.; LI, X. Effect of Mo on interaction between α/γ phases of duplex stainless steel. **Electrochimica Acta**, v. 267, p. 255-268, 2018.

TIAN, H.; SUN, F.; CHU, F.; WANG, L.; WANG, X.; CUI, Z. Passivation behavior and surface chemistry of 316 SS in the environment containing Cl^- and NH_4^+ . **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 886, 2021.

TSUCHIYA, H.; FUJIMOTO, S.; CHIHARA, O.; SHIBATA, T. Semiconductive behavior of passive films formed on pure Cr and Fe-Cr alloys in sulfuric acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 4357-4366, 2002.

UEMURA, M.; YAMAMOTO, T.; FUSHIMI, K.; AIKI, Y.; SHIMIZU, K.; HABAZAKI, H. Depth profile analysis of thin passive films on stainless steel by glow discharge optical emission spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1554-1559, 2009.

UOSAKI, K.; KITA, H. Effects of the Helmholtz layer capacitance on the potential distribution at semiconductor/electrolyte interface and the linearity of the Mott–Schottky plot. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 130, n. 4, p. 895-897, 1983.

VERGÉ, M. –G.; OLSSON, C. –O. A.; LANDOLT, D. Anodic oxide growth on tungsten studied by EQCM, EIS and AES, **Corrosion Science**, v. 46, p. 2583-2600, 2004.

VIGNAL, V.; DELRUEA, O.; HEINTZ, O.; PEULTIER, J. Influence of the passive film properties and residual stresses on the micro-electrochemical behavior of duplex stainless steels. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 23, p. 7118-7125, 2010.

VIGNAL, V.; ZHANG, H.; DELEUE, O.; HEINTZ, O.; POPA, I.; PEULTIER, J. Influence of Long-Term Ageing in Solution Containing Chloride. **Corrosion Science**, v. 53, p. 894 – 903, 2011.

WANG, L.; DOU, Y.; HAN, S.; WU, J.; CUI, Z. Influence of sulfide on the passivation behavior and surface chemistry of 2507 super duplex stainless steel in acidified artificial seawater. **Applied Surface Science**, v. 504, 2020.

WASNIK, D. N.; KAIN, V.; SAMAJDAR, I.; VERLINDEN, B.; DE, P. K. Resistance to sensitization and intergranular corrosion through extreme randomization of grain boundaries, **Acta Materialia**, v. 50, p. 4587-4601, 2002.

WEGRLIUS, L.; FALKENBERG, F.; OLEFJORD, I. Passivation of stainless steels in hydrochloric acid. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 146, n. 4, p. 1397-1406, 1999.

WESTIN, E. M. **Microstructure and properties of welds in the lean duplex stainless steel LDX 2101**. 2010. 72f. Thesis. Department of Materials Science and Engineering. Royal Institute of Technology, Stockholm.

WIJESINGHE, T. L. S. L.; BLACKWOOD, D. J. Electrochemical and photoelectrochemical characterization of the passive film formed on AISI 254SMO super-austenitic stainless steel. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, p. C16-C23, 2007.

XIA, D. A.; SONG, S.; ZHU, R.; BEHNAMIAN, Y.; SHEN, C.; WANG, J.; LUO, J.; LU, Y.; KLIMAS, S. A mechanistic study on thiosulfate-enhanced passivity degradation of Alloy 800 in chloride solutions Dahai. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 510–525, 2013.

XU, W.; LIU, J.; ZHU, H.; FU, L. Influence of welding parameters and tool pin profile on microstructure and mechanical properties along the thickness in a friction stir welded aluminum alloy. **Materials and Design**, v. 47, p. 599-606, 2013.

YAMAMOTO, T.; FUSHIMI, K.; SEO, M.; TSURI, S.; ADACHI, T.; HABAZAKI, H. Depassivation–repassivation behavior of type-312L stainless steel in NaCl solution investigated by the micro-indentation. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1545-1553, 2009.

YANG, L. **Techniques for Corrosion Monitoring**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2008.

YOUNG, M. C.; CHAN, S. L. O.; TSAY, L. W.; SHIN, C. S. Hydrogen-enhanced cracking of 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Chemistry and Physics**, v. 91, n. 1, p. 21-27, 2005.

ZHANG, B.; WEI, X. X.; WU, B. WANG, J. SHAO, X. H.; YANG, L. X.; ZHENG, S. J.; ZHOU, Y. T.; Jin, Q. Q.; OGUZIE, E. E.; MA, X. L. Chloride attack on the passive film of duplex alloy. **Corrosion Science**, v. 154, p. 123-128, 2019.

ZHANG, X.; SHOESMITH, D. W. Influence of temperature on passive film properties on Ni–Cr–Mo Alloy C-2000. **Corrosion Science**, v. 76, p. 424-431, 2013.

ZHANG, Y.; MACDONALD, D. D.; URQUIDI-MACDONAD, M.; ENGELHATDT, G. R.; DOOLEY, R. B. Passivity breakdown on AISI Type 403 stainless steel in chloride-containing borate buffer solution. **Corrosion Science**, v. 48, p. 3812-3823, 2006.

ZHANG, Z.; ZHANG, H.; ZHAO, H.; LI, J. Effect of prolonged thermal cycles on the pitting corrosion resistance of a newly developed LDX 2404 lean duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 103, p. 189-195, 2016.

ZHANG, Z.; ZHAO, H.; ZHANG, H.; HU, J.; JIN, J. Microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S32750 super duplex stainless steel welds after short-time heat treatment, **Corrosion Science**, v. 121, p. 22-31, 2017.

Apêndice A: Estudos microestrutural, de composição química e fração das fases

Tabela A1. EDXS das diferentes fases na região de Metal Base.

Elementos (%m)		Cr	Mo	Si	Ni	Mn	Cu
MB	A	27,01	5,96	0,44	5,51	0,19	0,00
	Γ	23,90	3,40	0,41	8,15	1,63	0,03

Fonte: Autor.

Tabela A3. Valores de I_a , I_r e calculados de R_a para as amostras de MB e S em solução $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}^1$, em diferentes velocidade.

Velocidade de varredura (mV s^{-1})	Amostra	I_a (mA cm^{-2})	I_r (mA cm^{-2})	R_a
0,5	MB	$4,1 \pm 0,3$	$0,01 \pm 0,04$	$0,3 \pm 0,9$
	S	$4,6 \pm 0,2$	$-0,04 \pm 0,05$	$-0,9 \pm 1,1$
1,0	MB	$4,4 \pm 0,2$	$-0,1 \pm 0,1$	$-2,5 \pm 2,7$
	S	$5,18 \pm 0,05$	$-0,1 \pm 0,1$	-2 ± 2
1,5	MB	$5,5 \pm 0,3$	$-0,1 \pm 0,1$	-2 ± 2
	S	$5,9 \pm 0,1$	$-0,090 \pm 0,097$	-2 ± 2
5,0	MB	$6,8 \pm 0,2$	$-0,4 \pm 0,3$	-5 ± 5
	S	$7,52 \pm 0,02$	$-0,1 \pm 0,1$	-2 ± 1

Fonte: Autor.

Tabela A2. Composição química semiquantitativo para as fases nas diferentes regiões, média de pelo menos 5 medidas de EDXS, PREN calculado a partir da equação 3 e fração das fases obtida por metalografia de pelo menos 30 imagens.

