

Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
UNESP

**“Estudo da Corrosão de Aços de Elevado Limite Elástico e das suas Uniões com
Metais Duros ou Cermet e com Aço/WC-Co em NaCl 0,6 mol L⁻¹”**

Adriano Heleno Akita

Dissertação de Mestrado

Assis Vicente Benedetti
Orientador

- Araraquara 2009 -

**Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
UNESP**

**“Estudo da Corrosão de Aços de Elevado Limite Elástico e das suas Uniões com
Metais Duros ou Cermet e com Aço/WC-Co em NaCl 0,6 mol L⁻¹”**

Adriano Heleno Akita

Dissertação apresentada no Instituto de Química da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
Campus de Araraquara, para obtenção do título de
Mestre em Química (Área de Concentração: Físico-Química).

- Araraquara 2009 -

Adriano Heleno Akita

Nascimento: 28 de Maio de 1985
Nacionalidade: Brasileira
Naturalidade: Mogi-Guaçu - SP
Estado Civil: Solteiro
Filiação: Oscar Yoshimy Akita e Aparecida Helena da Silva
Endereço: Av. Alberto Toloi, n. 185, ap. 33 bl. 3, Araraquara – SP
E-mail: adriano.akita@gmail.com

Formação Acadêmica

Mestrado em Química

Curso de Pós-Graduação em Química, área de concentração: Físico-Química. Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara – SP. A concluir.

Bacharel em Química Tecnológica

Curso de Bacharelado em Química Tecnológica. Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara – SP. Concluído em Dezembro de 2006.

Ensino Médio

Colégio Celtas de Votuporanga – Votuporanga – SP. Concluído em Dezembro de 2002.

Ensino Fundamental

Escola Estadual Dr. José Manoel Lobo – Votuporanga – SP. Concluído em Dezembro de 1999.

Dedico

aos meus pais, Oscar e Aparecida
por me darem o apoio necessário
para eu chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me proporcionar a oportunidade de passar por mais esta etapa da minha vida.

À toda minha família, pela confiança, apoio e incentivo durante toda minha vida.

Aos meus amigos de Votuporanga, aos que conheci em Araraquara por toda nossa convivência, e em especial ao pessoal do laboratório – GEMAT, pela convivência e grande ajuda.

Em especial à Fabíola por me fazer uma pessoa ainda mais feliz, pela enorme amizade, carinho, apoio, companhia, ajuda, paciência, etc.

Ao Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti, que eu admiro muito por sua capacidade de orientação, paciência, confiança, respeito, amizade, disponibilidade, personalidade incomparável, etc.

Ao Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara pelas inúmeras idéias, persistência, atenção, confiança, e dedicação à pesquisa.

À Prof. Dr. Sidineia Barrozo pela grande ajuda nas questões matemáticas.

À D. Maria Helena Dametto e Sr. Sebastião Dametto pelas inúmeras ajudas e dedicação.

À Neide pelos momentos de descontração.

Aos Srs. César e Paulo pela ajuda com as questões de materiais para construção das células eletroquímicas. Ao pessoal da biblioteca pela prontidão, ao pessoal da SPG pelo empenho, ao corpo docente pelos ensinamentos, ao pessoal da limpeza pelo apoio, ao pessoal do posto da FAPESP pelas informações, e à todas as pessoas que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Química – UNESP – Araraquara – SP.

À FAPESP pela bolsa de mestrado concedida (proc. 07/53633-0) possibilitando o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo:

Dois sistemas foram estudados utilizando uma microcélula desenvolvida no laboratório: a) ferricianeto/ferrocianeto em KCl 0,6 mol L⁻¹ e em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e b) aços ferramentas SAE 1045 e X155CrVMo12-1 e as respectivas regiões aço/cermet/níquel-cobre-níquel/aço em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. Na primeira parte, o sistema ferri/ferrocianeto foi estudado por voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) sobre Pt e carbono vítreo com eletrodos de tamanho convencional e com a microcélula (capilares de 200 e 1200 μm de diâmetro). Os valores de separação dos picos de corrente anódica e catódica e a razão entre as correntes desses picos ($i_{pc}/i_{pa} > 0,90$) sugerem um processo de eletrodo quase-reversível sem reação química acoplada para todas as condições estudadas. Os valores das funções-corrente mostram diferenças significativas e os coeficientes de difusão diferem em ca. uma ordem de grandeza entre a microcélula e a célula convencional. Espectros de impedância eletroquímica para a microcélula foram similares aos obtidos em eletrodo convencional mostrando uma constante de tempo em alta frequência associada à transferência de carga e perfil típico de difusão do tipo de Warburg na região de médias frequências. Em baixas frequências há um desvio do comportamento esperado para uma difusão do tipo de Warburg.

Na segunda parte, os aços ferramenta estudados antes da solda foram SAE 1045, X155CrVMo12-1 (F521) e 90MnCrV8 (F522) usando célula convencional e os dois primeiros também com a microcélula. A microcélula foi usada para os estudos eletroquímicos das regiões aço/cermet/níquel-cobre-níquel/aço formadas pela solda do tipo difusão dinâmica, uma vez que é praticamente impossível preparar um eletrodo com composição semelhante àquela da região de solda. A superfície atacada por solução aquosa de cloreto foi observada em tempo real usando um microscópio. Estudos eletroquímicos e microscópicos permitiram distinguir as diferentes regiões da amostra soldada sendo o cermet o que menos sofreu corrosão. Nesta região a matriz de cobalto se dissolveu e os carbonetos atuaram como sítios catódicos. Os aços sofreram intensa corrosão e a análise por espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDS) mostrou grande quantidade de oxigênio, provavelmente na forma de óxidos/hidróxidos de ferro. Na região de níquel-cobre-níquel o cobre foi mais susceptível à corrosão, onde a análise por EDS mostrou maior quantidade de cloreto, provavelmente na forma de cloreto cuproso. O aço se corroeu na região aço/cermet.

Palavras-chave: Ferro/ferricianeto, aços ferramenta, microcélula, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Abstract:

Two systems were studied using a home made microcell: a) ferricyanide/ferrocyanide in 0.6 mol L^{-1} KCl and in 0.1 mol L^{-1} H_2SO_4 , and b) the SAE 1045 and X155CrVMo12-1 tool steels and the corresponding steel/cermet/níquel-copper-nickel/steel interphases in 0.6 mol L^{-1} NaCl solution. In the first part, the ferri/ferrocynide system was studied by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on Pt and glassy carbon electrodes with electrodes of conventional size and with a microcell (capillaries of 200 and 1200 μm diameter). For all conditions studied, the anodic and cathodic peak potential difference and the anodic and cathodic current peak ration values suggest a quasi-reversible charge transfer process without coupled chemical reactions. Comparing microcell and conventional cell the current function values showed some significant differences and the diffusion coefficient values are ca. one order of magnitude different each other. Electrochemical impedance spectra were similar for both microcell and conventional cell and were interpreted considering a time constant at high frequencies related to the charge transfer reaction and a typical Warburg type diffusion at middle frequencies region. At low frequencies a deviation from the expected typical Warburg type diffusion was observed.

In the second part, the SAE 1045, X155CrVMo12-1 (F521) and 90MnCrV8 (F522) tool steels were studied using a conventional cell and the first two steels also with a microcell. The microcell was mainly used to investigate the steel/cermet/nickel-copper-nickel/steel regions prepared by dynamic diffusion bond, since is almost impossible to prepare an electrode with the same composition of the welding region. The attacked surface by using chloride solution was observed in real time by means of a microscope. Electrochemical and microscopic studies allowed distinguishing the different regions in the welded sample, being the cermet the less corroded region. In this region the matrix of cobalt was dissolved and the tungsten carbides acted as cathodic sites for the reduction of oxygen probably. The steels regions underwent severe corrosion and the energy dispersive x-ray analysis (EDXS) showed great amount of oxygen, probably as iron oxide/hydroxide. Copper was the most susceptible to corrosion at the nickel-copper-nickel region, since EDXS spectrum showed great quantity of chloride, probably as cuprous chloride. The steel was severely corroded at the steel/cermet region.

Keywords: Ferrocynide/ferricyanide, tool steels, microcell, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy.

Sumário

I. Introdução e objetivos	21
II. Revisão bibliográfica	28
II.1. Aços ferramenta	28
II.2. Microeletroquímica.....	31
III. Procedimento experimental	35
III.1. Materiais e eletrodos de trabalho.....	35
III.2. Células eletroquímicas.....	38
III.3. Ensaio eletroquímicos	42
IV. Resultados e discussão	44
IV.1. Estudo do sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$	44
IV.1.1. Em célula convencional utilizando eletrodo de Pt e solução de KCl 0,5 mol L ⁻¹ e em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	45
IV.1.1.1. Potencial de Circuito Aberto (E _{OC}).....	45
IV.1.1.2. Voltametria Cíclica (CV).....	45
IV.1.1.3. Polarização potenciodinâmica (Curvas de Polarização - CP)	49
IV.1.1.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	50
IV.1.2. Em solução de KCl 0,5 mol L ⁻¹ usando microcélula e eletrodo de Pt	53
IV.1.2.1. Potencial de circuito aberto	53
IV.1.2.2. Voltametria cíclica.....	53
IV.1.2.3. Polarização potenciodinâmica	56
IV.1.2.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	57
IV.1.3. Em solução de H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ usando célula convencional e	59
IV.1.3.1. Potencial de circuito aberto	59
IV.1.3.2. Voltametria cíclica.....	59
IV.1.3.3. Polarização potenciodinâmica	61
IV.1.3.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	62
IV.1.4. Em solução de H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ usando microcélula e carbono vítreo	64

IV.1.4.1. Potencial de circuito aberto	64
IV.1.4.2. Voltametria cíclica.....	65
IV.1.4.3. Polarização potenciodinâmica	68
IV.1.4.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	69
IV.2. Estudos do aço SAE 1045 (F114) antes da solda e após a solda, e região da solda.....	73
IV.2.1. Aço SAE 1045 antes da solda em célula convencional.....	73
IV.2.1.1. Potencial de circuito aberto	73
IV.2.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	74
IV.2.1.3. Polarização potenciodinâmica	76
IV.2.2. Aço SAE 1045 antes da solda usando a microcélula	77
IV.2.2.1. Potencial de circuito aberto	77
IV.2.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	78
IV.2.2.3. Polarização potenciodinâmica	80
IV.2.3. Aço SAE 1045 soldado usando microcélula, distante da solda	82
IV.2.3.1. Potencial de circuito aberto	83
IV.2.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	84
IV.2.3.3. Polarização potenciodinâmica	85
IV.2.4. Aço SAE 1045 soldado usando microcélula, sobre o cermet....	89
IV.2.4.1. Potencial de circuito aberto	90
IV.2.4.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	91
IV.2.4.3. Polarização potenciodinâmica	91
IV.2.5. Aço SAE 1045 soldado usando microcélula, na interfase aço/cermet	94
IV.2.5.1. Potencial de circuito aberto	95
IV.2.5.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	95
IV.2.5.3. Polarização potenciodinâmica	96
IV.2.6. Aço SAE 1045 soldado usando microcélula, na interfase cermet/Ni-Cu-Ni/aço	99
IV.2.6.1. Potencial de circuito aberto	100
IV.2.6.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	101
IV.2.6.3. Polarização potenciodinâmica	102

IV.2.7. Estudo de polarização potenciodinâmica do aço SAE 1045 antes da solda usando micro e macrocélula com potencial inicial em $-0,050 V/E_{oc}$	106
IV.3. Estudos do aço X155CrVMo12-1 (F521) antes e após da solda, e na região da solda.....	108
IV.3.1. Aço X155CrVMo12-1 antes da solda em célula convencional.	108
IV.3.1.1. Potencial de circuito aberto	108
IV.3.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	109
IV.3.1.3. Polarização potenciodinâmica	110
IV.3.2. Estudos do aço X155CrVMo12-1 usando microcélula longe da solda.....	111
IV.3.2.1. Potencial de circuito aberto	111
IV.3.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	112
IV.3.2.3. Polarização potenciodinâmica	113
IV.3.3. Estudos do aço X155CrVMo12-1 (F521) usando microcélula sobre o cermet	114
IV.3.3.1. Potencial de circuito aberto	114
IV.3.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	115
IV.3.4. Aço X155CrVMo12-1 soldado usando microcélula, na interfase aço/cermet	116
IV.3.4.1. Potencial de circuito aberto	116
IV.3.4.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	117
IV.3.5. Aço X155CrVMo12-1 soldado usando microcélula, na interfase cermet /Ni-Cu-Ni/aço	118
IV.3.5.1. Potencial de circuito aberto	118
IV.3.5.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	119
IV.4. Estudos do aço 90MnCrV8 (F522) antes da solda em célula convencional	121
IV.4.1. Potencial de circuito aberto.....	121
IV.4.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	121
IV.4.3. Polarização potenciodinâmica	123
V. Conclusões.....	125

Lista de Figuras

- Figura 1.** (a) Arranjo da solda por difusão (dimensão em mm) e (b) Ciclo na difusão dinâmica para a solda. Isoterma 1: 850 °C; 23-30 MPa (carga); 10 min. Isoterma 2: 600 °C; 11-15 MPa (carga); 5 min. Freqüência para ambas as isotermas: 4 Hz [21]..... 37
- Figura 2.** Modelo esquemático da amostra de aço soldado. 38
- Figura 3.** Esquemas das microcélulas desenvolvidas no laboratório. 1 – eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl_(sat). 2 – Capacitor de 32 nF (nanoFarad). 3 – Fio de Pt (d = 76 ou 100 µm). 4 – Espiral de Pt (d ≈ 0,5 cm). 5 – Eletrodo de trabalho. 6 – Entrada de eletrólito por meio de uma mangueira e seringa. d – Distância de aproximadamente 1 mm entre a ponta do fio de Pt (3) e a borda do capilar: (a) Primeiro modelo utilizado para os estudos eletroquímicos. (b) Modelo melhorado para permitir a aproximação entre os eletrodos auxiliar e de trabalho. (c) Modelo com a menor distância entre eletrodos auxiliar e trabalho, menor resistência na célula..... 40
- Figura 4.** Capilar com diâmetro de aproximadamente 200 µm utilizado para fazer o contato do eletrólito com o eletrodo de trabalho a microcélula. 41
- Figura 5.** Microscópio óptico com uma microcélula fixada no lugar de uma lente objetiva e detalhe da microcélula (comprimento ≈ 4 cm). 41
- Figura 6.** (a) Voltamogramas com diferentes velocidades de varreduras (v entre 10 e 120 mV s⁻¹) e (b) variação da corrente de pico anódica e catódica com raiz quadrada da velocidade de varredura do sistema Pt/Fe(CN)₆^{3-/4-} 4 x 10⁻³ mol L⁻¹ em KCl 0,5 mol L⁻¹ em célula convencional (A_{geom} = 3,1 x 10⁻² cm²). 47
- Figura 7.** (a) Voltamogramas com diferentes velocidades de varreduras (v entre 10 e 120 mV s⁻¹) e (b) variação da corrente de pico anódica e catódica com raiz quadrada da velocidade de varredura do sistema Pt/Fe(CN)₆^{3-/4-} 4 x 10⁻³ mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ em célula convencional (A_{geom} = 3,1 x 10⁻² cm²)..... 48
- Figura 8.** Curvas de polarização em célula convencional (A_{geom} = 3,1 x 10⁻² cm²) do sistema Pt/Fe(CN)₆^{3-/4-} 4 x 10⁻³ mol L⁻¹ em KCl 0,5 mol L⁻¹. 49
- Figura 9.** (a) Gráficos no plano complexo em célula convencional (A_{geom} = 3,1 x 10⁻² cm²) (Nyquist) do sistema Pt/Fe(CN)₆^{3-/4-} 4 x 10⁻³ mol L⁻¹ em KCl 0,5 mol L⁻¹ e (b) circuito equivalente ajustado..... 51