Elementos (%m)		Fe	Cr	Mo	Ni	Mn	Cu	Si	N	PREN	Fração
MB	α	62 \pm 1	26,4 \pm 0,8	4,7 \pm 0,5	5,3 \pm 0,8	1,4 \pm 0,4	0,0 \pm 0,2	0,23 \pm 0,07	0,05	40-45	49 \pm 2
	γ	62,8 \pm 0,7	25 \pm 1	3,4 \pm 0,4	8 \pm 1	0,8 \pm 0,4	0,3 \pm 0,4	0,25 \pm 0,02	0,24	38-42	51 \pm 2
ZM-LA	α	62,6 \pm 0,6	25 \pm 1	3,8 \pm 0,5	7 \pm 1	0,5 \pm 0,2	0,7 \pm 0,5	0,2 \pm 0,1	0,05	36-41	47 \pm 1
	γ	62 \pm 1	25,0 \pm 0,8	2,9 \pm 0,5	8,5 \pm 0,7	0,7 \pm 0,6	0,1 \pm 0,2	0,2 \pm 0,1	0,24	36-41	53 \pm 1
ZM-LR	α	62 \pm 1	25,3 \pm 0,7	4,0 \pm 0,7	6,2 \pm 0,6	1,2 \pm 0,4	0,8 \pm 0,4	0,18 \pm 0,05	0,05	36-42	46 \pm 2
	γ	62,3 \pm 0,9	24,8 \pm 0,8	3,1 \pm 0,7	8,1 \pm 0,5	1,1 \pm 0,3	0,1 \pm 0,2	0,2 \pm 0,1	0,24	36-42	54 \pm 2
ZTMA/ZTA-LA	α	61,2 \pm 0,9	27,0 \pm 0,8	4,5 \pm 0,7	6 \pm 1	0,5 \pm 0,5	0,6 \pm 0,5	0,25 \pm 0,09	0,05	40-46	46 \pm 2
	γ	63,0 \pm 0,7	24,1 \pm 0,3	2,9 \pm 0,3	8,1 \pm 0,9	0,5 \pm 0,3	0,7 \pm 0,6	0,27 \pm 0,08	0,24	36-39	54 \pm 2
ZTMA/ZTA-LR	α	62 \pm 1	26 \pm 1	4,3 \pm 0,5	5,9 \pm 0,4	0,6 \pm 0,3	0,3 \pm 0,4	0,26 \pm 0,08	0,05	38-44	48 \pm 3
	γ	63,0 \pm 0,3	24,0 \pm 0,4	2,8 \pm 0,6	8,2 \pm 0,7	1,1 \pm 0,4	0,3 \pm 0,3	0,36 \pm 0,08	0,24	35-39	52 \pm 3

Fonte: Autor.

Apêndice B: Célula eletroquímica convencional em diferentes concentrações de cloreto em temperatura ambiente

Tabela B1. Dados e os respectivos desvios de E_{ocp} obtidos após imersão nas diferentes soluções de NaCl por 24 h.

$[Cl^-]$ (mol L ⁻¹)	Experimento	E_{ocp} (V)
0,6	MB	-0,064±0,004
	S	-0,081±0,004
1	MB	-0,064±0,008
	S	-0,085±0,002
1,5	MB	-0,065±0,003
	S	-0,087±0,003
2	MB	-0,071±0,008
	S	-0,081±0,007
2,5	MB	-0,061±0,006
	S	-0,075±0,007
3	MB	-0,053±0,005
	S	-0,061±0,007

Fonte: Autor.

Tabela B2. Dados e desvios de E_{corr} , i_{corr} , i_{pass} , 1^o e 2^o E_{transp} . obtidos da curva de polarização, para as amostras MB e S em diferentes concentrações de NaCl.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	Amostra	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	i_{pass} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{transp} (1 ^o) (V)	E_{transp} (2 ^o) (V)
0,6	MB	-0,312±0,005	0,73±0,02	2,8±0,3	0,65±0,01	1,078±0,009
	S	-0,320±0,006	0,82±0,06	3,0±0,2	0,653±0,007	1,08±0,01
1	MB	-0,34±0,02	1,0±0,2	2,73±0,04	0,641±0,004	1,07±0,01
	S	-0,35±0,02	1,1±0,3	3,0±0,3	0,66±0,02	1,07±0,02
1,5	MB	-0,345±0,005	1,1±0,2	2,9±0,1	0,67±0,03	1,05±0,01
	S	-0,36±0,02	1,2±0,2	3,3±0,1	0,668±0,004	1,06±0,02
2	MB	-0,350±0,008	1,04±0,05	2,7±0,2	0,650±0,009	1,057±0,008
	S	-0,36±0,02	1,1±0,2	3,8±0,5	0,67±0,02	1,05±0,02
2,5	MB	-0,370±0,009	0,81±0,08	2,9±0,2	0,70±0,02	1,061±0,004
	S	-0,404±0,007	0,75±0,05	3,2±0,1	0,72±0,03	1,04±0,01
3	MB	-0,40±0,03	0,7±0,1	2,87±0,05	0,73±0,04	1,06±0,01
	S	-0,41±0,02	0,68±0,07	3,2±0,1	0,710±0,006	1,04±0,02

Fonte: Autor.

Tabela B3. Dados e desvios de i_{ss} e k obtidos da cronoamperometria, diretamente e pela equação 4 respectivamente, para as amostras MB e S em diferentes concentrações de NaCl.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	MB		S	
	i_{ss} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	k	i_{ss} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	k
0,6	0,14±0,01	0,82±0,02	0,23±0,01	0,78±0,04
1	0,133±0,006	0,80±0,08	0,208±0,007	0,7±0,1
1,5	0,156±0,009	0,77±0,02	0,235±0,009	0,71±0,06
2	0,154±0,008	0,76±0,05	0,266±0,008	0,69±0,04
2,5	0,172±0,008	0,83±0,04	0,271±0,008	0,71±0,02
3	0,161±0,007	0,84±0,05	0,24±0,01	0,80±0,03

Fonte: Autor.

Tabela B4. Dados e desvios obtidos a partir de EEC para as amostras MB e S nas diferentes concentrações de NaCl.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	Amostra	R _s (Ω cm ²)	CPE _F (μF cm ⁻² s ⁿ⁻¹)	n _F	R _{TC} (MΩ cm ²)	χ ² (10 ⁻³)
0,6	MB	11±1	47±4	0,921±0,005	1,8±0,1	1,0±0,3
	S	12±2	53±2	0,91±0,01	1,2±0,2	1,2±0,5
1	MB	7±2	41±6	0,938±0,008	1,37±0,05	1,9±0,3
	S	11±7	39±6	0,931±0,007	1,21±0,04	2,2±0,4
1,5	MB	5,4±0,3	39±5	0,94±0,01	1,32±0,12	1,6±0,4
	S	6,3±0,5	41±3	0,938±0,004	1,28±0,02	1,7±0,4
2	MB	4,9±0,6	39±1	0,941±0,003	1,47±0,04	1,4±0,2
	S	5±2	43±3	0,936±0,004	1,29±0,04	1,4±0,3
2,5	MB	4,4±0,8	34±2	0,948±0,003	1,7±0,1	1,9±0,4
	S	4±2	35±3	0,941±0,008	1,4±0,1	1,3±0,3
3	MB	1,99±0,09	30±2	0,948±0,007	2,4±0,2	1,8±0,2
	S	4,4±0,6	33±1	0,94±0,01	2,2±0,2	1,05±0,04

Fonte: Autor.

Tabela B5. Dados e desvios obtidos a partir de C_{eff} e d obtidos para as amostras MB e S nas diferentes concentrações de NaCl por diferentes métodos.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	Amostra	$C_{\text{eff-DS}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	d_{DS} (nm)	$C_{\text{eff-DN}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	d_{DN} (nm)	$C_{\text{eff-PL}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	d_{PL} (nm)
0,6	MB	25±1	0,56±0,03	70±9	0,20±0,02	9,1±0,2	1,52±0,03
	S	26±4	0,54±0,07	79±8	0,18±0,02	8±2	1,7±0,4
1	MB	24±2	0,58±0,04	54±10	0,26±0,05	11,1±0,6	1,25±0,07
	S	22±5	0,7±0,2	51±8	0,27±0,04	9±2	1,6±0,4
1,5	MB	22,9±0,8	0,60±0,02	51±9	0,28±0,05	11±1	1,2±0,1
	S	24±1	0,59±0,03	53±5	0,26±0,02	11,0±0,3	1,25±0,03
2	MB	22,8±0,3	0,605±0,009	50±2	0,27±0,01	11,3±0,6	1,23±0,06
	S	24±2	0,58±0,04	56±5	0,25±0,02	11,3±0,7	1,23±0,08
2,5	MB	21±1	0,66±0,03	43±4	0,32±0,03	11,3±0,6	1,22±0,07
	S	20±4	0,7±0,4	44±4	0,31±0,03	10±2	1,4±0,3
3	MB	17±2	0,8±0,4	38±2	0,37±0,02	10±2	1,4±0,3
	S	19±2	0,72±0,06	42±4	0,33±0,03	10±2	1,4±0,3

Fonte: Autor.

Tabela B6. Dados e desvios de N_D e N_A obtidos pelo método de Mott-Schottky para as amostras MB e S nas diferentes concentrações de cloreto.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	MB		S	
	N_D (10^{20} cm ⁻³)	N_A (10^{20} cm ⁻³)	N_D (10^{20} cm ⁻³)	N_A (10^{20} cm ⁻³)
0,6	12,2±0,1	17,5±0,8	15,6±0,5	18,2±0,3
1	14,6±0,6	18±1	16,3±0,7	18±2
1,5	13,5±0,8	13,8±0,7	20±1	19,0±0,6
2	19,9±0,6	17±1	23,1±0,9	18,1±0,6
2,5	18,3±0,4	20±1	23,15±0,05	24,7±0,3
3	14,6±0,2	20,4±0,3	21±2	29±2

Fonte: Autor.

Apêndice C: Estudo com minicélula eletroquímica em diferentes temperaturas

Tabela C1. Dados e desvios de E_{corr} , i_{corr} , i_{pass} , 1º e 2º E_{transp} . obtidos da curva de polarização para as amostras MB, ZM-LA e ZM-LR em diferentes temperaturas em solução 1 mol L⁻¹NaCl.

Temperatura (°C)	Amostra	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	i_{pass} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{transp} (1º) (V)	E_{transp} (2º) (V)
25	MB	-0,31±0,02	0,6±0,1	2,8±0,4	0,62±0,03	1,09±0,04
	ZM-LA	-0,34±0,01	0,8±0,1	3,3±0,3	0,63±0,03	1,11±0,02
	ZM-LR	-0,367±0,007	0,82±0,05	3,5±0,2	0,58±0,04	1,11±0,06
45	MB	-0,35±0,01	0,9±0,2	3,3±0,1	0,57±0,02	1,13±0,02
	ZM-LA	-0,363±0,005	1,00±0,04	3,2±0,2	0,59±0,01	1,051±0,007
	ZM-LR	-0,371±0,002	1,13±0,08	3,2±0,1	0,598±0,009	1,055±0,004
65	MB	-0,34±0,01	1,3±0,2	3,6±0,7	0,52±0,02	1,06±0,02
	ZM-LA	-0,36±0,02	1,3±0,2	4,32±0,07	0,46±0,02	1,08±0,02
	ZM-LR	-0,37±0,01	1,5±0,3	4,0±0,6	0,47±0,04	1,04±0,04
85	MB	-0,36±0,01	1,4±0,1	4,5±0,3	0,355±0,05	1,08±0,05
	ZM-LA	-0,371±0,008	1,5±0,2	4,6±0,3	0,35±0,04	1,07±0,05
	ZM-LR	-0,381±0,009	1,9±0,1	4,9±0,3	0,33±0,02	1,09±0,02

Fonte: Autor.

Tabela C2. Dados e desvios de i_{ss} e k obtidos da cronoamperometria, diretamente e pela equação 4 respectivamente, para as amostras MB, ZM-LA e ZM-LR em diferentes temperaturas em solução 1 mol L⁻¹ NaCl.

Temperatura (°C)	MB		ZM-LA		ZM-LR	
	i_{ss} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	k	i_{ss} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	K	i_{ss} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	k
25	0,14±0,02	0,99±0,02	0,23±0,01	0,89±0,03	0,20±0,03	0,836±0,008
45	0,26±0,02	0,609±0,004	0,291±0,001	0,649±0,005	0,295±0,005	0,59±0,01
65	0,274±0,006	0,59±0,01	0,303±0,007	0,595±0,007	0,284±0,006	0,547±0,001
85	0,32±0,01	0,541±0,003	0,305±0,001	0,582±0,004	0,34±0,01	0,51±0,01

Fonte: Autor.

Tabela C5. Dados e desvios de N_D e N_A obtidos pelo método de Mott-Schottky para as amostras MB, ZM-LA e ZM-LR em diferentes temperaturas em solução 1 mol L⁻¹ NaCl.

Temperatura (°C)	MB		ZM-LA		ZM-LR	
	N_D (10^{20} cm^{-3})	N_A (10^{20} cm^{-3})	N_D (10^{20} cm^{-3})	N_A (10^{20} cm^{-3})	N_D (10^{20} cm^{-3})	N_A (10^{20} cm^{-3})
25	3,4±0,1	5,6±0,2	5,2±0,3	6,6±0,3	5,408±0,002	7,6±0,5
45	4,4±0,2	7,0±0,2	5,9±0,4	8,9±0,2	6,4±0,1	9,5±0,2
65	5,46±0,03	9,2±0,4	6,8±0,1	9,3±0,4	6±1	10,66±0,06
85	5,6±0,3	17±1	5±1	13±1	6±1	18±1

Fonte: Autor.

Tabela C3. Dados e desvios obtidos a partir de EEC, para as amostras MB, ZM-LA e ZM-LR em diferentes temperaturas em solução 1 mol L⁻¹ NaCl.