- Figura 10.** Relação entre impedância real Faradaica (Z_{re}) em $\Omega \text{ cm}^2$ e $\omega^{-1/2}$ em $\text{rad}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$, correspondente respectivamente aos experimentos 1, 2 e 3 em meio de KCl..... 52
- Figura 11.** Voltamogramas cíclicos do sistema $\text{Pt/Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$) com diferentes velocidades de varreduras: (a) v entre 10 e 100 mV s^{-1} e (b) $v = 1,0 \text{ mV s}^{-1}$ 54
- Figura 12.** Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura (a) $v = 0,167$ e (b) $v = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$ do sistema $\text{Pt/Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$)..... 55
- Figura 13.** Variação da corrente de pico anódica e catódica com raiz quadrada da velocidade de varredura, obtida a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 11 (a). 55
- Figura 14.** Curvas de polarização do sistema $\text{Pt/Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula, $A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, $v = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$. (a) faixa de potencial entre aproximadamente $-0,1 \text{ V}$ e $0,6 \text{ V}$. (b) faixa de potencial entre aproximadamente $0,1 \text{ V}$ e $0,4 \text{ V}$ 56
- Figura 15.** (a) Gráfico no plano complexo (Nyquist) do sistema $\text{Pt/Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$) e (b) circuito equivalente. 57
- Figura 16.** Relação entre $Z_{re}F$ em $\Omega \text{ cm}^2$ e $\omega^{-1/2}$ em $\text{rad}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ 58
- Figura 17.** Voltamogramas com diferentes velocidades de varreduras (entre 10 e 100 mV s^{-1}) do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em célula convencional ($A_{geom} = 7,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$). 60
- Figura 18.** Variação da corrente de pico anódica e catódica com raiz quadrada da velocidade de varredura, obtida através dos voltamogramas com diferentes velocidades de varreduras do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em célula convencional ($A_{geom} = 7,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$). 61
- Figura 19.** Curvas de polarização do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula, $A_{geom} = 7,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$, $v = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$ 62
- Figura 20.** (a) Gráficos no plano complexo (Nyquist) do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em célula convencional ($A_{geom} = 7,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$). (b) Relação entre a impedância real faradaica e inverso da raiz quadrada da frequência angular..... 63

- Figura 21.** Circuito equivalente que ajustado para o sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 4×10^{-3} mol L⁻¹ em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ em célula convencional ($A_{\text{geom}} = 7,1 \times 10^{-2}$ cm²)..... 63
- Figura 22.** Voltamogramas com diferentes velocidades de varreduras ($v = 50, 60, 70, 80, 90$ e 100 mV s⁻¹) do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 4×10^{-3} mol L⁻¹ em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4}$ cm²). 66
- Figura 23.** Relação entre capacitância (ou seja, i/v) em função do potencial. . 67
- Figura 24.** Voltamogramas com velocidades de varredura $v = 40$ e $0,1$ mV s⁻¹ do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 4×10^{-3} mol L⁻¹ em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4}$ cm²). 67
- Figura 25.** Variação da corrente de pico anódica e catódica com raiz quadrada da velocidade de varredura, obtida através dos voltamogramas com velocidades de varreduras $v = 50, 60, 70, 80, 90$ e 100 mV s⁻¹ do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 4×10^{-3} mol L⁻¹ em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4}$ cm²). 68
- Figura 26.** Curvas de polarização do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 4×10^{-3} mol L⁻¹ em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ em microcélula, $A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4}$ cm², $v = 0,1$ mV s⁻¹. 69
- Figura 27.** (a) Gráficos no plano complexo (Nyquist) do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 4×10^{-3} mol L⁻¹ em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4}$ cm²), na faixa de frequência de 100 kHz a 100 mHz, e amplitude de 10 mV (rms). (b) Relação entre a impedância real faradaica e inverso da raiz quadrada da frequência angular. 70
- Figura 28.** Gráfico no plano complexo (Nyquist) do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 4×10^{-3} mol L⁻¹ em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4}$ cm²). (a) na faixa de frequência de 500 kHz a 100 mHz, e amplitude de 5 mV (rms). (b) Relação entre a impedância real faradaica e inverso da raiz quadrada da frequência angular. 70
- Figura 29.** Circuito equivalente que ajusta os dados experimentais de EIS do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 4×10^{-3} mol L⁻¹ em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4}$ cm²). 71
- Figura 30.** (a) Valores de E_{oc} medidos durante 2 h para o eletrodo de aço SAE 1045, antes da solda, imerso em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ saturada em ar, estática, a 25 °C, em célula convencional ($A_{\text{geom}} = 0,385$ cm²). (b) Microscopia óptica da superfície do aço após a curva de polarização. (c) Microscopia óptica mostrando a região corroída (que ficou em contato com o eletrólito) e a região polida (que permaneceu sem contato com o eletrólito). 73

- Figura 31.** Gráficos de impedância (a) no plano complexo e (b) do tipo Bode do aço SAE 1045 antes da solda, obtidos em solução saturada em ar e estática de NaCl 0,6 mol L⁻¹, em célula convencional ($A_{geom} = 0,385 \text{ cm}^2$), juntamente com os resultados da aplicação do algoritmo Z-HIT..... 75
- Figura 32.** Circuito equivalente ajustado para a EIS do aço SAE 1045 antes da solda..... 75
- Figura 33.** Curvas de polarização para o aço SAE 1045 antes da solda, obtidas em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, $v = 0,17 \text{ mV s}^{-1}$ ($A_{geom} = 0,385 \text{ cm}^2$). 77
- Figura 34.** Gráfico de OCP do aço base SAE 1045 em NaCl 0,6 mol L⁻¹ em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). 78
- Figura 35.** Gráficos de Nyquist e Bode de EIS do aço SAE 1045 em NaCl 0,6 mol L⁻¹ em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$)..... 79
- Figura 36.** Curva de polarização do aço SAE 1045 antes da solda, em NaCl 0,6 mol L⁻¹ em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$) $v = 0,167 \text{ mV s}^{-1}$. (a) Ensaio realizado com potencial inicial de varredura igual a -0,250 V vs. E_{OC} . (b) Ensaio realizado imediatamente após a imersão do eletrodo no eletrólito, com início da varredura em -0,050 V vs. E_{OC} 81
- Figura 37.** Micrografia do aço base SAE 1045 após os ensaios em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). 81
- Figura 38.** (a) Micrografias SEM do aço antes da soldagem e (b) micrografias SEM da interfase aço/WC-Co após o processo de soldagem..... 83
- Figura 39.** Gráfico de E_{OC} do aço SAE 1045 soldado, medido em NaCl 0,6 mol L⁻¹ em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$) e distante da solda. 84
- Figura 40.** Gráficos de EIS (a) no plano complexo (Nyquist) e (b) do tipo Bode sobre o aço SAE 1045, longe da solda, em NaCl 0,6 mol L⁻¹, em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). 85
- Figura 41.** Curvas de polarização do aço SAE 1045 soldado obtidas em NaCl 0,6 mol L⁻¹ em microcélula, distante da solda ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). (a) Potencial inicial de varredura igual a -0,250 V vs. E_{OC} . (b) Ensaio realizado imediatamente após a imersão com início da varredura em -0,050 V vs. E_{OC} (potencial medido imediatamente após a imersão). 86
- Figura 42.** Curvas de polarização do aço SAE 1045 soldado, obtidos em NaCl 0,6 mol L⁻¹ em microcélula e distante da solda, com potencial inicial de -0,050 V vs. E_{OC} medido logo após o contato do aço com o eletrólito. (a) Diâmetro interno (ϕ_{in}) do capilar = 200 μm . (b) $\phi_{in} = 1200 \mu\text{m}$ 87
- Figura 43.** Micrografia do aço SAE 1045 soldado após os ensaios em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$), distante da solda. 87

- Figura 44.** Espectro de EDS do aço SAE 1045 soldado após o ensaio de CP numa região distante da solda e micrografia dessa região. 88
- Figura 45.** Micrografia registrada por SEM do WC-Co (cermet) sobre o aço SAE 1045 antes do processo de soldagem. 89
- Figura 46.** Curva de E_{OC} -tempo do cermet soldado com o aço SAE 1045, obtida em NaCl 0,6 mol L⁻¹ utilizando a microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). 90
- Figura 47.** Gráficos de impedância (a) no plano complexo (Nyquist) e (b) Bode ângulo de fase e módulo de impedância do cermet soldado ao aço SAE 1045 em NaCl 0,6 mol L⁻¹ utilizando microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). 91
- Figura 48.** Curva de polarização da região do cermet soldado ao aço SAE 1045, obtida em NaCl 0,6 mol L⁻¹ em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). (a) Curva registrada após a medida de EIS, e com potencial inicial da varredura em -0,250 V vs. E_{OC} . (b) Curva registrada sem estabilização do potencial, com início da varredura em -0,050 V vs. E_{OC} medido imediatamente após o contato. 92
- Figura 49.** Micrografia do cermet soldado no aço SAE 1045 após os ensaios eletroquímicos em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). 93
- Figura 50.** Micrografia SEM e espectro de EDS da região do cermet após os experimentos eletroquímicos com a microcélula..... 94
- Figura 51.** Gráfico de OCP da interfase cermet/aço SAE 1045 em NaCl 0,6 mol L⁻¹ usando microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$)..... 95
- Figura 52.** Gráficos de impedância (a) no plano complexo (Nyquist) e (b) Bode ângulo de fase e modulo de impedância da interfase aço/cermet na região da solda, em NaCl 0,6 mol L⁻¹ com a microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). 96
- Figura 53.** Curva de polarização da interfase cermet/aço SAE 1045 em NaCl 0,6 mol L⁻¹ em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). (a) Curva registrada após medida de impedância eletroquímica, e iniciada em -0,250 V vs. E_{OC} . (b) Curva registrada sem estabilização do potencial, e iniciada em -0,050 V vs. E_{OC} medido imediatamente após o contato do eletrodo com o eletrólito. 97
- Figura 54.** Micrografia da interfase cermet/aço SAE 1045 após os ensaios com a microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). 97
- Figura 55.** Espectro de EDS da região indicada na micrografia e que faz parte da interfase cermet/aço SAE 1045, após os ensaios eletroquímicos..... 98
- Figura 56.** Mapa de elementos da interfase após a realização dos ensaios a seguir. Na ordem, seguem os mapas para O, Cl, Ni, Cu, Fe, C, Co, e W

- (Obtido em colaboração com o Prof. Lorenzo Fedrizzi da Universidade de Udine – Itália). 100
- Figura 57.** Gráfico de E_{OC} da região da solda na interfase cermet/Ni-Cu-Ni/aço SAE 1045 em NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ medido com a microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). 101
- Figura 58.** (a) Gráfico no plano complexo e (b) do tipo Bode e Bode-ângulo de fase na interfase cermet/Ni-Cu-Ni/aço SAE 1045 em NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ com a microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). 102
- Figura 59.** Curva de polarização da interfase cermet/Ni-Cu-Ni/aço SAE 1045 em NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ com a microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). (a) Curva registrada após a medida de impedância eletroquímica e iniciando em $-0,250 \text{ V vs. } E_{OC}$. (b) Curvas registradas sem estabilização do potencial e iniciando em $-0,050 \text{ V vs. } E_{OC}$ medido imediatamente após o contato eletrodo/solução. 103
- Figura 60.** Micrografias da interfase cermet/Ni-Cu-Ni/aço SAE 1045 após os ensaios com a microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). 103
- Figura 61.** Espectro de EDS da interfase cermet/Ni-Cu-Ni/aço SAE 1045 na região do experimento eletroquímico, porém sem alcançar o cermet. 104
- Figura 62.** Espectro de EDS do cermet na região da interfase cermet/Ni-Cu-Ni/aço SAE 1045, porém, sobre o cermet, após experimento eletroquímico. 105
- Figura 63.** Curvas de polarização do aço SAE 1045, registradas a $0,17 \text{ mV s}^{-1}$ em NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$: (a) Microcélula, $A_{geom} = 0,0113 \text{ cm}^2$; (b) Macrocélula, $A_{geom} = 0,385 \text{ cm}^2$ 106
- Figura 64.** (a) Valores de E_{OC} medidos durante 3 h para o eletrodo de aço X155CrVMo12-1 imerso em solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ saturada em ar, estática, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, ($A_{geom} = 0,385 \text{ cm}^2$). (b) Microscopia óptica da superfície do aço após a curva de polarização. 108
- Figura 65.** Gráficos de impedância (a) no plano complexo e (b) do tipo Bode do aço X155CrVMo12-1 em solução saturada em ar e estática de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ($A_{geom} = 0,385 \text{ cm}^2$), resultados da aplicação do algoritmo Z-HIT e do ajuste de circuito equivalente (Zview). 109
- Figura 66.** Circuito equivalente ajustado para a EIS da do aço X155CrVMo12-1 antes da solda. 110
- Figura 67.** Curvas de polarização para o aço base X155CrVMo12-1 em solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,17 \text{ mV s}^{-1}$ ($A_{geom} = 0,385 \text{ cm}^2$). (a) Ensaio realizado com potencial inicial de varredura igual a $-0,250 \text{ V vs. } E_{OC}$. (b) Ensaio realizado em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$) sem

estabilização do potencial, com início da varredura em -0,050 V vs. E_{OC} medido imediatamente após o contato com a solução.	111
Figura 68. (a) Valores de E_{OC} medidos durante 1 h para o eletrodo de aço X155CrVMo12-1 imerso em solução de NaCl 0,6 mol L ⁻¹ saturada em ar, estática, a 25 °C, ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). (b) Microscopia óptica da superfície do aço após a medida de impedância.	112
Figura 69. (a) Gráfico no plano complexo e (b) do tipo Bode e Bode-ângulo de fase da região do aço X155CrVMo12-1 em NaCl 0,6 mol L ⁻¹ com a microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).	113
Figura 70. Curva de polarização do aço X155CrVMo12-1 em solução de NaCl 0,6 mol L ⁻¹ em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).	114
Figura 71. (a) Valores de E_{OC} medidos durante 1 h para o eletrodo de aço X155CrVMo12-1 imerso em solução de NaCl 0,6 mol L ⁻¹ saturada em ar, estática, a 25 °C, ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). (b) Microscopia óptica da superfície do aço após a medida de impedância.	115
Figura 72. (a) Gráfico no plano complexo e (b) do tipo Bode e Bode-ângulo de fase da região do aço X155CrVMo12-1 em NaCl 0,6 mol L ⁻¹ com a microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).	116
Figura 73. Gráfico de OCP da interfase cermet/aço X155CrVMo12-1 em NaCl 0,6 mol L ⁻¹ usando microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).	117
Figura 74. Gráficos de impedância (a) no plano complexo (Nyquist) e (b) Bode-ângulo de fase e modulo de impedância da interfase aço/cermet na região da solda, em NaCl 0,6 mol L ⁻¹ com a microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).	117
Figura 75. Gráfico de OCP da interfase cermet/Ni-Cu-Ni/aço X155CrVMo12-1 em NaCl 0,6 mol L ⁻¹ usando microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).	119
Figura 76. Gráficos de impedância (a) no plano complexo (Nyquist) e (b) Bode-ângulo de fase e modulo de impedância da interfase cermet/Ni-Cu-Ni/aço na região da solda, em NaCl 0,6 mol L ⁻¹ com a microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).	120
Figura 77. (a) Valores de E_{OC} medidos durante 2 h para o eletrodo de aço 90MnCrV8 imerso em solução de NaCl 0,6 mol L ⁻¹ saturada em ar, estática, a 25 °C ($A_{geom} = 0,385 \text{ cm}^2$). (b) Microscopia óptica da superfície do aço após a curva de polarização.	121
Figura 78. Gráficos de impedância (a) no plano complexo e (b) do tipo Bode do aço 90MnCrV8 em solução saturada em ar e estática de NaCl 0,6 mol L ⁻¹ ($A_{geom} = 0,385 \text{ cm}^2$), juntamente com os resultados da aplicação das do algoritmo Z-HIT e do ajuste de circuito equivalente (Zview).	122

Figura 79. Circuito equivalente ajustado para a EIS do aço 90MnCrV8 antes da solda..... 122

Figura 80. Curvas de polarização para o aço 90MnCrV8 antes da solda em solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,17 \text{ mV s}^{-1}$ ($A_{\text{geom}} = 0,385 \text{ cm}^2$). (a) Curva registrada iniciando a varredura em $-0,250 \text{ V vs. } E_{\text{OC}}$. (b) Curva registrada com a microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$) sem estabilização do potencial, com início em $-0,050 \text{ V vs. } E_{\text{OC}}$ medido imediatamente após o contato do eletrodo com a solução. 124