Temperatura (°C)	Amostra	R _s (Ω cm ²)	CPE _F (μF cm ⁻² s ⁿ⁻¹)	n _F	R _{CT} (MΩ cm ²)	χ ² (10 ⁻³)
25	MB	8,8±0,2	18,7±0,2	0,92±0,04	1,3±0,1	2,5±2,0
	ZM-LA	8,6±0,1	19,2±0,9	0,925±0,002	1,05±0,06	4±1
	ZM-LR	8,41±0,05	20,1±0,5	0,920±0,002	0,905±0,005	3,8±0,4
45	MB	6,09±0,09	32±2	0,879±0,005	1,08±0,09	2±1
	ZM-LA	6,193±0,007	30±3	0,886±0,002	1,00±0,08	3±2
	ZM-LR	5,4±0,5	33±1	0,888±0,000	1±0,1	0,9±0,1
65	MB	4,9±0,1	27±2	0,904±0,006	0,86±0,07	1,7±0,5
	ZM-LA	4,78±0,07	33±2	0,89±0,01	0,89±0,08	1,10±0,03
	ZM-LR	5,1±0,2	33±1	0,873±0,003	0,85±0,09	1,3±0,5
85	MB	3,66±0,08	29±2	0,899±0,003	0,40±0,06	4±2
	ZM-LA	4,11±0,01	25,9±0,4	0,901±0,005	0,54±0,06	6,1±0,6
	ZM-LR	4,21±0,06	26,6±0,5	0,906±0,003	0,46±0,02	4,2±3,6

Fonte: Autor.

Tabela C4. Dados e desvios obtidos através de C_{eft} e d obtidos para as amostras MB, ZM-LA e ZM-LR em diferentes temperaturas em solução 1 mol L⁻¹ NaCl.

Temperatura (°C)	Amostra	$C_{\text{eft-DS}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	d_{DS} (nm)	$C_{\text{eft-DN}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	d_{DN} (nm)	$C_{\text{eft-PL}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	d_{PL} (nm)
25	MB	9,2±0,4	1,51±0,07	24,3±0,2	0,569±0,004	3,8±0,3	3,6±0,3
	ZM-LA	9,5±0,7	1,5±0,1	24±1	0,57±0,03	4,0±0,4	3,5±0,3
	ZM-LR	9,4±0,1	1,47±0,02	25,9±0,9	0,53±0,02	3,71±0,02	3,73±0,02
45	MB	9,8±0,1	1,41±0,02	52±5	0,27±0,03	2,5±0,1	5,5±0,2
	ZM-LA	10±1	1,4±0,1	47±7	0,30±0,04	2,8±0,2	5±0,3
	ZM-LR	11,1±0,2	1,25±0,03	51±3	0,27±0,01	3,13±0,07	4,4±0,1
65	MB	10,6±0,4	1,30±0,04	38±4	0,36±0,04	3,6±0,1	3,8±0,1
	ZM-LA	10,8±0,6	1,29±0,08	50±4	0,28±0,02	3,4±0,2	4,0±0,3
	ZM-LR	9,4±0,7	1,5±0,1	54±2	0,26±0,01	2,3±0,2	6,0±0,6
85	MB	10±1	1,4±0,1	38±3	0,37±0,03	3,5±0,4	4,1±0,5
	ZM-LA	9,5±0,4	1,46±0,06	34,6±0,8	0,399±0,009	3,3±0,3	4,3±0,4
	ZM-LR	10,4±0,1	1,33±0,02	34,6±0,9	0,40±0,01	3,7±0,2	3,7±0,2

Fonte: Autor.

Apêndice D: Estudo com célula convencional em diferentes potenciais aplicado em temperatura ambiente

Tabela D1. Dados e desvios de i_{ss} obtidos da cronoamperometria em 0, 200, 400, 550, 650, 800 e 1000 mV, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	Amostra	i_{ss} 0 mV ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	i_{ss} 200 mV ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	i_{ss} 400 mV ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	i_{ss} 550 mV ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	i_{ss} 650 mV ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	i_{ss} 800 mV ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	i_{ss} 1000 mV ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
0,6	MB	0,126±0,002	0,14±0,02	0,134±0,001	0,148±0,004	0,196±0,002	0,262±0,006	3,3±0,8
	S	0,23±0,02	0,23±0,03	0,226±0,001	0,254±0,004	0,328±0,002	0,364±0,001	6,5±0,1
1	MB	0,130±0,006	0,13±0,04	0,172±0,004	0,184±0,006	0,220±0,002	0,282±0,001	8,1±0,9
	S	0,23±0,01	0,21±0,04	0,242±0,006	0,27±0,01	0,348±0,001	0,379±0,006	10,04±0,03
1,5	MB	0,130±0,006	0,16±0,04	0,180±0,006	0,185±0,005	0,244±0,006	0,322±0,002	11±1
	S	0,24±0,02	0,24±0,02	0,231±0,001	0,296±0,002	0,346±0,000	0,378±0,006	15±2
2	MB	0,148±0,006	0,15±0,04	0,164±0,002	0,182±0,001	0,232±0,004	0,35±0,01	23±1
	S	0,24±0,01	0,27±0,03	0,241±0,001	0,312±0,004	0,34±0,02	0,460±0,002	164±28
2,5	MB	0,14±0,02	0,17±0,01	0,168±0,001	0,177±0,003	0,25±0,02	0,576±0,006	111±10
	S	0,21±0,01	0,27±0,08	0,248±0,002	0,29±0,01	0,362±0,001	0,83±0,02	519±44
3	MB	0,116±0,002	0,16±0,03	0,140±0,002	0,152±0,004	0,25±0,01	0,72±0,05	521±34
	S	0,22±0,02	0,24±0,02	0,24±0,01	0,259±0,001	0,363±0,000	1,14±0,02	679±37

Fonte: Autor.

Tabela D2. Dados e desvios obtidos a partir de EEC e C_{eff} e d resultante da aplicação de -200 mV vs. RE, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	Amostra	R_s (Ω cm ²)	CPE_F (μ F cm ⁻² s ⁿ⁻¹)	n_F	R_{CT} (k Ω cm ²)	χ^2 (10 ⁻³)
0,6	MB	4 \pm 3	60 \pm 1	0,885 \pm 0,006	99 \pm 3	2,0 \pm 0,8
	S	3 \pm 2	59 \pm 6	0,91 \pm 0,02	74,7 \pm 0,8	2,3 \pm 0,7
1	MB	6 \pm 1	53 \pm 3	0,90 \pm 0,02	105 \pm 3	2,1 \pm 0,8
	S	2,4 \pm 0,6	58,5 \pm 0,3	0,901 \pm 0,001	86,8 \pm 0,2	1,3 \pm 0,1
1,5	MB	6,9 \pm 0,2	56 \pm 1	0,866 \pm 0,006	127 \pm 1	4 \pm 1
	S	3,4 \pm 0,8	55,5 \pm 0,9	0,908 \pm 0,004	93,8 \pm 0,1	2,2 \pm 0,2
2	MB	4 \pm 1	56,8 \pm 0,8	0,92 \pm 0,01	128 \pm 1	1,18 \pm 0,08
	S	7,3 \pm 0,2	58,5 \pm 0,2	0,880 \pm 0,001	116 \pm 1	1,6 \pm 0,1
2,5	MB	3,9 \pm 0,3	53 \pm 1	0,918 \pm 0,002	164 \pm 20	1,2 \pm 0,2
	S	0,640 \pm 0,008	58,75 \pm 0,08	0,902 \pm 0,002	114 \pm 15	2,25 \pm 0,01
3	MB	4 \pm 2	48 \pm 2	0,907 \pm 0,004	257 \pm 34	1,0 \pm 0,3
	S	3 \pm 1	52 \pm 4	0,908 \pm 0,006	124 \pm 7	2,05 \pm 0,03

Fonte: Autor.