Lista de Tabelas

- Tabela 1.** Tratamento dos voltamogramas cíclicos do sistema $\text{Pt/Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em célula convencional ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$)..... 47
- Tabela 2.** Tratamento dos voltamogramas do sistema $\text{Pt/Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em célula convencional ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$)..... 49
- Tabela 3.** Valores dos elementos do circuito equivalente obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de impedância eletroquímica para o sistema $\text{Pt/Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em célula convencional ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$). 51
- Tabela 4.** Coeficientes de difusão calculados a partir dos resultados de voltametria e de impedância em meio de $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 52
- Tabela 5.** Tratamento dos voltamogramas do sistema $\text{Pt/Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$)..... 56
- Tabela 6.** Valores dos elementos do circuito equivalente obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de impedância eletroquímica para o sistema $\text{Pt/Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$)..... 58
- Tabela 7.** Coeficientes de difusão calculados a partir dos resultados de voltametria e de impedância. 58
- Tabela 8.** Tratamento dos voltamogramas do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em célula convencional ($A_{\text{geom}} = 7,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$)..... 60
- Tabela 9.** Valores dos elementos do circuito equivalente obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de impedância eletroquímica para o sistema carbono vítreo/ $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em célula convencional ($A_{\text{geom}} = 7,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$)..... 64
- Tabela 10.** Comparação entre os coeficientes de difusão obtidos por voltametria e impedância. 64
- Tabela 11.** Tratamento dos voltamogramas do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). 66
- Tabela 12.** Valores dos elementos do circuito equivalente obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de impedância eletroquímica para o sistema

carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).	71
Tabela 13. Comparação entre os coeficientes de difusão obtidos por voltametria e impedância.	72
Tabela 14. Valores dos elementos do circuito equivalente obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de impedância eletroquímica para o aço SAE 1045 antes da solda ($A_{\text{geom}} = 0,385 \text{ cm}^2$).	75
Tabela 15. Composição relativa dos elementos presentes na região analisada por EDS.....	89
Tabela 16. Composição relativa dos elementos presentes na região da amostra onde foi obtido o espectro de EDS.....	94
Tabela 17. Elementos detectados no espectro de EDS na região analisada da interface cermet/aço SAE 1045, após os ensaios eletroquímicos.....	99
Tabela 18. Composição relativa dos elementos presentes na região do aço onde foi realizada a análise por EDS.	104
Tabela 19. Composição relativa dos elementos presentes no ponto sobre o cermet analisado por EDS.	105
Tabela 20. Comparação entre os valores de corrente e potencial de corrosão obtidos utilizando micro e macrocélula.....	107
Tabela 21. Valores dos elementos do circuito equivalente que ajusta o diagrama de impedância do aço X155CrVMo12-1 antes da solda.	110
Tabela 22. Valores dos elementos do circuito equivalente que ajustaram os dados do diagrama de impedância eletroquímica do aço 90MnCrV8 antes da solda.....	122

I. Introdução e objetivos

A pesquisa científica (busca por novos métodos de análise e de desenvolvimento experimental), aliada ao desenvolvimento industrial e tecnológico induz a um campo de estudo bastante promissor: a microeletroquímica surge com uma grande variedade de ferramentas que possibilitam a caracterização eletroquímica completa de praticamente qualquer sistema metálico. Com a microcélula desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa foi realizado o estudo localizado em ligas de Cu-Zn-Al policristalinas [1], onde foi investigado o comportamento eletroquímico, sendo observado que é dependente da orientação cristalográfica de cada grão. Os grãos com orientações mais distantes dos planos de baixos índices de Miller exibem uma superfície mais ativa, relacionada ao maior número de degraus atômicos.

Esse estudo teve o foco nas técnicas de voltametria linear e cíclica e medidas de potencial em circuito aberto, no entanto há grande interesse na utilização de outras técnicas eletroquímicas como curvas de polarização tipo Tafel e especialmente a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), onde o desenho da microcélula parece ter maior influência nos resultados obtidos. A espectroscopia de impedância eletroquímica pode ser empregada usando uma microcélula para delimitar a área do eletrodo de trabalho à região de interesse, mas também pode ser utilizada uma aproximação de um par de eletrodos da superfície do eletrodo de trabalho originando a espectroscopia de impedância eletroquímica localizada (LEIS). A principal diferença entre ambas é que a primeira delimita uma coluna cilíndrica de solução, por meio de um capilar, acima do eletrodo de trabalho, enquanto a segunda delimita uma camada de solução na superfície do eletrodo, cuja área vai depender do tamanho dos microeletrodos e de sua distância até a superfície do eletrodo de trabalho.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica localizada (LEIS) utilizando 3 eletrodos foi aperfeiçoada por Pilaski et al. [2] com a finalidade de analisar espacialmente uma superfície com resolução de aproximadamente 10 μm , através do uso de uma microcélula eletroquímica.

Um conjunto de experimentos ponto a ponto (varreduras da superfície) produz um mapa de impedância da superfície metálica. Um experimento como esse pode ser utilizado para avaliar defeitos em revestimentos, dependência de grãos para o processo de passivação de metais policristalinos e para investigar a estrutura de filmes ultrafinos.

Este tipo de experimento possui algumas vantagens:

- Apenas a região molhada da amostra é investigada;
- A amostra não necessita de pré-tratamento especial;
- Não é necessário um eletrólito com composição especial (a técnica de microscopia eletroquímica de varredura – SECM – requer um sistema redox especial – mediador);
- Todas as técnicas potencioestáticas podem ser aplicadas.

Por outro lado, também existem desvantagens:

- O sinal eletroquímico está limitado a uma área pequena bem definida;
- O arranjo dos eletrodos requer habilidade manual;
- Muitas vezes é necessário o uso de amplificadores de sinal de corrente alternada (ac);
- A demanda de tempo para a obtenção dos resultados é grande (por exemplo, espectro de impedância);
- A interpretação dos resultados não é trivial.

A técnica de utilização de microcélula eletroquímica permite a seleção e investigação de um único sítio na superfície de eletrodos e por este motivo tem se tornado uma ferramenta útil na investigação do perfil eletroquímico de fases metálicas e heterogeneidades não metálicas nas ligas.

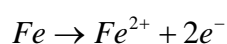
A influência da orientação de grão no comportamento eletroquímico de aço em tampão acetato pH 6,0 foi analisada por Schreiber et al. [3] utilizando uma microcélula composta por um capilar. Com o auxílio de experimentos microeletroquímicos (voltametria cíclica simultânea com medida de

capacidade) foi evidenciado que a tendência de corrosão é maior sobre grãos com altos valores de ângulo de Euler (φ), isto é, em faces cristalinas de maior empacotamento, (111) e (101). Isso ocorre devido a dois fatores: a existência de interstícios interatômicos superficiais; e maiores distâncias entre camadas adjacentes. Ou seja, pode ocorrer uma hidratação parcial nas camadas atômicas, que facilita a corrosão. Embora a orientação cristalográfica (100) possua interstícios interatômicos na camada superficial, devido a camada de átomos adjacente ser bem próxima desta camada superficial, ocorre a estabilização da superfície atômica contra a corrosão, portanto, os grãos com orientação (100) se dissolvem bem mais lentamente. Contudo, estes interstícios superficiais geram pequenas cavidades que facilitam a adsorção de água, resultando em maior facilidade de reação entre a água e os átomos de ferro, facilitando o crescimento de óxidos.

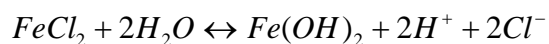
O comportamento de um pite gerado através de microscopia eletroquímica de varredura (SECM) sobre um substrato de aço foi analisado por Gabrielli et al. [4] em vários eletrólitos. Após a formação de um filme passivo sobre o aço, o pite foi gerado pela aproximação da ponta de um microeletrodo de AgCl seguido por uma polarização catódica para liberar os íons cloreto. A propagação do pite foi analisada através de espectroscopia de impedância eletroquímica localizada (LEIS). Em solução ácida, o pite retorna para o estado passivo rapidamente, enquanto que em meio de KOH, para aproximadamente a mesma concentração de íons cloreto liberados localizadamente, o pite permanece ativo por um longo período de tempo. Comportamento intermediário foi observado em solução de tampão borato, isto é, ocorre uma lenta passivação atribuída ao acúmulo de produtos de corrosão insolúveis no interior do pite.

O mecanismo de propagação do pite pode ser explicado por meio das seguintes reações químicas [5]:

Oxidação de ferro a íons ferro(II):

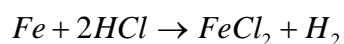


Os íons Fe^{2+} juntamente com o cloreto liberado, formam a espécie $FeCl_2$, que reage com a água:



E este equilíbrio é influenciado pelo meio acidificado de maneira a ser deslocado no sentido dos reagentes (ou seja, ocorre a passivação), enquanto que em meio alcalino ocorre o contrário (deslocamento no sentido dos produtos), isto é, o pite permanece ativo [5].

Em meio alcalino, portanto, o equilíbrio acima regenera a espécie Cl^- , que retorna ao meio reacional, capturando outro átomo de ferro, dando continuidade no processo de propagação do pite:



Por meio de espectroscopia Raman e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), foi observado que a configuração da célula de camada delgada tem grande influência em relação à natureza dos produtos de corrosão em solução de tampão borato, pois o ferro dissolvido pode alcançar uma condição de saturação em um pequeno volume de solução, ou precipitar formando produtos de corrosão [4].

A dissolução de inclusões de MnS em aço inoxidável 303 e 304 durante o início da corrosão por pite em solução aquosa contendo KI 10 mmol L^{-1} e $NaCl$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi investigada por meio de microscopia de varredura eletroquímica (SECM) [6]. Os pesquisadores detectaram enxofre, por SECM, devido à dissolução de inclusões com diâmetro de cerca de 1 a $20 \mu\text{m}$ nos aços. As diferenças dos tamanhos das inclusões, assim como a presença de múltiplas inclusões adjacentes e diferenças nas taxas de dissolução foram reveladas pelos perfis de distribuição das espécies com enxofre.

No entanto, dependendo da finalidade do experimento, algumas vezes a técnica de SECM não é muito indicada, pois o eletrodo de trabalho não possui área eletroquímica bem definida [7].

Vignal et al. [8] combinaram a técnica de uso da microcélula eletroquímica com técnicas *ex situ* (espectrometria de massa de íon secundário – SIMS e espectroscopia fotoeletrônica de raios X – XPS) e *in situ* (técnica do eletrodo vibratório de varredura – SVET). A SVET envolve o deslocamento de um eletrodo que vibra sobre a superfície metálica imersa no eletrólito. Durante esse deslocamento são realizadas as medidas eletroquímicas na interfase entre solução e metal. A técnica possibilita o ensaio localizado e fornece informações sobre a taxa e distribuição da corrosão localizada. O uso do eletrodo vibratório oferece um sinal mais intenso e boa resolução. A combinação de técnicas *ex situ* e *in situ* permitiu o estudo do comportamento eletroquímico e a corrosão por pite dos aços 304L-RES e 303 contendo inclusões. Foram discutidos a dissolução dos pontos heterogêneos, a quebra de passividade e o mecanismo de pite em meio de NaClO_4 1 mol L^{-1} , pH 3, e em NaCl 1 mol L^{-1} , pH 3. Foram consideradas a composição química e a morfologia das inclusões. A influência da composição química de filmes passivos nas reações eletroquímicas e no processo de formação de pares microgalvânicos, ocorrendo no potencial de corrosão, também foi investigada. Os pesquisadores demonstraram que as inclusões agem como sítios catódicos enquanto que as vizinhanças destas inclusões atuam como sítios anódicos. Os resultados experimentais podem ser utilizados como parâmetros em modelos matemáticos que preveem a taxa de corrosão local e a durabilidade de ligas metálicas.

Gómez de Salazar et al. [9] caracterizaram morfologicamente a interfase aço SAE 1045/WC-Co/Ni-Cu-Ni/aço SAE 1045 e determinaram as propriedades mecânicas deste material soldado por difusão dinâmica. A mudança de composição e de microestrutura afeta severamente as propriedades da união metal/cermet e conseqüentemente influencia a resistência à corrosão. Contudo, estas uniões possuem dimensão bastante reduzida e apresentam variação de composição química bastante complexa,

tornando difícil a caracterização eletroquímica. É possível que o comportamento eletroquímico destas interfases seja controlado pela soma de interações galvânicas microscópicas entre microfases e camadas individuais, onde a contribuição individual para o processo global pode ser difícil de ser avaliada.

Com o objetivo de caracterizar os processos localizados foi desenvolvida em nosso laboratório, uma microcélula eletroquímica capaz de realizar ensaios eletroquímicos sobre determinadas regiões de uma amostra. Primeiramente foram realizados estudos eletroquímicos no sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre eletrodo de Pt e de carbono vítreo, em meio de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Este estudo permitiu a avaliação do sistema de microcélula desenvolvida, principalmente em relação aos aspectos geométricos e de manuseio deste sistema. Numa segunda etapa foram investigados alguns tipos de aços ferramenta: SAE 1045 (F114), X155CrVMo12-1 (F521) e 90MnCrV8 (F522), utilizando uma célula eletroquímica convencional e a microcélula eletroquímica desenvolvida, e o aço ferramenta SAE 1045 (F114) com solda (SAE 1045/Wc-Co/Ni-Cu-Ni/SAE 1045). No sistema com solda foi observada a influência das diferentes regiões analisadas (metal, cermet, e suas interfases). As grandes vantagens de usar uma microcélula são: o acesso a microssistemas localizados e a resolução lateral para os ensaios.

Mais recentemente também foi estudado o aço ferramenta SAE 1045 com solda [10], sendo possível observar que cada região (aço, cermet, interfases aço/cermet e aço/Ni-Cu-Ni/cermet) possui susceptibilidade diferente à corrosão. Foi observado que o aço, diferentemente do cermet e da camada de cobre-níquel, é bem menos resistente à corrosão.

Os objetivos deste trabalho foram:

- Adaptação e construção de nova microcélula eletroquímica com base naquela previamente desenvolvida no laboratório. Testes da microcélula com solução de ferrocianeto/ferricianeto de potássio sobre platina e carbono vítreo;

- Estudar o comportamento eletroquímico dos aços SAE 1045 (F114), X155CrVMo12-1 (F521), e 90MnCrV8 (F522), não soldados, em solução aquosa de cloreto de sódio $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ usando célula de tamanho convencional e microcélula;
- Estudar o comportamento eletroquímico da interfase constituída pela solda que une dois pedaços do aço base SAE 1045 e X155CrVMo12-1 (F521) em solução aquosa de cloreto de sódio $0,6 \text{ mol L}^{-1}$;
- Estudar a morfologia e a composição da região compreendida pela solda e aço e a morfologia do aço SAE 1045 por meio de EDS, buscando entender os processos de corrosão em solução contendo cloretos;
- Caracterizar a região de solda e os elementos constituintes dos produtos de corrosão, ou seja, Fe, Co, W, O, C, Cu e Ni existentes na região interfásica utilizando a técnica de EDS.

II. Revisão bibliográfica

II.1. Aços ferramenta

Conforme o próprio nome sugere, aços ferramenta são aços duros utilizados em operações de corte e afiação ou quaisquer outras relacionadas com a modificação de um material para um formato utilizável. Estes aços se caracterizam pelas suas elevadas dureza e resistência à abrasão, geralmente associadas à boa tenacidade e manutenção das propriedades de resistência mecânica em elevadas temperaturas. Estas características normalmente são obtidas com a adição de metais como tungstênio, molibdênio, vanádio, manganês, cromo e elevados teores de carbono aos aços. Boa parte dos aços ferramenta é forjada, porém também podem ser obtidos por fundição de precisão ou por metalurgia do pó [11-13].

A maioria das ferramentas é submetida a cargas extremamente altas, as quais são aplicadas num intervalo de tempo curto, portanto, o material precisa suportar estas cargas por um grande número de ciclos sem sofrer quebras, desgaste excessivo, rachaduras ou deformação. Um único aço ferramenta não é capaz de combinar todas as propriedades, tais como máxima resistência ao desgaste, elevada dureza e resistência ao amolecimento em alta temperatura. Salvo algumas exceções, todos os aços ferramenta necessitam de tratamento térmico para desenvolver combinações específicas de resistência ao desgaste, deformação ou quebra quando submetidos a altas cargas e resistência ao amolecimento provocado por elevadas temperaturas. Alguns aços ferramenta estão disponíveis como barras pré-tratadas ou mesmo em peças fornecidas pelos fabricantes, previamente submetidas a condições adequadas de tratamento térmico [12].

Os metais duros (metais em pó sinterizados) compõem uma classe especial de materiais; outra classe são os metálico-cerâmicos, caracterizados pelas propriedades acima descritas, e também são conhecidos como cermets, denominação que indica a presença de pelo menos uma fase metálica e uma cerâmica. A fase cerâmica geralmente contribui com 15 a 85% do volume e a

fase metálica atua como a fase de ligação do material cerâmico. O aço ferramenta é utilizado na fabricação de peças como martelos, pistões, válvulas, ferramentas para produção e processamento de plásticos e substâncias cerâmicas, ferramentas de pulverização, discos de fricção etc. [12, 13].

Os cermets são amplamente utilizados juntamente com aços ferramenta para operações de corte, e principalmente na mineração, em britadeiras e componentes estruturais. Entretanto, quando os cermets são submetidos a condições muito severas, tais como vibração e impacto, estes materiais se tornam quebradiços devido à baixa resistência à fratura [14-16]. Portanto, é importante combinar as propriedades exigidas para cada tipo de material, como por exemplo, peças utilizadas para corte e submetidas a condições de desgaste. Neste caso, é comum utilizar revestimentos para aumentar o desempenho das propriedades mecânicas de dureza e resistência ao desgaste [17].