Tabela D3. Dados e desvios obtidos a partir de EEC e C_{eff} e d resultante da aplicação de 0 mV vs. RE, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	Amostra	R_s (Ω cm ²)	CPE_F ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$)	n_F	R_{CT} (k Ω cm ²)	χ^2 (10 ⁻³)
0,6	MB	14,8±0,2	44±12	0,92±0,02	472±5	1±1
	S	7,1±0,3	38,3±0,9	0,932±0,003	440±1	2±1
1	MB	4,5±0,3	35±1	0,930±0,002	561±60	3±1
	S	10,3±0,5	41±2	0,927±0,006	450±40	3,26±0,00
1,5	MB	5±3	40±6	0,93±0,01	592±10	2,09±0,05
	S	5±3	46±3	0,916±0,001	416±20	2,7±0,1
2	MB	2,16±0,02	32,5±0,8	0,938±0,002	695±20	2,0±0,4
	S	5±1	40±4	0,931±0,008	424±40	2,7±0,4
2,5	MB	2±1	30,9±0,3	0,938±0,001	791±40	1,3±0,3
	S	3,03±0,02	35,6±0,4	0,931±0,006	594±7	2,15±0,03
3	MB	1,84±0,04	32,8±0,9	0,928±0,001	961±50	1,8±0,1
	S	8±6	32±11	0,92±0,02	716±40	1,5±0,4

Fonte: Autor.

Tabela D4. Dados e desvios obtidos a partir de EEC e C_{eff} e d resultante da aplicação de 200 mV vs. RE, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	Amostra	R_s (Ω cm ²)	CPE_F ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$)	n_F	R_{CT} (k Ω cm ²)	χ^2 (10 ⁻³)
0,6	MB	4,5±0,2	19,4±0,2	0,94±0,06	1226±20	1,4±0,1
	S	9±5	20,0±0,1	0,940±0,001	853±20	1,7±0,6
1	MB	5,7±0,2	20,3±0,6	0,94±0,01	1172±100	2,0±0,2
	S	7±2	19,4±0,2	0,937±0,002	915±2	2,9±0,5
1,5	MB	5±1	24,2±0,9	0,929±0,006	1023±30	1,5±0,4
	S	7±2	19,71±0,03	0,942±0,000	764±2	2,0±0,2
2	MB	4,2±0,4	20,1±0,3	0,940±0,007	918±30	1,1±0,3
	S	7,3±0,6	19,7±0,4	0,942±0,002	820±40	2,1±0,5
2,5	MB	5,8±0,9	19,5±0,6	0,941±0,006	974±20	1,8±0,4
	S	4,4±0,2	20,7±0,8	0,93±0,01	838±80	3±1
3	MB	4,02±0,05	20,1±0,2	0,93±0,08	1178±80	1,5±0,5
	S	4,6±0,1	25,6±0,3	0,928±0,008	836±90	1,7±0,2

Fonte: Autor.

Tabela D5. Dados e desvios obtidos a partir de EEC e C_{eff} e d resultante da aplicação de 400 mV vs. RE, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl.

[Cl] (mol L ⁻¹)	Amostra	R _s (Ω cm ²)	CPE _F (μF cm ⁻² s ⁿ⁻¹)	n _F	R _{CT} (kΩ cm ²)	χ ² (10 ⁻³)
0,6	MB	7,3±0,4	21,9±0,4	0,924±0,003	1377±80	0,72±0,02
	S	5±2	20,8±0,1	0,920±0,001	1199±100	1,2±0,6
1	MB	7,5±0,1	21,6±0,4	0,928±0,004	1320±100	1,10±0,08
	S	3,9±0,1	27,8±0,9	0,920±0,002	848±30	1,4±0,1
1,5	MB	11±3	19,7±0,7	0,934±0,008	960±30	2,0±0,3
	S	9±5	26,4±0,2	0,928±0,001	786±2	1,7±0,2
2	MB	3,8±0,7	28±1	0,920±0,004	913±50	1,4±0,9
	S	4,0±0,5	25±3	0,927±0,007	793±20	2,6±0,2
2,5	MB	4±2	24,6±0,6	0,920±0,002	1139±10	1,1±0,6
	S	5±2	25±2	0,918±0,004	783±20	1,58±0,08
3	MB	7,43±0,06	21,46±0,03	0,919±0,000	1160±80	0,960±0,007
	S	3,7±0,6	20,1±0,1	0,935±0,003	830±60	3,2±0,4

Fonte: Autor.

Tabela D6. Dados e desvios obtidos a partir de EEC e C_{eff} e d resultante da aplicação de 550 mV vs. RE, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	Amostra	R _s (Ω cm ²)	CPE _F (μF cm ⁻² s ⁿ⁻¹)	n _F	R _{CT} (kΩ cm ²)	χ ² (10 ⁻³)
0,6	MB	8±1	22±1	0,915±0,003	1013±9	1,3±0,8
	S	10±3	23±1	0,910±0,005	781±6	1,8±0,2
1	MB	3,4±0,3	25±2	0,914±0,005	890±10	1,6±0,4
	S	7,1±0,1	25,1±0,6	0,913±0,001	564±8	1,5±0,3
1,5	MB	2,6±0,4	25±3	0,918±0,008	864±20	1,6±0,1
	S	4±2	25±2	0,912±0,006	565±30	2,2±0,1
2	MB	3,2±0,9	23±1	0,924±0,004	864±70	1,5±0,2
	S	4,3±0,4	25±2	0,914±0,004	626±30	1,32±0,04
2,5	MB	4±2	25±2	0,911±0,003	898±30	1,4±0,1
	S	6±2	23±1	0,916±0,002	600±40	2,2±0,6
3	MB	4±3	25±2	0,906±0,002	902±60	1,8±0,4
	S	4,2±0,8	23±1	0,912±0,000	602±6	2,0±0,6

Fonte: Autor.

Tabela D7. Dados e desvios obtidos a partir de EEC e C_{eff} e d resultante da aplicação de 650 mV vs. RE, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl.

[Cl] (mol L ⁻¹)	Amostra	R_s (Ω cm ²)	CPE_F ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$)	n_F	R_F (k Ω cm ²)	CPE_{DL} ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$)	n_{DL}	R_{CT} (k Ω cm ²)	χ^2 (10 ⁻⁴)
0,6	MB	7 \pm 5	25,7 \pm 0,8	0,908 \pm 0,004	44,2 \pm 0,2	4,4 \pm 0,4	0,64 \pm 0,02	736 \pm 42	2,3 \pm 0,1
	S	6 \pm 1	25,0 \pm 0,7	0,918 \pm 0,002	39 \pm 1	5,4 \pm 0,2	0,66 \pm 0,01	660 \pm 14	2,9 \pm 0,0
1	MB	4,3 \pm 0,2	27 \pm 2	0,918 \pm 0,004	66 \pm 13	5,0 \pm 0,3	0,666 \pm 0,004	666 \pm 10	2,4 \pm 0,4
	S	8,6 \pm 0,8	33 \pm 2	0,902 \pm 0,006	41 \pm 8	6,5 \pm 0,4	0,64 \pm 0,02	574 \pm 18	2,4 \pm 0,2
1,5	MB	8,7 \pm 0,8	29,6 \pm 0,3	0,908 \pm 0,001	61 \pm 18	5,7 \pm 0,3	0,660 \pm 0,001	564 \pm 2	2,4 \pm 0,2
	S	6,5 \pm 0,9	26,8 \pm 0,2	0,910 \pm 0,002	56,7 \pm 0,7	6 \pm 1	0,70 \pm 0,02	519 \pm 7	3,4 \pm 0,4
2	MB	5,3 \pm 0,5	28,4 \pm 0,9	0,908 \pm 0,001	48 \pm 2	6,2 \pm 0,3	0,62 \pm 0,01	602 \pm 10	1,8 \pm 0,3
	S	5,3 \pm 0,2	30 \pm 1	0,902 \pm 0,007	30 \pm 6	6,9 \pm 0,3	0,68 \pm 0,03	479 \pm 3	6,7 \pm 0,5
2,5	MB	5,3 \pm 0,4	28 \pm 1	0,906 \pm 0,004	31 \pm 5	5,88 \pm 0,08	0,63 \pm 0,04	578 \pm 8	2,1 \pm 0,7
	S	1,2 \pm 0,4	30,3 \pm 0,6	0,896 \pm 0,001	44 \pm 18	5,84 \pm 0,06	0,66 \pm 0,02	378 \pm 12	6,3 \pm 0,4
3	MB	9 \pm 5	32 \pm 1	0,900 \pm 0,002	49 \pm 16	6,99 \pm 0,02	0,650 \pm 0,002	600 \pm 41	1,7 \pm 0,2
	S	4,2 \pm 0,4	31,3 \pm 0,6	0,910 \pm 0,004	27 \pm 4	6,3 \pm 0,8	0,71 \pm 0,02	397 \pm 3	2,0 \pm 0,7