O processo de fabricação dos aços ferramenta envolve grande quantidade de energia e necessita atenção especial para manter a composição química dentro dos níveis de tolerância, assim como a homogeneidade do produto final. Portanto, o processo global de obtenção desses aços é bastante complexo, o que faz seu custo ser bastante superior ao dos aços comuns. Um dos processos que permite alcançar as propriedades desejadas é a soldagem.

Classicamente, soldagem é um método de união [11, 18], porém, na atualidade, muitos processos de soldagem ou suas variações são usados para a deposição de material sobre uma superfície, visando recuperar peças desgastadas ou para a formação de um revestimento com características especiais, ou ainda para ferramentas de corte [18]. Por isso a soldagem é um dos mais importantes processos industriais de fabricação de peças metálicas. A necessidade de estudar os processos que podem influenciar no desempenho de uma solda num determinado material surge a fim de evitar atrasos numa linha de produção, perdas de material, elevação de custos, graves falhas durante o processo, entre outras [19]. As informações em relação às propriedades na região de solda são de fundamental importância para o entendimento e avaliação do desempenho de uma peça em serviço, assim

como o procedimento de avaliação de prováveis defeitos introduzidos durante o processo.

Ao estudar as soldas feitas em aço ferramenta, deve ser considerada a dificuldade dos processos envolvidos devido às propriedades mecânicas do material e sua composição química. Contudo o processo de solda por difusão dinâmica pode ajudar a minimizar os problemas [20].

A solda por difusão é um processo que realiza uma união monolítica através da formação de ligações atômicas, causado pela aproximação das superfícies até ocorrer deformação plástica (com uso de elevada temperatura e aplicando carga sobre as partes), o que auxilia na interdifusão dos elementos através da interfase de união. O processo é caracterizado pela pequena deformação microscópica e ausência de tratamento térmico após o processo [20]. Solda por difusão dinâmica é um tipo de solda por difusão, com a diferença que a força aplicada sobre as partes é variável, ou seja, são aplicados ciclos de carga durante a etapa isotérmica, com a finalidade de obter uma condição de estresse durante a compressão, que ajuda a recristalização na interfase (condições mostradas na Figura 1, página 37). A cinética do processo dinâmico é melhor em relação ao processo aplicando uma carga fixa [20-24].

Gómez de Salazar et al. [21] caracterizaram morfologicamente a interfase aço F114/WC-Co/Ni-Cu-Ni/aço F114 e determinaram as propriedades mecânicas deste material soldado por difusão dinâmica. Foi observado em regiões próximas da interfase substrato/WC-Co, a solubilização do substrato e em seguida ocorre recristalização devido ao ciclo térmico aplicado. Este procedimento alivia o estresse produzido pelo processo de aspensão térmica (HVOF), conseqüentemente a deformação plástica é removida. O processo de difusão causa a formação de uma nova interfase ou zona de reação devido à difusão de elementos de liga de ambos os materiais: cobalto e tungstênio do revestimento para o aço, e ferro e principalmente carbono do aço para a interfase. Isto significa que o tamanho dos grãos perlíticos diminui devido à difusão do carbono e ao efeito de refinamento de grão do elemento cobalto. Foi mostrado que a interfase é composta por W, Fe e Co, indicando que ligações

químicas foram formadas (aumentando a adesão e alcançando alta resistência mecânica). Ao longo da interfase aço/revestimento (espessura $< 5 \mu\text{m}$), foi observado que a estrutura perlítica desaparece, enquanto que a quantidade de Co e W aumentam e o tamanho de grão diminui. Por outro lado, o aço difundido através da camada intermediária de Ni-Cu-Ni alcançou o revestimento (cermet) enquanto que Co e W difundiram na direção oposta resultando em uma solução sólida de composição variável.

II.2. Microeletroquímica

Experimentos realizados em células eletroquímicas convencionais fornecem uma resposta que representa a média ponderada dos diferentes contribuintes da superfície analisada, uma vez que possui uma área relativamente grande. Ao utilizar microcapilares para delimitar a área de estudo eletroquímico, é possível realizar o estudo localizado dos processos eletroquímicos, devido à pequena área ativa. Portanto, desde que as heterogeneidades superficiais sejam maiores que a área delimitada pelo capilar, é possível distinguir fases secundárias de precipitados, contornos de grãos, inclusões, comportamento de grãos [25], como também diferenças na corrosão de fases amorfas e cristalinas, dentro e fora de pites.

Lohrengel, Moehring e Pilaski [7] discutiram alguns aspectos sobre o uso de microcélulas feita com capilares e gota aderida ao capilar. A idéia fundamental é que uma pequena quantidade de eletrólito (gotícula) fique em contato com a superfície de interesse, onde a área molhada dessa superfície constitui o eletrodo de trabalho. A microcélula é composta por três eletrodos: referência, auxiliar dentro do capilar, e trabalho onde se apóia a extremidade inferior do capilar (Figura 2, página 38). Este arranjo permite estudos eletroquímicos completos, tais como voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica, curvas de polarização entre outros. São relatadas algumas vantagens sobre o uso da técnica, como por exemplo:

- O estresse mecânico do material de interesse é baixo;

- Baixo consumo de eletrólito;
- Possibilita o estudo de praticamente qualquer quantidade de amostra metálica;
- Estudo específico de determinadas regiões (cristais, contornos de grãos, pequenas partículas, solda etc.).

Na borda do capilar é utilizado silicone como vedante posicionado entre a amostra e o capilar, que garante uma área constante e reprodutível (desde que seja aplicada uma força constante sobre o capilar). Além disso, se a superfície analisada não for completamente plana ainda é possível realizar o experimento com confiabilidade devido à elasticidade do silicone, impedindo assim o vazamento de solução [7].

Entretanto, o equipamento utilizado deve ser capaz de medir a corrente com boa resolução, o que também vai depender do tipo de amostra a ser estudada. Voltametrias cíclicas com densidade de corrente da ordem de $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ estão limitadas ao diâmetro do capilar de no mínimo $10 \mu\text{m}$. Espectroscopia de impedância eletroquímica de até 1 MHz de frequência determina um limite de detecção de no mínimo 10 nA cm^{-2} [7].

Segundo Suter e Böhni [25] dois fatores influenciam no menor diâmetro do capilar que pode ser utilizado: a resistência de entrada do potenciostato e a sensibilidade de corrente do equipamento, que devem ser respectivamente de aproximadamente 100 vezes a resistência da amostra, e pelo menos 10 vezes menor que a corrente passiva do substrato (aço inoxidável, ligas de alumínio, ligas de cobre, ligas de níquel etc.).

A maioria dos materiais apresenta heterogeneidade estrutural, que faz aumentar o interesse por investigações de cada microssistema que compõe a superfície. Lohrengel et al. [26] apresentaram estratégias e técnicas para realizar uma análise eletroquímica localizada. Previamente, deve-se garantir que a borda do capilar esteja plana. Duas técnicas são apresentadas, numa o eletrólito fica contido dentro do anel de silicone que por sua vez está preso à borda de um capilar, enquanto que na outra, o eletrólito forma uma gotícula que permanece em contato com a amostra e com o capilar por meio da tensão

superficial. A metodologia aplicando o silicone apresenta maior reprodutibilidade no que diz respeito à área molhada [7, 26, 27].

O limite máximo de corrente normalmente é determinado pela evolução de bolhas de gás, que estouram as gotas ou bloqueiam o sistema. Geralmente isso ocorre quando a densidade de corrente excede alguns mA cm^{-2} . O diâmetro mínimo de capilares não é limitado pelos aspectos mecânicos, mas sim pela resolução dos sinais elétricos [26, 28]. O aparato utilizado pelos pesquisadores inclui um micromanipulador nos 3 eixos coordenados, um microscópio, e um sensor de força aplicada sobre o capilar [26], que auxilia na delimitação reprodutível da área do eletrodo de trabalho.

Ao utilizar células compostas por capilares (microcélulas) alguns pontos críticos devem ser considerados. Numa célula eletroquímica composta por um arranjo de 3 eletrodos, geralmente o eletrodo de referência fica situado entre os eletrodos de trabalho e auxiliar dentro de um compartimento cuja extremidade aponta perpendicularmente para a superfície do eletrodo de trabalho. Como consequência, o potencial medido inclui uma pequena queda de potencial devido a solução entre os eletrodos de referência e trabalho. Ao posicionar o eletrodo de referência próximo ao eletrodo de trabalho essa queda pode diminuir, mas não ser eliminada. É importante entender que essa queda de potencial não pode ser determinada pela medida de resistência entre os terminais dos eletrodos de trabalho e referência. Neste sentido, portanto, ao realizar ensaios envolvendo microcélula, essa queda de potencial pode induzir a um erro muito grande. Birbilis, Padgett e Buchheit [28] apontaram que para contornar este problema nas microcélulas é possível utilizar a compensação da queda ôhmica obtida através de técnicas como corrente interrompida ou medir a resistência da solução em altas frequências no caso de espectroscopia de impedância eletroquímica [28], embora para células convencionais os problemas de IR já tenham sido discutidos anteriormente [29-31]. Outra consideração é, sempre que possível, optar por experimentos rápidos, pois isso pode evitar vazamentos e que os produtos de corrosão bloqueiem o capilar que delimita a área do eletrodo de trabalho. No caso de curvas de polarização, a corrente limite é proporcional ao diâmetro do capilar que delimita a área do

eletrodo de trabalho, e isso deve ser considerado principalmente ao avaliar a cinética de reação catódica [28] (pois no caso da reação anódica, pode ocorrer o bloqueio do capilar devido à formação de óxidos).

Krawiec, Vignal e Akid [32] avaliaram as diferenças entre medidas de corrente utilizando um sistema microcapilar (técnica de microcélula eletroquímica) e um sistema de microcélula de gota aderida (varredura com célula de gota aderida). Os resultados experimentais foram comparados com os obtidos por meio de cálculos realizados por meio de um sistema de aproximação de elemento finito. O processo de corrosão apontado pelos pesquisadores é baseado em 4 reações eletroquímicas paralelas, sendo 3 catódicas (redução de oxigênio, evolução de hidrogênio e dissociação da água) e uma anódica (dissolução do metal). A comparação dos resultados obtidos mostrou grande discrepância entre as magnitudes da corrente catódica obtidas pelas duas técnicas. Os pesquisadores avaliaram os parâmetros responsáveis pelo transporte de massa e distribuição das espécies nos dois sistemas, e concluíram que na microcélula são críticos: a geometria da célula, qualquer imperfeição (microrrachaduras ou trincas que criam fendas) na borda do capilar e qualquer imperfeição no vedante de silicone (fendas e espessura, pois ao aplicar a carga sobre o silicone muito espesso, haverá deformação do cilindro de solução interno).

III. Procedimento experimental

III.1. Materiais e eletrodos de trabalho

Para os estudos com ferrocianeto/ferricianeto de potássio os eletrodos de trabalho foram discos de carbono vítreo (área geométrica 0,071 cm²) e de platina (área geométrica 0,031 cm²) nos ensaios com célula de tamanho convencional. Nos ensaios com microcélula foi utilizado um capilar de 200 µm de diâmetro para a maioria dos ensaios.

Para os estudos dos aços foram utilizados eletrodos cuja área foi delimitada pelo orifício circular do fundo da célula convencional (área geométrica 0,385 cm²) ou por capilar, geralmente, de 200 µm de diâmetro. Os aços empregados tinham composição nominal (% em massa):

- SAE 1045 (F114) (0,400 C, 0,733 Mn, 0,241 Si, 0,034 P, 0,031 S e Fe balanço);
- X155CrVMo12-1 (F521): (1,550 C, 0,260 Mn, 0,250 Si, 0,025 P, 0,012 S, 11,640 Cr, 0,950 V, 0,760 Mo e Fe balanço);
- 90MnCrV8 (F522): (0,910 C, 1,980 Mn, 0,170 Si, 0,015 P, 0,009 S, 0,430 Cr, 0,080 V e Fe balanço).

Os aços base foram fornecidos pelo Prof. José Maria Gómez de Salazar da Universidade Complutense de Madrid, Espanha. O aço SAE 1045 com solda foi obtido por meio da união de dois tarugos do aço. A união foi obtida por meio de solda por difusão dinâmica tendo intercalado entre os tarugos um cermet (WC-12Co) de cerca de 400 µm de espessura. Pó de WC-12Co amperit 518.074 aglomerado-sinterizado com partículas de tamanho -45+15 µm foi aspergido sobre a face de um dos tarugos de aço SAE 1045 (cilíndrico, Ø = 25,4 mm x h = 25,4 mm). O substrato foi previamente desengordurado com acetona e jateado com alumina a uma pressão de 5,6 bar e ângulo de incidência de 45°, a uma distância de 250 mm. O jateamento do substrato produziu uma rugosidade de aproximadamente 5 µm e sempre acima de 4 µm. Foi utilizado o equipamento Sulzer Metco (Westbury, NY) Diamond Jet Hybrid

DJH 2700 (Universidade de Barcelona, CPT) e a técnica de HVOF (high velocity oxygen-fuel) com propileno como gás combustível para a deposição do cermet. A taxa de fluxo de gás utilizado foi 75-85 L min⁻¹ de C₃H₆, 250-260 L min⁻¹ de O₂ e 370-380 L min⁻¹ de ar. A distância de aspersão foi de 225 mm e a taxa de alimentação de pó de 25 g min⁻¹. Um dos tarugos de aço teve sua face revestida por uma camada de Ni eletrolítico (espessura de aproximadamente 15 µm) aplicando 0,07 A cm⁻² durante 2 min e 0,28 A cm⁻² durante 25 min a partir de um banho ácido de cloreto de níquel. Sobre o revestimento cermet (WC-Co) foi aplicada uma camada de Ni-Cu-Ni eletrolítico: para a camada de Ni foi aplicado 0,07 A cm⁻² por 2 min e 0,28 A cm⁻² por 20 min, e para a deposição do Cu sobre o Ni (espessura de 5 µm) foi aplicado 0,07 A cm⁻² por 15 min a partir de um banho ácido de sulfato de cobre com a finalidade de obter uma camada intermediária mais mole de Ni₃₀Cu (totalizando aproximadamente 30 µm). Esta camada foi selecionada como intermediária de solda por causa da boa solubilidade sólida com os materiais a serem unidos. A união foi feita por meio do processo de solda por difusão dinâmica (Laboratório do Prof. José Maria Gómez de Salazar na Universidade Complutense de Madrid, Espanha). O modelo esquemático de solda por difusão é mostrado na Figura 1 (a). A solda por difusão foi obtida sob vácuo com uma máquina de alta frequência de indução de calor. As condições da solda por difusão dinâmica são mostradas na Figura 1 (b).

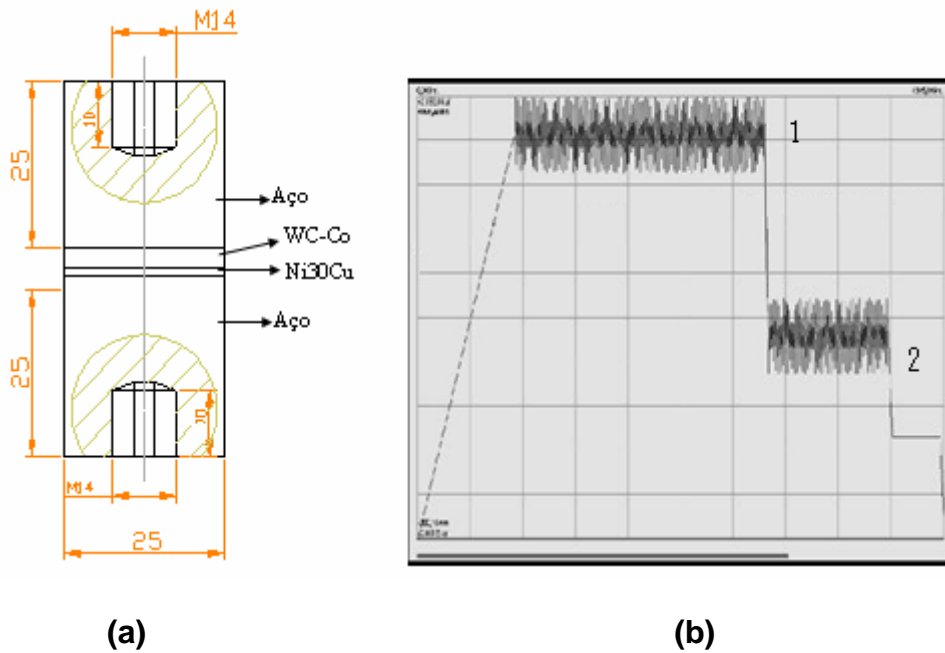


Figura 1. (a) Arranjo da solda por difusão (dimensão em mm) e **(b)** Ciclo na difusão dinâmica para a solda. Isotherma 1: 850 °C; 23-30 MPa (carga); 10 min. Isotherma 2: 600 °C; 11-15 MPa (carga); 5 min. Freqüência para ambas as isotermas: 4 Hz [21].