Fonte: Autor.

Tabela D8. Dados e desvios obtidos a partir de EEC e C_{eff} e d resultante da aplicação de 800 mV vs. RE, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	Amostra	R_s (Ω cm ²)	CPE_F ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$)	n_F	R_F (k Ω cm ²)	CPE_{DL} ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$)	n_{DL}	R_{CT} (k Ω cm ²)	χ^2 (10 ⁻⁴)
0,6	MB	10 \pm 3	25,2 \pm 0,2	0,914 \pm 0,002	32 \pm 8	5,4 \pm 0,1	0,67 \pm 0,01	644 \pm 4	1,85 \pm 0,6
	S	10 \pm 2	21,8 \pm 0,8	0,913 \pm 0,001	32 \pm 1	6,16 \pm 0,08	0,674 \pm 0,008	617 \pm 6	2,8 \pm 0,2
1	MB	11,2 \pm 0,1	19 \pm 1	0,911 \pm 0,000	26 \pm 2	6,4 \pm 0,3	0,66 \pm 0,01	635 \pm 20	1,9 \pm 0,1
	S	9 \pm 2	23,9 \pm 0,5	0,910 \pm 0,002	31 \pm 1	5,7 \pm 0,4	0,684 \pm 0,004	530 \pm 18	2,2 \pm 0,2
1,5	MB	2,18 \pm 0,04	23,6 \pm 0,8	0,902 \pm 0,000	63 \pm 2	5,7 \pm 0,5	0,662 \pm 0,01	566 \pm 22	5 \pm 2
	S	3 \pm 1	24 \pm 2	0,903 \pm 0,003	42 \pm 4	6,9 \pm 0,3	0,690 \pm 0,004	470 \pm 13	6 \pm 2
2	MB	5 \pm 3	29,2 \pm 0,2	0,918 \pm 0,002	34 \pm 2	6,24 \pm 0,08	0,654 \pm 0,002	520 \pm 30	4,4 \pm 0,3
	S	3 \pm 1	29,1 \pm 0,7	0,902 \pm 0,001	29 \pm 5	6,63 \pm 0,08	0,680 \pm 0,008	338 \pm 18	3,00 \pm 0,05
2,5	MB	1,6 \pm 0,1	23,9 \pm 0,2	0,907 \pm 0,008	40 \pm 6	7,2 \pm 0,3	0,659 \pm 0,000	426 \pm 2	4,5 \pm 0,6
	S	2 \pm 2	35 \pm 1	0,8995 \pm 0,008	21 \pm 2	7,5 \pm 0,5	0,69 \pm 0,02	299 \pm 11	6,2 \pm 0,2
3	MB	1,420 \pm 0,008	23,0 \pm 0,6	0,910 \pm 0,004	29 \pm 2	7,3 \pm 0,4	0,66 \pm 0,01	413 \pm 2	3,7 \pm 0,2
	S	1,50 \pm 0,07	26 \pm 2	0,895 \pm 0,001	22,2 \pm 0,6	7,8 \pm 0,2	0,65 \pm 0,02	248 \pm 40	2,0 \pm 0,6

Fonte: Autor.

Tabela D9. Dados e desvios obtidos a partir de EEC e C_{eff} e d resultante da aplicação de 1000 mV vs. RE, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	Amostra	R _s (Ω cm ²)	CPE _{FR} (μF cm ⁻² s ⁿ⁻¹)	n _{FR}	R _{FR} (Ω cm ²)	CPE _{DC} (μF cm ⁻² s ⁿ⁻¹)	n _{DC}	R _{TC} (Ω cm ²)	L (Hcm ²)	R _L (Ω cm ²)	χ ² (10 ⁻³)
0,6	MB	9±3	53±2	0,874±0,02	1134±90	50±10	0,92±0,04	5725±248	9272±3110	2933±76	0,4±0,2
	S	8±4	65±6	0,87±0,02	719±45	58±8	0,89±0,02	4119±363	5354±728	1982±3	0,179±0,001
1	MB	9±3	64±2	0,858±0,004	909±37	53±6	0,910±0,003	4237±412	6838±1026	2379±356	0,3±0,2
	S	6±1	76±4	0,866±0,006	515±34	55±2	0,880±0,002	3802±74	4253±260	1982±16	0,26±0,03
1,5	MB	4±1	66±12	0,840±0,04	765±8	75±10	0,908±0,04	2755±315	4092±760	1488±36	0,22±0,07
	S	5,0±0,2	84±10	0,830±0,01	581±16	71±5	0,89±0,01	2536±136	3263±142	1451±54	0,35±0,04
2	MB	6±2	116±9	0,766±0,009	660±66	81±6	0,924±0,006	1829±163	1449±407	996±105	0,6±0,4
	S	3±1	-----	-----	-----	554±88	0,799±0,002	75±11	40±3	65±8	1,8±0,7
2,5	MB	2,6±0,1	-----	-----	-----	176±20	0,776±0,001	384±73	111±40	261±52	3,7±0,9
	S	3,8±0,1	-----	-----	-----	834 ±81	0,795±0,006	52±4	30±2	47±3	1,03±0,07
3	MB	3±1	-----	-----	-----	785±36	0,790±0,000	56±2	36±3	54±2	1,4±0,2
	S	3,692±0,001	-----	-----	-----	154,6±0,5	0,776±0,001	38,6±0,3	34,1±0,9	39,2±0,1	1,3±0,1

Fonte: Autor.