Como parte da preparação dos eletrodos, as amostras soldadas utilizadas foram obtidas a partir de cortes transversais de um cilindro. Foi utilizada uma cortadeira metalográfica da Arotec, modelo Arocor 40 com discos de corte abrasivo da BUEHLER para metais duros, de modo a obter uma chapa dos aços ferramentais. Da mesma forma foi obtida uma chapa do aço SAE 1045 com solda, contendo as regiões do cermet puro e as interfaces aço/cermet e aço/Ni-Cu-Ni/cermet, ou seja, a região da solda (Figura 2). Para garantir que a região da solda não seria fragilizada, a amostra foi embutida em resina de cura de 24 horas.

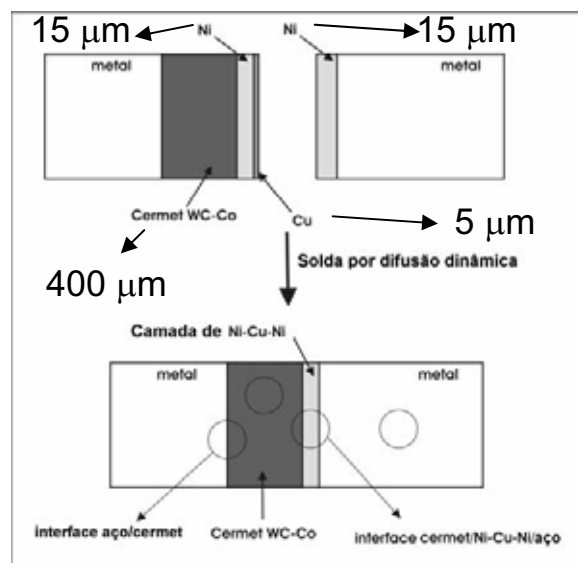


Figura 2. Modelo esquemático da amostra de aço soldado.

Todas as amostras (incluindo a platina e o carbono vítreo utilizados no estudo do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) foram polidas (politriz da Arotec, modelo APL-4) com lixas de granulometria 300, 600 e 1200, umedecidas com isopropanol para minimizar o crescimento de óxidos, finalizando com polimento em pano contendo suspensão de diamante de 1 μm (BUEHLER) umedecidas em fluido lubrificante METADI FLUID (BUEHLER).

III.2. Células eletroquímicas

Em todas as células eletroquímicas foram utilizados eletrodos de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$ como referência, e todos os potenciais foram referidos a este eletrodo.

Os ensaios eletroquímicos dos aços base sem solda foram realizados em célula convencional (macro célula), construída com vidro Pyrex de 5 cm de diâmetro interno por 10 cm de altura, contendo na extremidade inferior um orifício com área geométrica de exposição da amostra à solução igual a 0,385 cm^2 . Também foi construída uma tampa de Teflon[®] contendo alguns furos que permitiram o apoio do eletrodo auxiliar (espiral - diâmetro de 0,3 mm e comprimento de 4 cm ou rede de platina - 25 mm de altura e 25 mm de diâmetro) e do capilar de Luggin-Haber contendo o eletrodo de referência.

A célula convencional (macrocélula) utilizada no estudo do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ foi construída com o formato de um Becker, utilizando vidro Pyrex de 2,5 cm de diâmetro interno por 5 cm de altura, com tampa de Teflon[®] contendo alguns furos para o apoio do capilar de Luggin-Haber contendo o eletrodo de referência e dos eletrodos de trabalho e auxiliar (Pt).

Também foram construídas algumas microcélulas (Figura 3), baseada num modelo previamente desenvolvida [1]. Foi utilizado um capilar de quartzo com diâmetro interno de 200 μm (Figura 4, página 41), expondo ao eletrólito uma área de $3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ da amostra ao eletrólito, um eletrodo auxiliar (espiral de Pt centralizada - diâmetro de 0,3 mm e comprimento de 3 cm), um pequeno eletrodo de referência concêntrico ao auxiliar e ao capilar, e um fio fino ($d = 76$ ou $100 \mu\text{m}$) de Pt dentro do capilar (distante cerca de 1 mm da borda inferior). Este fio de Pt foi conectado ao eletrodo de referência por um capacitor de 32 nF (nanoFarad) nos ensaios de EIS com a finalidade de minimizar deslocamento de fase em alta frequência e ruído elétrico, causado pela resistência iônica do referênciador em baixa frequência. Na extremidade inferior dos capilares foi utilizada cola de silicone para evitar o vazamento de solução e danos à superfície e microestrutura do eletrodo de trabalho no momento de pressionar o capilar sobre a área de estudo. O corpo das microcélulas é composto principalmente de acrílico, em formato cilíndrico de 2 cm de altura e 2 cm de diâmetro, e nas extremidades superiores e inferiores foram utilizados Teflon[®]. Por meio da diferença dos arranjos geométricos das microcélulas, a resistência de célula foi minimizada pela aproximação entre os eletrodos auxiliar e de trabalho. Com a alteração da geometria apresentada na Figura 3 (a) e (b) em relação à Figura 3 (c), a aproximação entre os eletrodos auxiliar e de trabalho foi melhorada, pois o fundo em forma afunilada não permitia que a espiral de Pt fosse posicionada no fundo da microcélula.

A microcélula foi fixada no lugar de uma lente objetiva de um microscópio óptico (que permite um movimento relativamente preciso em 3 eixos coordenados) (Figura 5, página 41). A etapa de montagem mais crítica é a vedação da parte inferior do capilar, que foi feita com cola de silicone, passando-se um fluxo de argônio dentro do capilar para evitar o seu

entupimento. Além da vedação, o silicone também deve delimitar uma área do eletrodo de trabalho constante e reprodutível, desde que seja aplicada sempre a mesma força sobre a amostra.

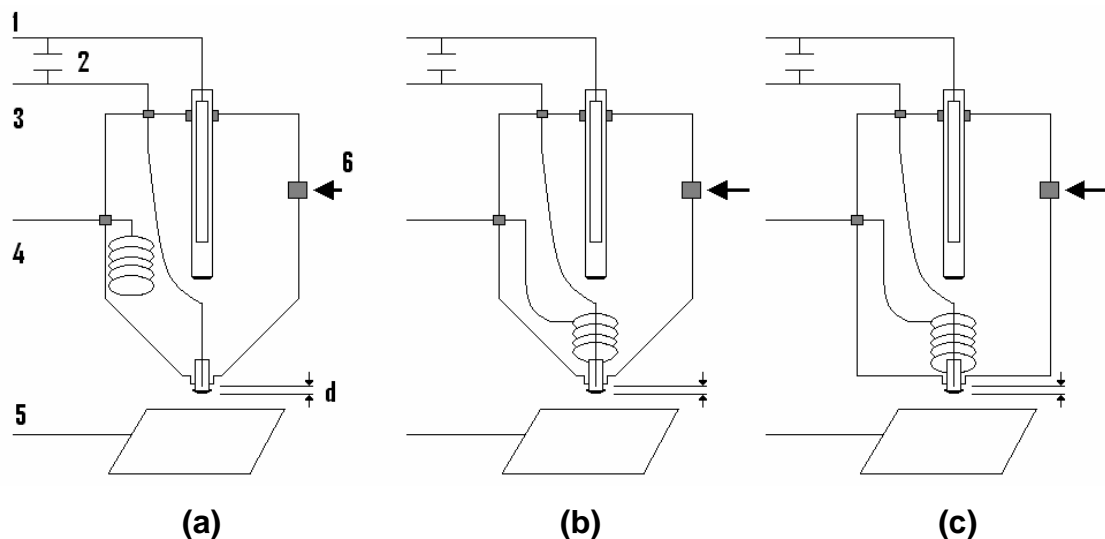


Figura 3. Esquemas das microcélulas desenvolvidas no laboratório. 1 – eletrodo de referência de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$. 2 – Capacitor de 32 nF (nanoFarad). 3 – Fio de Pt ($d = 76$ ou $100 \mu\text{m}$). 4 – Espiral de Pt ($d \approx 0,5 \text{ cm}$). 5 – Eletrodo de trabalho. 6 – Entrada de eletrólito por meio de uma mangueira e seringa. d – Distância de aproximadamente 1 mm entre a ponta do fio de Pt (3) e a borda do capilar: **(a)** Primeiro modelo utilizado para os estudos eletroquímicos. **(b)** Modelo melhorado para permitir a aproximação entre os eletrodos auxiliar e de trabalho. **(c)** Modelo com a menor distância entre eletrodos auxiliar e trabalho, menor resistência na célula.

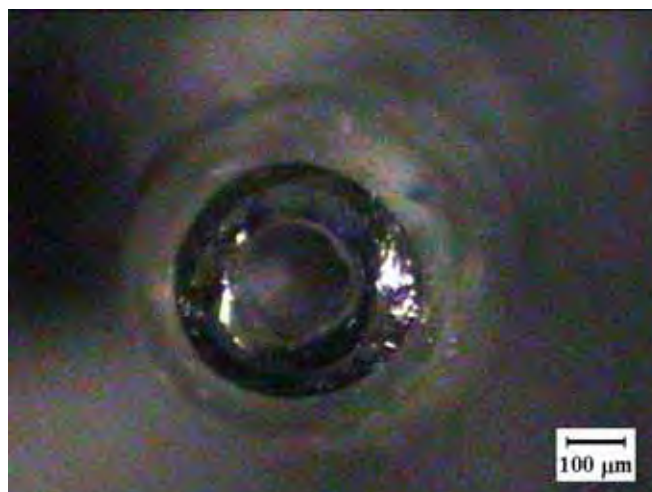


Figura 4. Capilar com diâmetro de aproximadamente 200 µm utilizado para fazer o contato do eletrólito com o eletrodo de trabalho a microcélula.

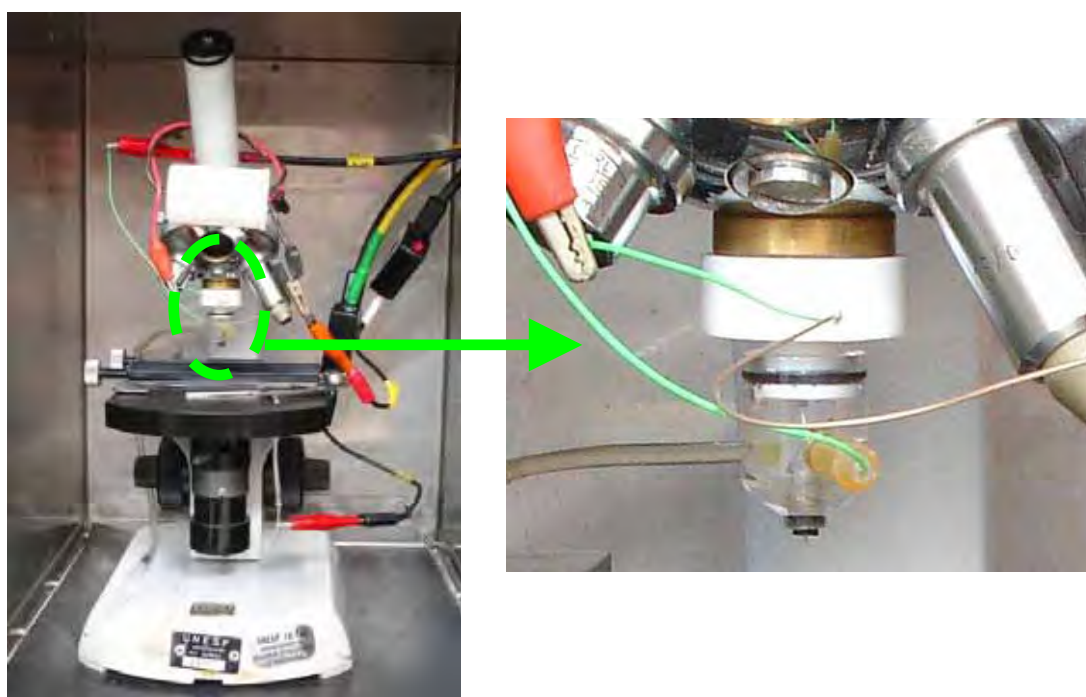


Figura 5. Microscópio óptico com uma microcélula fixada no lugar de uma lente objetiva e detalhe da microcélula (comprimento \approx 4 cm).

As respostas das células eletroquímicas convencionais foram confrontadas com as obtidas pela microcélula e, em princípio alguma semelhança de resultados seria esperada. No caso dos aços isso seria esperado se a composição fosse uniforme e os tamanhos de grãos muito

pequenos comparados ao diâmetro do capilar utilizado, de modo a ter a resposta de um número significativo de grãos quando se utiliza a microcélula. Nos casos em que essa suposição não é válida é de se esperar respostas diferentes utilizando célula convencional e microcélula.

III.3. Ensaios eletroquímicos

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foram realizadas aplicando o potencial de circuito aberto (E_{OC}) e uma perturbação senoidal de potencial de 10 mV (rms). Nos ensaios preliminares com o par redox ferro/ferricianeto foram utilizadas também perturbações de 5 e 3 mV (rms) sem grandes alterações na resposta de EIS. A frequência variou entre 100 kHz a 10 mHz, ou em alguns casos com o par redox ferro/ferricianeto, em frequência inicial de 500 kHz utilizando um potenciostato/galvanostato da PRINCETON APPLIED RESEARCH, modelo EG&G PAR-283, com um analisador de frequência modelo PAR-1025 ou um potenciostato da GAMRY INSTRUMENTS, modelo FAS2 FEMTOSTAT. Em todos os espectros foi feito um tratamento para avaliar se os dados são confiáveis para serem tratados usando o algoritmo Z-HIT [33] (similar às transformadas de Kramers-Kronig).

Os voltamogramas foram registrados utilizando o potenciostato/galvanostato da PAR, especificado acima, ou um potenciostato da MICROQUÍMICA modelo MQPG-01.

As curvas de polarização (CP) foram obtidas aplicando um potencial de -0,150 V e -0,050 V vs. E_{OC} até o potencial onde a corrente tende a se tornar estável, com velocidade de varredura de potencial de 0,167 mV s⁻¹ [34].

Após o registro das CP, foram registradas imagens da superfície da amostra usando um microscópio QUIMIS, modelo Q734ZT, acoplado a uma câmera QUIMIS DIGITAL COLOR CAMERA SDC-312 e em alguns casos as imagens foram obtidas com um microscópio NIKON, modelo ECLIPSE TS100, acoplado a uma câmera NIKON COOLPIX 5400. As câmeras de ambos os microscópios possuem interface para um computador.

Após alguns experimentos utilizando a microcélula foram feitas análises da superfície por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), num equipamento da Oxford Instruments com microscópio eletrônico de varredura da Zeiss (Universidade de Udine, Itália).

Os ensaios foram realizados em replicatas e foram apresentados os resultados representativos desses ensaios. Muitos experimentos utilizando a microcélula foram repetidos mais de cinco vezes.

IV. Resultados e discussão

IV.1. Estudo do sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$

Os experimentos envolvendo $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ foram realizados em microcélula e em célula convencional, para servir como parâmetro de avaliação sobre a possibilidade de uso da microcélula para o estudo dos aços. O par redox foi estudado em meio de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodos de Pt ou carbono vítreo.

Estudos preliminares utilizando voltametria cíclica em meio de KCl sobre eletrodo de Pt não se mostraram satisfatórios ao se comparar os resultados obtidos com a microcélula e a célula convencional. Isso levou ao ajuste de alguns aspectos da microcélula, como por exemplo, a vedação de silicone na ponta do capilar deve ser feita cuidadosamente para evitar que tenha espessura muito elevada, pois ao pressionar o capilar sobre o eletrodo de trabalho, essa espessura pode fazer a área variar de maneira a produzir resultados inesperados.

Também foi levado em consideração que pode acontecer adsorção de cloretos sobre a superfície da platina, e isso orientou a mudança do eletrólito de KCl para H_2SO_4 , e posteriormente a troca do eletrodo de Pt para um eletrodo de carbono vítreo. Com essas alterações os resultados obtidos utilizando os dois tipos de células eletroquímicas se mostraram mais próximos, sugerindo a possibilidade de uso da microcélula para o estudo em cada região dos aços soldados. Deve-se considerar que mesmo a Pt ou o carbono vítreo sendo eletrodos “inertes” nestes meios, as respostas apresentadas por eles devem ser diferentes devido a natureza do eletrodo [35].