Tabela D10. Dados e desvios obtidos a partir de R_p resultante da aplicação em -200, 0, 200, 400, 550, 650, 800 e 1000 mV, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	Amostra	R_p -200 mV (k Ω cm ²)	R_p 0,0 mV (k Ω cm ²)	R_p 200 mV (k Ω cm ²)	R_p 400 mV (k Ω cm ²)	R_p 550 mV (k Ω cm ²)	R_p 650 mV (k Ω cm ²)	R_p 800 mV (k Ω cm ²)	R_p 1000 mV (k Ω cm ²)
0,6	MB	99 \pm 3	472 \pm 5	1226 \pm 20	1377 \pm 82	1013 \pm 9	781 \pm 43	676 \pm 11	9,79 \pm 0,08
	S	75 \pm 0,8	440 \pm 0,3	853 \pm 20	1199 \pm 122	781 \pm 6	699 \pm 16	649 \pm 7	6,8 \pm 0,4
1	MB	105 \pm 3	561 \pm 55	1172 \pm 100	1320 \pm 112	890 \pm 10	732 \pm 23	661 \pm 18	7,5 \pm 0,8
	S	87 \pm 0,2	450 \pm 35	915 \pm 2	848 \pm 28	564 \pm 8	615 \pm 10	561 \pm 16	6,30 \pm 0,02
1,5	MB	128 \pm 1	592 \pm 10	960 \pm 30	1023 \pm 30	864 \pm 20	625 \pm 20	629 \pm 24	5,0 \pm 0,3
	S	94 \pm 0,1	416 \pm 25	764 \pm 2	786 \pm 2	565 \pm 30	576 \pm 6	512 \pm 18	4,6 \pm 0,2
2	MB	128 \pm 1	695 \pm 21	918 \pm 30	913 \pm 50	864 \pm 70	650 \pm 8	555 \pm 31	3,5 \pm 0,2
	S	116 \pm 1	424 \pm 39	820 \pm 40	793 \pm 20	626 \pm 30	509 \pm 3	367 \pm 13	0,14 \pm 0,02
2,5	MB	164 \pm 20	791 \pm 37	974 \pm 20	1139 \pm 10	898 \pm 30	609 \pm 13	466 \pm 8	0,6 \pm 0,1
	S	114 \pm 15	594 \pm 7	838 \pm 80	783 \pm 20	600 \pm 40	423 \pm 7	320 \pm 13	0,098 \pm 0,007
3	MB	257 \pm 40	961 \pm 53	1178 \pm 80	1160 \pm 75	902 \pm 60	649 \pm 58	442 \pm 4	0,110 \pm 0,004
	S	124 \pm 7	716 \pm 37	830 \pm 60	836 \pm 90	602 \pm 6	424 \pm 0,8	270 \pm 39	0,0776 \pm 0,0002

Fonte: Autor.

Tabela D11. Dados e desvios de C_{eff} e d obtidos para as amostras MB e S em diferentes concentrações de na solução de NaCl com aplicação de potencial de -200 mV por 1 h para crescimento do filme passivo.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	Amostra	$C_{\text{eff-DS}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	d_{DS} (nm)	$C_{\text{eff-DN}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	d_{DN} (nm)	$C_{\text{eff-PL}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	d_{PL} (nm)
0,6	MB	20±1	0,70±0,05	55±18	0,28±0,09	5±0,6	2,6±0,3
	S	24±4	0,58±0,08	69±10	0,20±0,03	9±2	1,6±0,4
1	MB	22±2	0,63±0,07	64±7	0,22±0,03	7±2	2,2±0,8
	S	22,0±0,7	0,63±0,02	69,9±0,6	0,198±0,002	7,3±0,1	1,88±0,03
1,5	MB	16,6±0,8	0,83±0,04	76±3	0,182±0,007	3,4±0,4	2,1±0,4
	S	23,3±0,1	0,592±0,004	66±2	0,211±0,006	8,2±0,6	1,7±0,1
2	MB	28±3	0,50±0,06	67±3	0,206±0,008	11±2	1,3±0,3
	S	20,4±0,2	0,677±0,008	75,86±0,09	0,1821±0,0002	4,79±0,06	1,88±0,04
2,5	MB	25±1	0,55±0,02	65±2	0,214±0,006	9,6±0,7	1,4±0,1
	S	19,3±0,4	0,72±0,01	72±1	0,191±0,003	7,4±0,2	1,86±0,06
3	MB	19,7±0,8	0,70±0,03	62±2	0,224±0,006	6,8±0,9	2,1±0,3
	S	21,0±0,2	0,658±0,006	63±6	0,22±0,02	7,4±0,2	1,86±0,06

Fonte: Autor.

Tabela D12. Dados e desvios de C_{eff} e d obtidos para as amostras MB e S em diferentes concentrações de na solução de NaCl com aplicação de potencial de 0 mV por 1 h para crescimento do filme passivo.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	Amostra	$C_{\text{eff-DS}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$)	d_{DS} (nm)	$C_{\text{eff-DN}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$)	d_{DN} (nm)	$C_{\text{eff-PL}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$)	d_{PL} (nm)
0,6	MB	23±2	0,60±0,05	59±15	0,25±0,06	8±1	1,7±0,3
	S	21,1±0,8	0,66±0,02	47,0±0,5	0,294±0,003	9,2±0,9	1,5±0,1
1	MB	17,9±0,4	0,77±0,02	43±1	0,32±0,01	7,94±0,08	1,74±0,02
	S	22,2±0,2	0,621±0,005	51±2	0,27±0,01	8,9±0,8	1,6±0,1
1,5	MB	21±1	0,67±0,05	52±7	0,27±0,04	8,7±0,8	1,6±0,1
	S	21±2	0,67±0,06	60±3	0,23±0,01	7,8±0,5	1,8±0,1
2	MB	17,2±0,1	0,803±0,005	40±1	0,345±0,008	8,75±0,08	1,58±0,02
	S	21,3±0,7	0,65±0,02	50±4	0,28±0,02	9,4±0,6	1,47±0,09
2,5	MB	16,1±0,6	0,86±0,03	38,1±0,1	0,362±0,001	8,4±0,3	1,65±0,05
	S	18±1	0,76±0,04	44,6±0,3	0,309±0,002	8±1	1,6±0,2
3	MB	15,5±0,2	0,89±0,01	43±1	0,322±0,008	7,25±0,04	1,90±0,01
	S	15±1	0,91±0,09	42±12	0,4±0,1	6,32±0,07	2,19±0,02

Fonte: Autor.

Tabela D13. Dados e desvios de C_{eff} e d obtidos para as amostras MB e S em diferentes concentrações de na solução de NaCl com aplicação de potencial de 200 mV por 1 h para crescimento do filme passivo.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	Amostra	$C_{\text{eff-DS}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	d_{DS} (nm)	$C_{\text{eff-DN}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	d_{DN} (nm)	$C_{\text{eff-PL}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	d_{PL} (nm)
0,6	MB	10,9±0,9	1,3±0,1	23,5±0,2	0,587±0,004	5,8±0,8	2,4±0,3
	S	11,5±0,2	1,21±0,02	24,0±0,1	0,576±0,003	5,7±0,2	2,44±0,07
1	MB	10,9±0,9	1,3±0,1	25±2	0,55±0,04	5±1	2,7±0,5
	S	10,7±0,2	1,30±0,02	23,5±0,2	0,587±0,004	5,2±0,3	2,7±0,1
1,5	MB	12,7±0,6	1,09±0,05	32±2	0,43±0,03	5,7±0,6	2,4±0,2
	S	11,4±0,2	1,21±0,02	23,29±0,04	0,593±0,001	5,818±0,009	2,374±0,004
2	MB	11,1±0,6	1,25±0,07	24,3±0,9	0,57±0,02	5,8±0,8	2,4±0,3
	S	11,5±0,6	1,20±0,06	23,4±0,3	0,591±0,007	5,9±0,4	2,4±0,2
2,5	MB	11,1±0,5	1,25±0,06	23,5±0,6	0,59±0,01	5,7±0,7	2,5±0,3
	S	10,6±0,7	1,31±0,08	25±2	0,55±0,04	5,1±0,9	2,8±0,5
3	MB	10±1	1,3±0,1	25,2±0,5	0,55±0,01	5±1	2,8±0,5
	S	13±1	1,1±0,1	32,5±0,7	0,42±0,01	6±1	2,5±0,4

Fonte: Autor.

Tabela D14. Dados e desvios de C_{eff} e d obtidos para as amostras MB e S em diferentes concentrações de na solução de NaCl com aplicação de potencial de 400 mV por 1 h para crescimento do filme passivo.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	Amostra	$C_{\text{eff-DS}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$)	d_{DS} (nm)	$C_{\text{eff-DN}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$)	d_{DN} (nm)	$C_{\text{eff-PL}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$)	d_{PL} (nm)
0,6	MB	10,66±0,08	1,30±0,01	29,0±0,8	0,48±0,01	4,4±0,2	3,1±0,2
	S	9,2±0,5	1,50±0,08	27,5±0,5	0,503±0,009	3,90±0,06	3,55±0,05
1	MB	11,0±0,3	1,26±0,03	28±1	0,49±0,01	4,8±0,3	2,9±0,2
	S	12,5±0,1	1,107±0,009	37±2	0,38±0,02	5,1±0,1	2,70±0,05
1,5	MB	10,8±0,7	1,28±0,08	24±2	0,57±0,04	5,0±0,7	2,8±0,4
	S	13,6±0,7	1,02±0,06	33,5±0,3	0,412±0,004	5,76±0,01	2,398±0,006
2	MB	12,47±0,06	1,108±0,006	37±3	0,38±0,03	5,2±0,2	2,66±0,08
	S	11,8±0,7	1,17±0,07	31±5	0,45±0,07	5,3±0,2	2,63±0,08
2,5	MB	10,9±0,5	1,27±0,06	33±1	0,42±0,01	4,53±0,05	3,05±0,03
	S	11±1	1,3±0,1	33±4	0,43±0,05	4,43±0,02	3,12±0,01
3	MB	9,93±0,03	1,391±0,004	28,5±0,2	0,485±0,003	3,91±0,03	3,53±0,03
	S	10,4±0,4	1,34±0,05	24,4±0,3	0,57±0,01	5,1±0,3	2,7±0,2

Fonte: Autor.

Tabela D15. Dados e desvios de C_{eff} e d obtidos para as amostras MB e S em diferentes concentrações de na solução de NaCl com aplicação de potencial de 550 mV por 1 h para crescimento do filme passivo.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	Amostra	$C_{\text{eff-DS}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$)	d_{DS} (nm)	$C_{\text{eff-DN}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$)	d_{DN} (nm)	$C_{\text{eff-PL}}$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$)	d_{PL} (nm)
0,6	MB	9,8±0,3	1,42±0,04	29±2	0,48±0,04	3,66±0,02	3,78±0,02
	S	9,8±0,2	1,41±0,03	30±3	0,46±0,04	3,4±0,2	4,0±0,2
1	MB	10,28±0,06	1,343±0,008	33±3	0,42±0,04	4,1±0,2	3,4±0,1
	S	11,0±0,2	1,25±0,02	32,3±0,9	0,43±0,01	4,03±0,02	3,42±0,01
1,5	MB	10,7±0,5	1,30±0,06	34±5	0,42±0,06	4,5±0,2	3,1±0,2
	S	10,2±0,2	1,36±0,03	33±4	0,42±0,05	4,0±0,2	3,5±0,2
2	MB	10,33±0,06	1,337±0,007	29±2	0,47±0,04	4,57±0,09	3,02±0,06
	S	10,7±0,4	1,29±0,05	33±3	0,42±0,04	4,19±0,04	3,30±0,03
2,5	MB	9,98±0,09	1,38±0,01	34±3	0,41±0,03	3,834±0,006	3,602±0,006
	S	10,0±0,7	1,4±0,1	29±2	0,48±0,03	3,90±0,02	3,54±0,02
3	MB	9±2	1,5±0,3	34±4	0,41±0,05	3,5±0,2	4,0±0,2
	S	9,3±0,7	1,5±0,1	29±2	0,48±0,03	3,6±0,2	3,9±0,2

Fonte: Autor.

Tabela D16. Dados de r (nm V^{-1}) obtidos diretamente e através da relação vista na equação 31, para as amostras MB e S em diferentes concentrações de NaCl.

[Cl⁻] (mol L⁻¹)	MB	S
0,6	3,901	5,101
1	3,012	3,257
1,5	2,815	3,021
2	2,641	3,335
2,5	3,566	2,882
3	4,065	2,458

Fonte: Autor.

Tabela D17. Dados e desvios de N_D e N_A obtidos através do método de Mott-Schottky para as amostras MB e S resultante da aplicação em 0, 200, 400 e 550 mV, para as amostras MB e S em diferentes soluções de NaCl.

[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	Amostra	N_D 0mV (10 ²⁰ cm ⁻³)	N_D 200mV (10 ²⁰ cm ⁻³)	N_D 400mV (10 ²⁰ cm ⁻³)	N_D 550mV (10 ²⁰ cm ⁻³)	N_A 0mV (10 ²⁰ cm ⁻³)	N_A 200mV (10 ²⁰ cm ⁻³)	N_A 400mV (10 ²⁰ cm ⁻³)	N_A 550mV (10 ²⁰ cm ⁻³)
0,6	MB	10,6±0,1	6,3±0,4	4,67±0,09	4,4±0,4	13,9±0,6	9,2±0,3	5,58±0,03	5,1±0,1
	S	11,6±0,6	7,7±0,5	5,8±0,1	6,3±0,1	16,2±0,6	12±2	6,7±0,6	7,3±0,3
1	MB	12,8±0,3	7,3±0,2	6,0±0,4	6,8±0,3	16,6±0,8	10,3±0,4	6,7±0,1	7±1
	S	12,85±0,09	8,4±0,7	6±1	8,196±0,006	21,53±0,04	12±1	8,4±0,7	6,5±0,3
1,5	MB	15,02±0,3	7,60±0,08	7,1±0,3	7,070±0,002	20±2	8±1	7,43±0,08	7,5±0,3
	S	15,5±0,4	8,2±0,6	7,5±0,4	7,92±0,06	26,9±0,7	11,3±0,3	8,39±0,07	8,06±0,02
2	MB	15,2±0,2	8,9±0,5	6,2±0,7	7,9±0,5	27±2	12,8±0,7	8,3±0,3	7,07±0,05
	S	17,9±0,9	9±1	8,6±0,3	8,51±0,07	34±1	14±1	10,3±0,2	8,42±0,03
2,5	MB	13,50±0,06	7,8±0,4	4,9±0,2	7,4±0,1	18,1±0,7	11,5±0,7	7,2±0,1	7,78±0,07
	S	19±2	8,6±0,8	5,8±0,2	7,636±0,008	26±1	13±1	7,6±0,2	8,21±0,02
3	MB	12,6±0,5	7,2±0,2	4,2±0,4	6,7±0,1	14,91±0,07	9,4±0,9	5,8±0,7	7,4±0,3
	S	16,2±0,8	9,2±0,3	4,94±0,06	7,3±0,1	21±2	13±2	6,4±0,5	7,59±0,01

Fonte: Autor.