IV.1.1. Em célula convencional utilizando eletrodo de Pt e solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ e em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹

IV.1.1.1. Potencial de Circuito Aberto (E_{oc})

O potencial de circuito aberto do sistema Pt/Fe(CN)₆^{3-/4-} 4 x 10⁻³ mol L⁻¹ em KCl 0,5 mol L⁻¹ foi de aproximadamente 0,260 ± 0,002 V, e em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ foi de aproximadamente 0,415 ± 0,002 V, que correspondem aos potenciais formais do par redox nos respectivos meios e são comparáveis aos descritos na literatura [35]. Esses valores são medidos imediatamente após o contato do eletrólito com o eletrodo de Pt.

IV.1.1.2. Voltametria Cíclica (CV)

Os voltamogramas cíclicos registrados em várias velocidades de varredura de potencial (v) para o sistema Pt/Fe(CN)₆^{3-/4-} 4 x 10⁻³ mol L⁻¹ em KCl 0,5 mol L⁻¹ são apresentados na Figura 6 e os parâmetros obtidos desses voltamogramas encontram-se na Tabela 1.

Os voltamogramas apresentam um par de picos com potenciais ao redor de +0,3 e +0,2 V que se deslocam para valores mais positivos e mais negativos, respectivamente, conforme aumenta a velocidade de varredura de potencial. A separação entre os picos de corrente aumenta de cerca de aproximadamente 0,070 V para 0,150 V quando a velocidade de varredura cresce de 0,010 V s⁻¹ para 0,120 V s⁻¹, sugerindo um comportamento de transferência de carga quase-reversível. A razão das correntes de pico é praticamente constante e independente da velocidade do potencial (v) ao redor de 0,90, sugerindo que praticamente toda espécie oxidada é reduzida novamente na varredura inversa. A função corrente se mantém virtualmente constante, indicando que não há outros processos envolvidos na transferência de carga. O comportamento eletroquímico desse par redox pode ser considerado quase-reversível sem reação química acoplada no intervalo de potenciais estudado conforme sugerido na literatura [35].

Analisando os vários voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura de potencial (v) obteve-se uma relação linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura. A partir do coeficiente angular das retas ajustadas para os processos anódico e catódico, obteve-se os coeficientes de difusão de $3,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $2,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente, usando a equação de Randles-Sevcik [36, 30] e considerando a soma das concentrações do par ferrocianeto e ferricianeto.

$$i_p = 2,69 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C_0 \cdot v^{1/2}$$

onde, i_p , n , D , C_0 , e v correspondem respectivamente à corrente de pico em A cm^{-2} , número de elétrons transferidos na reação, coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$, concentração das espécies eletroativas em mol cm^{-3} , e velocidade de varredura em V s^{-1} .

O coeficiente de difusão efetivo ($2,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) foi calculado segundo a equação a seguir [37].

$$D_{ef} = \frac{2 \cdot D_+ \cdot D_-}{D_+ + D_-}$$

onde D_{ef} , D_+ e D_- são o coeficiente de difusão efetivo, coeficiente de difusão calculado para o processo catódico e coeficiente de difusão calculado para o processo anódico, respectivamente, todos em $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

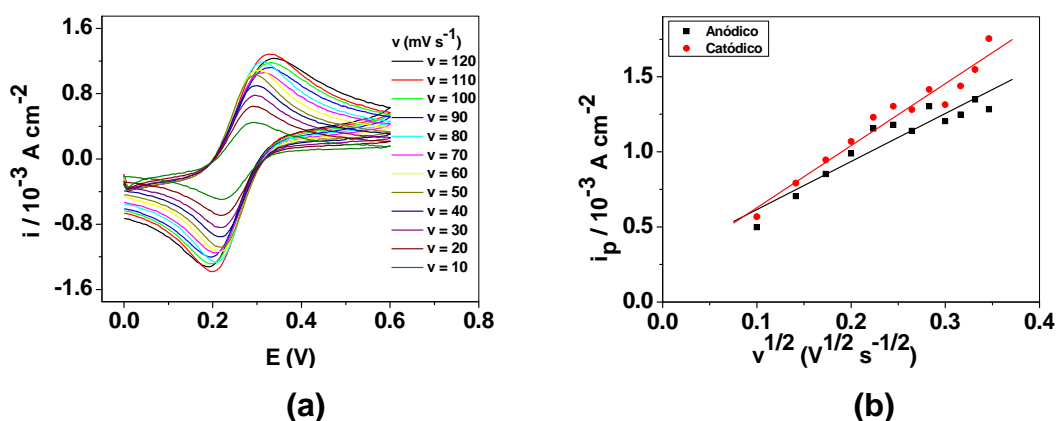


Figura 6. (a) Voltamogramas com diferentes velocidades de varreduras (v entre 10 e 120 mV s^{-1}) e (b) variação da corrente de pico anódica e catódica com raiz quadrada da velocidade de varredura do sistema $\text{Pt/Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em célula convencional ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$).

Tabela 1. Tratamento dos voltamogramas cíclicos do sistema $\text{Pt/Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em célula convencional ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$).

v (V s^{-1})	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	i_{pa} (A cm^{-2})	i_{pc} (A cm^{-2})	$i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$	$i_{\text{pa}} v^{-1/2} c^{-1}$ ($\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}$)	$i_{\text{pc}} v^{-1/2} c^{-1}$ ($\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}$)
0,120	0,336	0,191	0,145	0,00128	0,00144	0,894	$1,48 \times 10^{-8}$	$1,66 \times 10^{-8}$
0,110	0,328	0,199	0,129	0,00135	0,00155	0,871	$1,63 \times 10^{-8}$	$1,87 \times 10^{-8}$
0,100	0,331	0,197	0,134	0,00125	0,00144	0,867	$1,58 \times 10^{-8}$	$1,82 \times 10^{-8}$
0,090	0,323	0,194	0,129	0,00120	0,00131	0,916	$1,61 \times 10^{-8}$	$1,75 \times 10^{-8}$
0,080	0,312	0,208	0,104	0,00130	0,00142	0,920	$1,84 \times 10^{-8}$	$2,00 \times 10^{-8}$
0,070	0,314	0,206	0,108	0,00114	0,00128	0,886	$1,72 \times 10^{-8}$	$1,94 \times 10^{-8}$
0,060	0,306	0,216	0,090	0,00118	0,00130	0,905	$1,93 \times 10^{-8}$	$2,13 \times 10^{-8}$
0,050	0,292	0,218	0,074	0,00116	0,00123	0,938	$2,07 \times 10^{-8}$	$2,20 \times 10^{-8}$
0,040	0,298	0,218	0,080	0,00099	0,00107	0,924	$1,98 \times 10^{-8}$	$2,14 \times 10^{-8}$
0,030	0,296	0,218	0,078	0,00085	0,00095	0,901	$1,97 \times 10^{-8}$	$2,18 \times 10^{-8}$
0,020	0,291	0,219	0,072	0,00070	0,00079	0,889	$1,99 \times 10^{-8}$	$2,24 \times 10^{-8}$
0,010	0,291	0,219	0,072	0,00050	0,00057	0,877	$1,99 \times 10^{-8}$	$2,27 \times 10^{-8}$

De forma análoga, para solução em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a Tabela 2 foi obtida a partir dos resultados apresentados na Figura 7 e mostra que os voltamogramas apresentam um par de picos com potenciais ao redor de +0,4 e

+0,3 que se deslocam respectivamente para valores mais positivos e negativos, conforme a velocidade de varredura aumenta. A partir do coeficiente angular das retas ajustadas para os processos anódico e catódico foram obtidos os valores dos coeficientes de difusão para a espécie oxidada e reduzida iguais a $5,86 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $6,37 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. O coeficiente de difusão efetivo calculado foi de $6,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. A separação entre picos de corrente aumenta de aproximadamente 0,080V para 0,100 V quando a velocidade de varredura aumenta de $0,010 \text{ V s}^{-1}$ para $0,120 \text{ V s}^{-1}$, indicando um comportamento de transferência de carga quase-reversível. A razão das correntes de pico se aproxima mais da unidade quando comparado aos ensaios realizados em KCl. A função corrente se mantém praticamente constante, sugerindo que o processo de eletrodo é um processo mais simples, provavelmente de transferência de carga sem reação química acoplada.

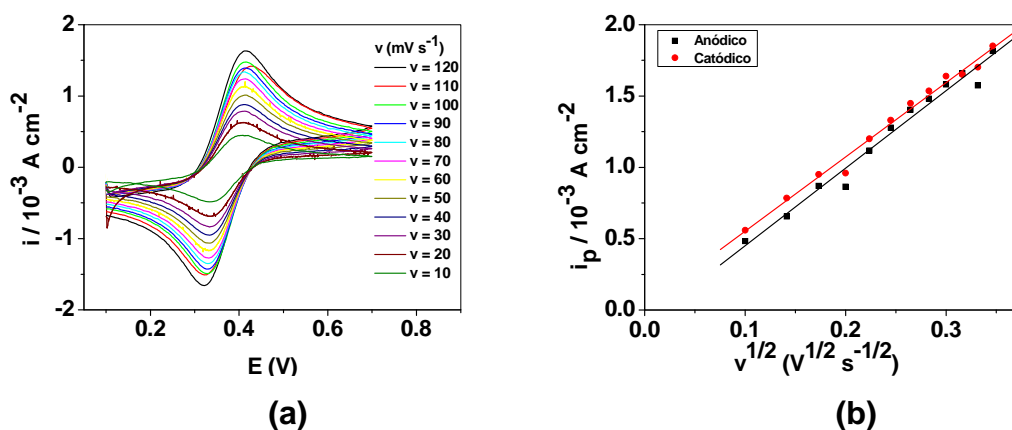


Figura 7. (a) Voltamogramas com diferentes velocidades de varreduras (v entre 10 e 120 mV s^{-1}) e **(b)** variação da corrente de pico anódica e catódica com raiz quadrada da velocidade de varredura do sistema $\text{Pt/Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em célula convencional ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$).

Tabela 2. Tratamento dos voltamogramas do sistema Pt/Fe(CN)₆^{3-/4-} 4 x 10⁻³ mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ em célula convencional (A_{geom} = 3,1 x 10⁻² cm²).

v (V s ⁻¹)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	ΔE _p (V)	i _{pa} (A cm ⁻²)	i _{pc} (A cm ⁻²)	i _{pa} /i _{pc}	i _{pa} v ^{-1/2} c ⁻¹ (A V ^{-1/2} s ^{1/2} mol ⁻¹ cm)	i _{pc} v ^{-1/2} c ⁻¹ (A V ^{-1/2} s ^{1/2} mol ⁻¹ cm)
0,120	0,415	0,321	0,094	0,00182	0,00185	0,981	2,10 X 10 ⁻⁸	2,14 X 10 ⁻⁸
0,110	0,426	0,322	0,104	0,00157	0,00170	0,925	1,90 X 10 ⁻⁸	2,05 X 10 ⁻⁸
0,100	0,413	0,327	0,086	0,00166	0,00168	0,986	2,10 X 10 ⁻⁸	2,13 X 10 ⁻⁸
0,090	0,413	0,329	0,084	0,00158	0,00164	0,964	2,11 X 10 ⁻⁸	2,19 X 10 ⁻⁸
0,080	0,413	0,330	0,083	0,00148	0,00154	0,965	2,10 X 10 ⁻⁸	2,17 X 10 ⁻⁸
0,070	0,413	0,330	0,083	0,00140	0,00145	0,969	2,12 X 10 ⁻⁸	2,19 X 10 ⁻⁸
0,060	0,409	0,332	0,077	0,00128	0,00133	0,961	2,09 X 10 ⁻⁸	2,17 X 10 ⁻⁸
0,050	0,412	0,332	0,080	0,00112	0,00120	0,932	2,00 X 10 ⁻⁸	2,15 X 10 ⁻⁸
0,040	0,410	0,330	0,080	0,00086	0,00096	0,900	1,73 X 10 ⁻⁸	1,92 X 10 ⁻⁸
0,030	0,413	0,330	0,083	0,00087	0,00095	0,915	2,01 X 10 ⁻⁸	2,20 X 10 ⁻⁸
0,020	0,407	0,334	0,073	0,00066	0,00078	0,837	1,86 X 10 ⁻⁸	2,22 X 10 ⁻⁸
0,010	0,413	0,334	0,079	0,00048	0,00056	0,863	1,93 X 10 ⁻⁸	2,24 X 10 ⁻⁸

IV.1.1.3. Polarização potenciodinâmica (Curvas de Polarização - CP)

Foram registradas curvas de polarização a 0,1 mV s⁻¹ em KCl 0,5 mol L⁻¹ em célula convencional (A_{geom} = 3,1 x 10⁻² cm²) (Figura 8), onde verifica-se comportamentos típicos de controle de transporte de massa por difusão, isto é, corrente praticamente constante com aumento do potencial, tanto no processo anódico como catódico, indicando claramente que não há controle por ativação, e, portanto, não se aplica tratamento de curvas de Tafel.

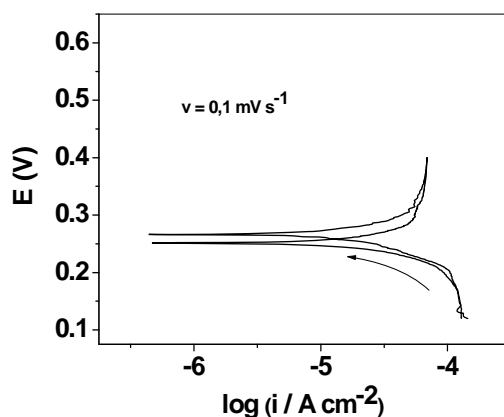


Figura 8. Curvas de polarização em célula convencional (A_{geom} = 3,1 x 10⁻² cm²) do sistema Pt/Fe(CN)₆^{3-/4-} 4 x 10⁻³ mol L⁻¹ em KCl 0,5 mol L⁻¹.

IV.1.1.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

O gráfico de EIS no plano complexo experimental e simulado com o ajuste do circuito equivalente são apresentados na Figura 9. Os valores dos elementos do circuito encontram-se na Tabela 3. Os dados experimentais foram validados aplicando o algoritmo H-ZIT [33]. O diagrama de impedância no plano complexo mostra um semicírculo em alta frequência seguido de uma reta em baixas frequências até 0,05 Hz. A resposta em alta frequência corresponde ao processo de transferência de carga (oxidação e redução do par redox), $R_{TC} \approx 1,5 \Omega \text{ cm}^2$, enquanto que em baixa frequência tem-se o controle por difusão, ou seja, descrito pela impedância de Warburg. Em paralelo com a R_{TC} tem-se um elemento de fase constante (CPE) que substitui o capacitor para sistemas onde há distribuição heterogênea de corrente na superfície do eletrodo. Seria de esperar que não houvesse influência da rugosidade da superfície do eletrodo uma vez que a reação eletroquímica é de esfera externa e que se espera que não ocorra adsorção por contato da molécula de ferrocianeto sobre o eletrodo. No entanto, um capacitor puro e simples não ajusta os dados de EIS. Assim, a necessidade de um CPE para ajustar os dados sugere que haja uma distribuição heterogênea de corrente, cuja explicação requer mais estudos. A resposta de EIS se afasta um pouco do comportamento de um Warburg ideal principalmente em frequências $< 0,05 \text{ Hz}$. Verifica-se que no ensaio de impedância é explicitado separadamente o processo controlado por transferência de carga (semi-círculo em altas frequências) e o processo de controle por difusão (reta com inclinação de aproximadamente 45 graus), o que se torna mais difícil observar pela voltametria cíclica.

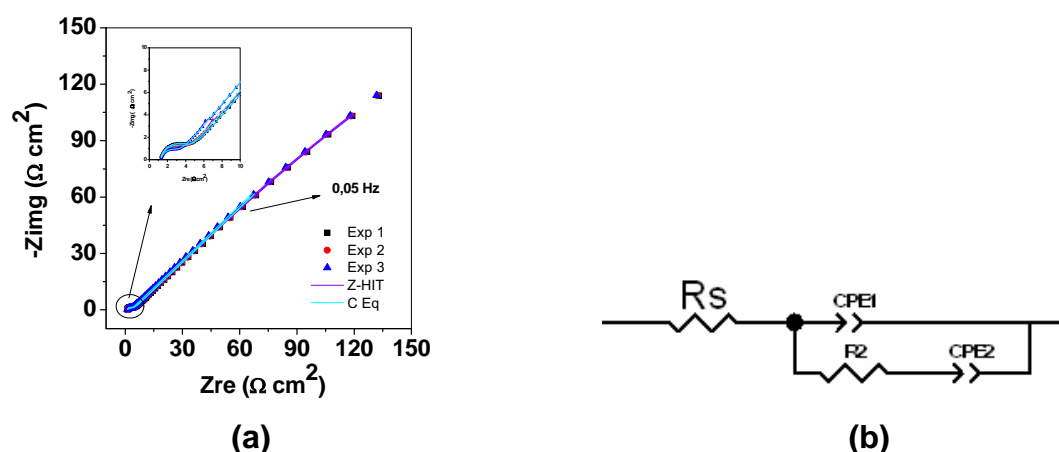


Figura 9. (a) Gráficos no plano complexo em célula convencional ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) (Nyquist) do sistema $\text{Pt}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} 4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e **(b)** circuito equivalente ajustado.

Tabela 3. Valores dos elementos do circuito equivalente obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de impedância eletroquímica para o sistema $\text{Pt}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} 4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em célula convencional ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$).

Elementos	Exp					
	1		2		3	
	valor	erro (%)	Valor	erro (%)	valor	Erro (%)
$R_s (\Omega \text{ cm}^{-2})$	1,23	0,14	1,24	0,20	1,28	0,23
$CPE1-T$ ($S \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$)	$8,05 \times 10^{-5}$	1,6	$8,35 \times 10^{-5}$	2,4	$8,80 \times 10^{-5}$	3,6
$CPE1-P$	0,87	0,18	0,87	0,28	0,87	0,41
$R_2 (\Omega \text{ cm}^{-2})$	3,00	0,29	2,63	0,43	1,81	0,61
$CPE2-T$ ($S \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$)	$2,0 \times 10^{-2}$	0,063	$2,0 \times 10^{-2}$	0,083	$2,0 \times 10^{-2}$	0,084
$CPE2-P$	0,49	0,060	0,49	0,079	0,49	0,073
χ^2	$1,5 \times 10^{-5}$		$2,7 \times 10^{-5}$		$2,8 \times 10^{-5}$	

Os valores de coeficiente de difusão foram obtidos a partir do coeficiente angular σ da reta em baixas frequências do gráfico de impedância Faradaica $Z_{re}F$ ($Z_{real} - R_s$) em função do inverso da raiz quadrada da frequência angular, $\omega^{-1/2}$, [30] (Figura 10). σ é o coeficiente de Warburg dado pela expressão:

$$\sigma = \frac{\sqrt{2RT}}{n^2 F^2 CA \sqrt{D}}$$

onde, D é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (admitido igual para as espécies oxidadas e reduzidas); A é a área do eletrodo em cm^2 ; C é a concentração das espécies oxidadas e reduzidas em mol cm^{-3} ; e os demais termos tem seus significados usuais. Os valores dos coeficientes de difusão (aproximadamente $6,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) são da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos na voltametria cíclica (Tabela 4).

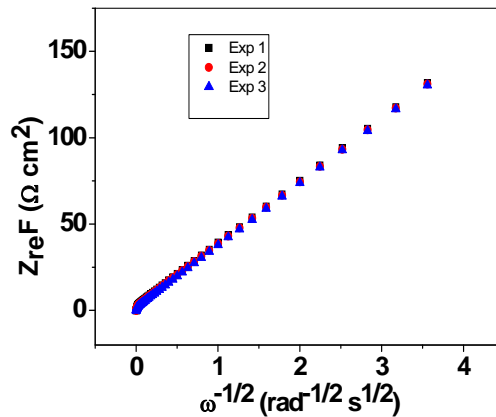


Figura 10. Relação entre impedância real Faradaica (Z_{re}) em $\Omega \text{ cm}^2$ e $\omega^{-1/2}$ em $\text{rad}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$, correspondente respectivamente aos experimentos 1, 2 e 3 em meio de KCl.

Tabela 4. Coeficientes de difusão calculados a partir dos resultados de voltametria e de impedância em meio de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Técnica	Coeficiente de difusão
CV	$2,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
EIS	$6,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

IV.1.2. Em solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ usando microcélula e eletrodo de Pt

IV.1.2.1. Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto do sistema Pt/Fe(CN)₆^{3-/4} 4 x 10⁻³ mol L⁻¹ em KCl 0,5 mol L⁻¹ foi de 0,260 ± 0,002 V vs. Ag|AgCl|KCl_(sat), que corresponde ao potencial formal do par redox neste meio. Esse valor é medido imediatamente após o contato do capilar com o eletrodo de Pt.

IV.1.2.2. Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos registrados em várias velocidades de varredura de potencial (v) para este sistema são apresentados nas Figuras 11 e 12. Os perfis I-E obtidos em altas velocidades de varredura se aproximam daqueles obtidos para eletrodos com área convencional. Enquanto que ao se reduzir a velocidade de varredura ocorre uma resposta típica de um microeletrodo, ou seja, parecido com uma curva I-E sigmoidal com pequena histerese [38, 39]. Isso é observado para v = 0,1 mV s⁻¹, ao passo que para v = 1,0 mV s⁻¹ observa-se comportamento intermediário em relação à uma área de eletrodo convencional e uma área reduzida.

No entanto, ainda é discutível se a microcélula se comporta ou não como um microeletrodo, uma vez que há uma coluna de solução sobre o eletrodo de trabalho como se fosse um eletrodo protegido por paredes, enquanto que o microeletrodo tem difusão radial. É possível que na microcélula haja uma restrição de volume que poderia ser responsável pela diferença de comportamento em relação a uma célula convencional. Dessa forma pode ser inapropriado utilizar a equação de Randles-Sevcik para calcular os valores dos coeficientes de difusão a partir dos voltamogramas cíclicos.

A partir da variação da velocidade de varredura obtém-se os parâmetros encontrados na Tabela 5. Verifica-se que os voltamogramas apresentam um par de picos com potenciais ao redor de +0,3 e +0,2 V que se deslocam para

valores mais positivos e negativos, respectivamente, conforme a velocidade de varredura aumenta, conforme obtido em célula convencional. Admitindo válida a equação de Randles-Sevcik é possível obter uma relação com a corrente de pico, conforme mostrado na Figura 13, e daí estimar (com as restrições escritas acima) os coeficientes de difusão para as espécies oxidada ($D = 4,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e reduzida ($D = 5,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), por meio da equação de Randles-Sevcik. O coeficiente de difusão efetivo calculado foi de $4,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Comportamento similar ao obtido em célula convencional é observado na separação entre picos de corrente, que aumenta de aproximadamente 0,060V para 0,150 V quando a velocidade de varredura aumenta de $0,010 \text{ V s}^{-1}$ para $0,10 \text{ V s}^{-1}$, indicando um comportamento de transferência de carga quase-reversível. A razão das correntes de pico é praticamente constante e independente da velocidade do potencial (v) ao redor de 0,80, sugerindo que praticamente toda espécie oxidada é reduzida novamente na varredura inversa. A função corrente se mantém virtualmente constante, indicando que não há outros processos envolvidos na transferência de carga. Assim como para os resultados obtidos em célula convencional, o comportamento eletroquímico desse par redox em microcélula pode ser considerado quase-reversível sem reação química acoplada no intervalo de potenciais estudado.

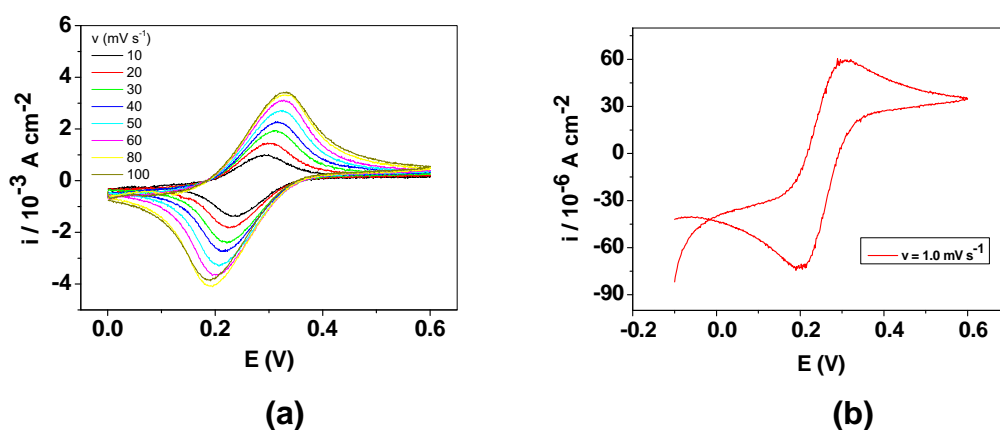


Figura 11. Voltamogramas cíclicos do sistema $\text{Pt}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$) com diferentes velocidades de varreduras: **(a)** v entre 10 e 100 mV s^{-1} e **(b)** $v = 1,0 \text{ mV s}^{-1}$.

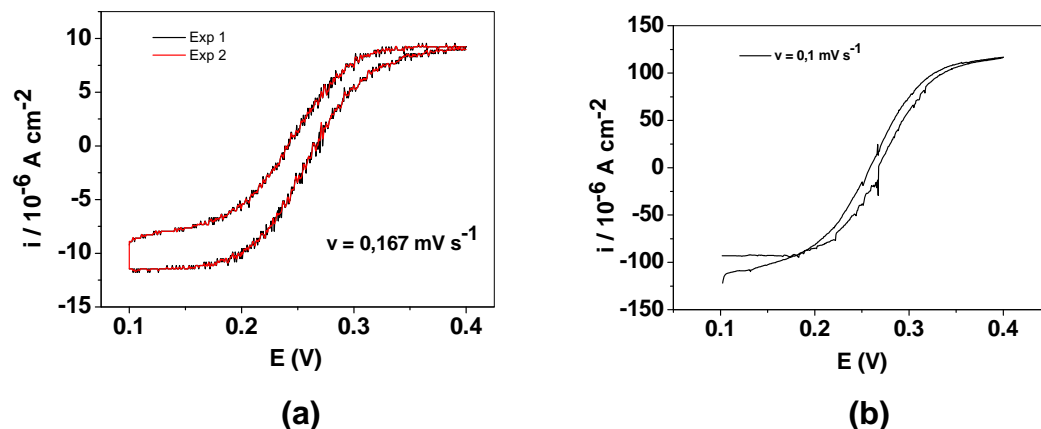


Figura 12. Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura **(a)** $v = 0,167$ e **(b)** $v = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$ do sistema $\text{Pt}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} 4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

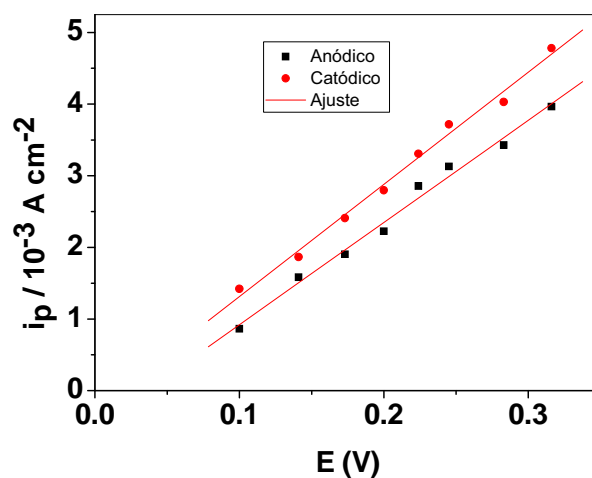


Figura 13. Variação da corrente de pico anódica e catódica com raiz quadrada da velocidade de varredura, obtida a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 11 (a).

Tabela 5. Tratamento dos voltamogramas do sistema $\text{Pt}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

v (V s^{-1})	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	i_{pa} (A cm^{-2})	i_{pc} (A cm^{-2})	$i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$	$i_{\text{pa}} \text{ V}^{-1/2} \text{ C}^{-1}$ ($\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ $\text{mol}^{-1} \text{ cm}$)	$i_{\text{pc}} \text{ V}^{-1/2} \text{ C}^{-1}$ ($\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ $\text{mol}^{-1} \text{ cm}$)
0,1	0,336	0,186	0,151	$3,96 \times 10^{-3}$	$4,78 \times 10^{-3}$	0,83	$5,02 \times 10^{-8}$	$6,05 \times 10^{-8}$
0,08	0,330	0,195	0,135	$3,43 \times 10^{-3}$	$4,03 \times 10^{-3}$	0,85	$4,85 \times 10^{-8}$	$5,70 \times 10^{-8}$
0,06	0,325	0,202	0,123	$3,13 \times 10^{-3}$	$3,72 \times 10^{-3}$	0,84	$5,11 \times 10^{-8}$	$6,07 \times 10^{-8}$
0,05	0,322	0,211	0,111	$2,85 \times 10^{-3}$	$3,31 \times 10^{-3}$	0,86	$5,11 \times 10^{-8}$	$5,91 \times 10^{-8}$
0,04	0,312	0,215	0,098	$2,23 \times 10^{-3}$	$2,80 \times 10^{-3}$	0,80	$4,45 \times 10^{-8}$	$5,59 \times 10^{-8}$
0,03	0,311	0,221	0,090	$1,90 \times 10^{-3}$	$2,41 \times 10^{-3}$	0,79	$4,39 \times 10^{-8}$	$5,56 \times 10^{-8}$
0,02	0,301	0,229	0,072	$1,58 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{-3}$	0,85	$4,48 \times 10^{-8}$	$5,28 \times 10^{-8}$
0,01	0,295	0,237	0,058	$0,86 \times 10^{-3}$	$1,42 \times 10^{-3}$	0,61	$3,45 \times 10^{-8}$	$5,69 \times 10^{-8}$

IV.1.2.3. Polarização potenciodinâmica

Foram registradas curvas de polarização a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ (Figura 14). Verifica-se um comportamento típico de controle por difusão, corrente praticamente constante com aumento do potencial, tanto no processo anódico como catódico, indicando claramente que não há controle por ativação, e, portanto, não se aplica tratamento de curvas de Tafel.

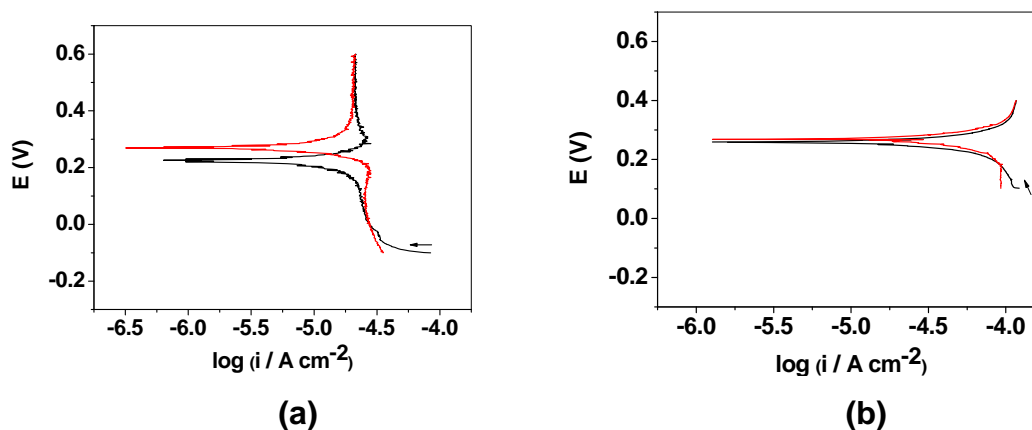


Figura 14. Curvas de polarização do sistema $\text{Pt}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula, $A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, $v = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$. **(a)** faixa de potencial entre aproximadamente $-0,1 \text{ V}$ e $0,6 \text{ V}$. **(b)** faixa de potencial entre aproximadamente $0,1 \text{ V}$ e $0,4 \text{ V}$.

IV.1.2.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O gráfico de EIS no plano complexo com o circuito equivalente ajustado são apresentados na Figura 15 e os valores dos elementos do circuito na Tabela 6. O diagrama no plano complexo mostra um semicírculo em alta frequência seguido de uma reta em baixas frequências até 0,2 Hz. A resposta em alta frequência corresponde ao processo de transferência de carga (oxidação e redução do par redox), $R_{TC} \approx 65 \Omega \text{ cm}^2$, enquanto que em baixa frequência tem-se o controle por difusão, ou seja, descrito pela impedância de Warburg. Em paralelo com a R_{TC} tem-se um elemento de fase constante (CPE) que substitui o capacitor para sistemas onde há distribuição heterogênea de corrente na superfície do eletrodo. A razão do uso do CPE já foi explicada. A resposta de EIS se afasta do comportamento de um Warburg ideal principalmente em frequências $< 0,2 \text{ Hz}$, o que ainda permanece uma questão aberta nas microcélulas.

A partir da relação entre a impedância real Faradaica, $Z_{re}F$ e o inverso da raiz quadrada da frequência angular, $\omega^{-1/2}$ (Figura 16) foi possível obter o coeficiente de difusão, considerado igual para ambas as espécies, $D \approx 1,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. A Tabela 7 compara os coeficientes de difusão obtidos pela técnica de voltametria e de impedância.

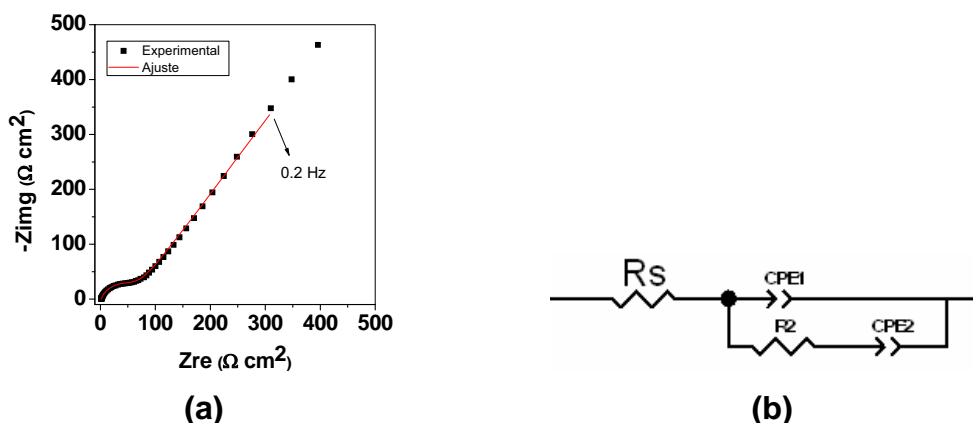


Figura 15. (a) Gráfico no plano complexo (Nyquist) do sistema Pt/Fe(CN)₆^{3-/4-} $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$) e (b) circuito equivalente.

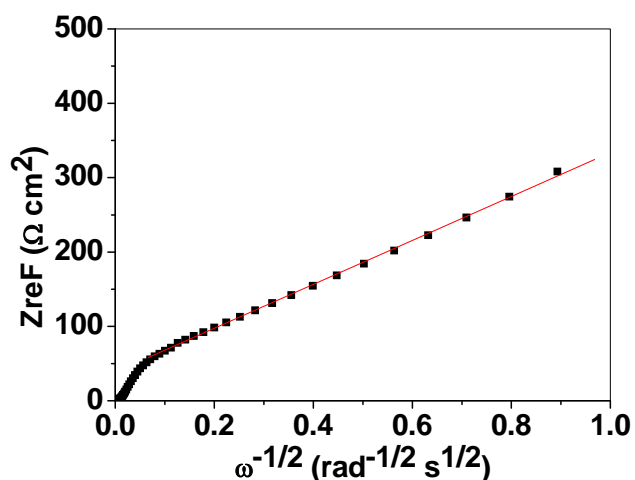


Figura 16. Relação entre Z_{reF} em $\Omega \text{ cm}^2$ e $\omega^{-1/2}$ em $\text{rad}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$.

Tabela 6. Valores dos elementos do circuito equivalente obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de impedância eletroquímica para o sistema $\text{Pt}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

Elemento	Valor	Erro (%)
R_s	$1,8 \Omega \text{ cm}^2$	0,57
CPE1-T	$7,5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	2,3
CPE1-P	0,80	0,31
R_2	$67 \Omega \text{ cm}^2$	1,1
CPE2-T	$2,0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	0,62
CPE2-P	0,59	0,57
χ^2	4×10^{-4}	

Tabela 7. Coeficientes de difusão calculados a partir dos resultados de voltametria e de impedância.

Técnica	Coeficiente de difusão
CV	$4,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
EIS	$0,16 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

A comparação dos valores dos coeficientes de difusão obtidos pelas duas técnicas mostra que a impedância eletroquímica fornece valor próximo ao obtido para macroeletrodos. Ainda não se tem uma explicação para essas diferenças uma vez que a mesma não pode ser atribuída a um erro experimental.

IV.1.3. Em solução de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ usando célula convencional e carbono vítreo

IV.1.3.1. Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto do sistema carbono vítreo/Fe(CN)₆^{3-/4-} 4 x 10⁻³ mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ foi de aproximadamente 0,410 ± 0,002 V vs. Ag|AgCl|KCl_(sat), que corresponde ao potencial formal do par redox neste meio. Esse valor é medido imediatamente após o contato do capilar com o eletrodo de carbono vítreo.

IV.1.3.2. Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos registrados em diferentes velocidades de varredura de potencial (v) para este sistema são apresentados na Figura 17 e os tratamentos são mostrados na Tabela 8. A corrente de pico mostra uma relação linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial (Figura 18) sendo possível estimar os coeficientes de difusão para o processo catódico ($D = 2,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e anódico ($D = 3,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), por meio da equação de Randles-Sevcik. Também foi calculado o coeficiente de difusão efetivo, $D_{\text{ef}} = 2,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

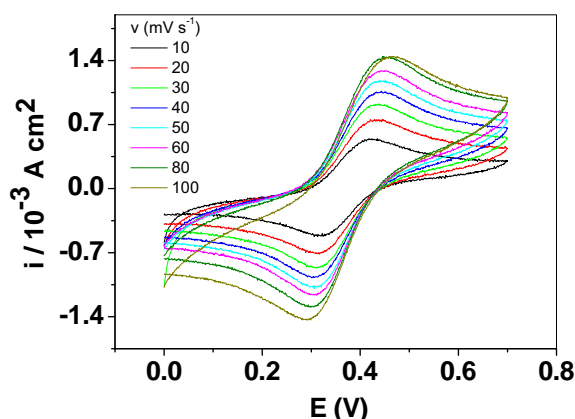


Figura 17. Voltamogramas com diferentes velocidades de varreduras (entre 10 e 100 mV s^{-1}) do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em célula convencional ($A_{\text{geom}} = 7,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$).

Tabela 8. Tratamento dos voltamogramas do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em célula convencional ($A_{\text{geom}} = 7,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$).

v (V s^{-1})	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	i_{pa} (A cm^{-2})	i_{pc} (A cm^{-2})	$i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$	$i_{\text{pa}} v^{-1/2} c^{-1}$ ($\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}$)	$i_{\text{pc}} v^{-1/2} c^{-1}$ ($\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}$)
0,1	0,461	0,295	0,166	$1,12 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^{-3}$	0,97	$1,41 \times 10^{-8}$	$1,46 \times 10^{-8}$
0,08	0,454	0,301	0,153	$1,17 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-3}$	1,06	$1,65 \times 10^{-8}$	$1,56 \times 10^{-8}$
0,06	0,444	0,306	0,138	$1,10 \times 10^{-3}$	$1,02 \times 10^{-3}$	1,08	$1,80 \times 10^{-8}$	$1,66 \times 10^{-8}$
0,05	0,439	0,308	0,131	$9,68 \times 10^{-4}$	$9,59 \times 10^{-4}$	1,01	$1,73 \times 10^{-8}$	$1,71 \times 10^{-8}$
0,04	0,442	0,306	0,136	$8,91 \times 10^{-4}$	$8,51 \times 10^{-4}$	1,05	$1,78 \times 10^{-8}$	$1,70 \times 10^{-8}$
0,03	0,433	0,312	0,121	$7,83 \times 10^{-4}$	$7,73 \times 10^{-4}$	1,01	$1,81 \times 10^{-8}$	$1,78 \times 10^{-8}$
0,02	0,435	0,316	0,120	$6,56 \times 10^{-4}$	$6,30 \times 10^{-4}$	1,04	$1,85 \times 10^{-8}$	$1,78 \times 10^{-8}$
0,01	0,422	0,323	0,099	$5,12 \times 10^{-4}$	$4,90 \times 10^{-4}$	1,05	$2,05 \times 10^{-8}$	$1,96 \times 10^{-8}$

Verifica-se uma separação de potenciais de pico relativamente grande, > 80 mV, o que sugere um comportamento quase-reversível ou forte influência de resistência ôhmica não compensada. É mais provável que a transferência de carga seja quase-reversível conforme já observado na literatura [35]. A função corrente diminui ligeiramente com o aumento da velocidade de varredura do potencial, porém não é indicativa de reação química acoplada.

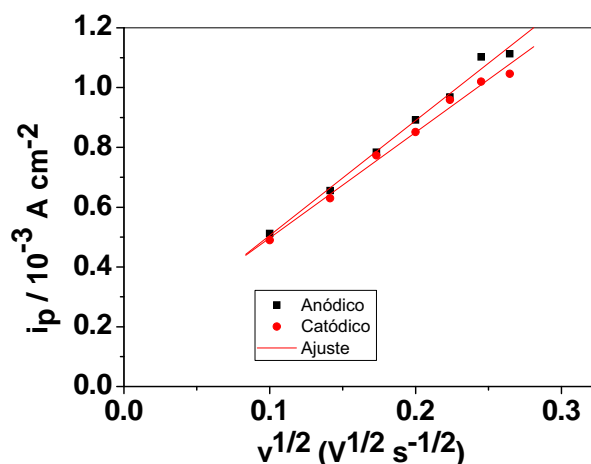


Figura 18. Variação da corrente de pico anódica e catódica com raiz quadrada da velocidade de varredura, obtida através dos voltamogramas com diferentes velocidades de varreduras do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 4×10^{-3} mol L⁻¹ em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ em célula convencional ($A_{\text{geom}} = 7,1 \times 10^{-2}$ cm²).

IV.1.3.3. Polarização potenciodinâmica

Foram registradas curvas de polarização a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ (Figura 19). Verifica-se um comportamento típico de controle por difusão, corrente praticamente constante com aumento do potencial, tanto no processo anódico como catódico, indicando claramente que não há controle por ativação, e, portanto, não se aplica tratamento de curvas de Tafel. Essas curvas correspondem à varreduras diretas e inversas, verificando-se pequena histerese entre as mesmas, outra indicação de processo de eletrodo que se aproxima de reversível.

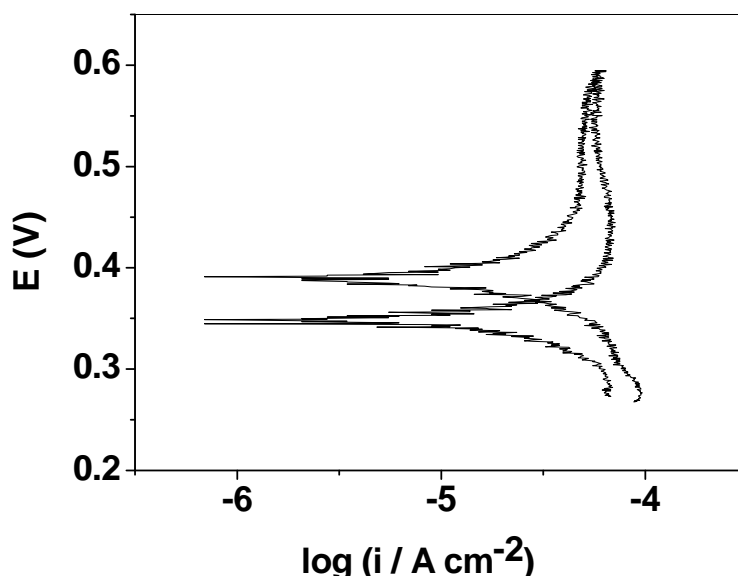


Figura 19. Curvas de polarização do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula, $A_{\text{geom}} = 7,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$, $v = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$.

IV.1.3.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica

O gráfico de EIS no plano complexo com o ajuste do circuito equivalente e a relação de impedância real faradaica com o inverso da raiz quadrada da frequência angular são apresentados na Figura 20, o circuito equivalente na Figura 21, e os valores dos elementos do circuito na Tabela 9. Os diagramas no plano complexo mostram um semicírculo em alta frequência seguido de uma reta em baixas frequências. Para o processo de transferência de carga (oxidação e redução do par redox), $R_{\text{TC}} \approx 3,5 \Omega \text{ cm}^2$.

O coeficiente de difusão calculado utilizando os resultados de impedância é de $D = 1,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. A comparação entre os coeficientes de difusão calculados pela voltametria e pela impedância são mostrados na Tabela 10.

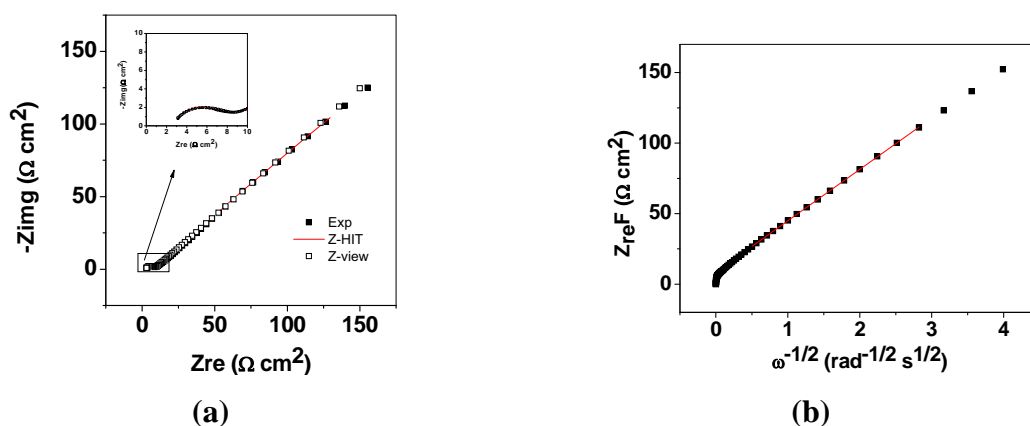


Figura 20. (a) Gráficos no plano complexo (Nyquist) do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em célula convencional ($A_{\text{geom}} = 7,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$). **(b)** Relação entre a impedância real faradaica e inverso da raiz quadrada da frequência angular.

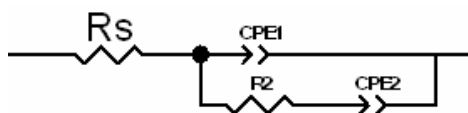


Figura 21. Circuito equivalente que ajustado para o sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em célula convencional ($A_{\text{geom}} = 7,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$).

Tabela 9. Valores dos elementos do circuito equivalente obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de impedância eletroquímica para o sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em célula convencional ($A_{\text{geom}} = 7,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$).

Elementos	Valor	Erro (%)
R_s ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	2,51	1,89
CPE1-T ($\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$)	$5,9 \times 10^{-5}$	11,9
CPE1-P	0,72	1,60
R_2 ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	5,96	1,56z
CPE2-T ($\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$)	0,019	0,31
CPE2-P	0,46	0,30
χ^2	$5,8 \times 10^{-4}$	

Tabela 10. Comparação entre os coeficientes de difusão obtidos por voltametria e impedância.

Técnica	Coefficiente de difusão
CV	$2,9 \times 10^{-6}$
EIS	$1,7 \times 10^{-6}$

IV.1.4. Em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando microcélula e carbono vítreo

IV.1.4.1. Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi de aproximadamente $0,410 \pm 0,002 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$. Esse valor é medido imediatamente após o contato do capilar com o eletrodo de carbono vítreo.

IV.1.4.2. Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos registrados em diferentes velocidades de varredura de potencial (v) para este sistema são apresentados na Figura 22 e os tratamentos estão na Tabela 11. Na Figura 23 é observado a relação entre capacitância (densidade de corrente dividida pela velocidade de varredura do potencial) e potencial, onde verifica-se praticamente o mesmo comportamento para todas as curvas. Para $v = 1,0 \text{ mV s}^{-1}$ (Figura 24), a resposta tende a de um microeletrodo, ou seja, se aproxima de uma curva I-E sigmoideal com pequena histerese. Para se obter a resposta típica de um microeletrodo há que se diminuir ainda mais a velocidade de varredura do potencial [38, 39], conforme observado no voltamograma com $v = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$. Já o perfil I-E registrado a maiores velocidades (por exemplo, 40 mV s^{-1}), se aproximam mais daqueles obtidos para eletrodos com área convencional. Para $v = 1,0 \text{ mV s}^{-1}$ observa-se comportamento intermediário entre $v = 0,1$ e $v \geq 40 \text{ mV s}^{-1}$. Também é possível observar que os experimentos apresentaram uma boa reprodutibilidade, conforme os voltamogramas com $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$, sendo obtido $i_{pa \text{ médio}} = 4,5 \times 10^{-3} \pm 0,0006 \text{ A cm}^{-2}$ e $i_{pc \text{ médio}} = 5,7 \times 10^{-3} \pm 0,0006 \text{ A cm}^{-2}$, e $E_{pa \text{ médio}} = 0,49 \pm 0,008 \text{ V}$ e $E_{pc \text{ médio}} = 0,31 \pm 0,006 \text{ V}$. Através da variação da velocidade de varredura, é possível obter uma relação com a corrente de pico, conforme mostrado na Figura 25, sendo possível obter os coeficientes de difusão para o processo catódico ($D = 4,4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e anódico ($D = 2,8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), por meio da equação de Randles-Sevcik. Também foi calculado o coeficiente de difusão efetivo, $D_{ef} = 3,4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

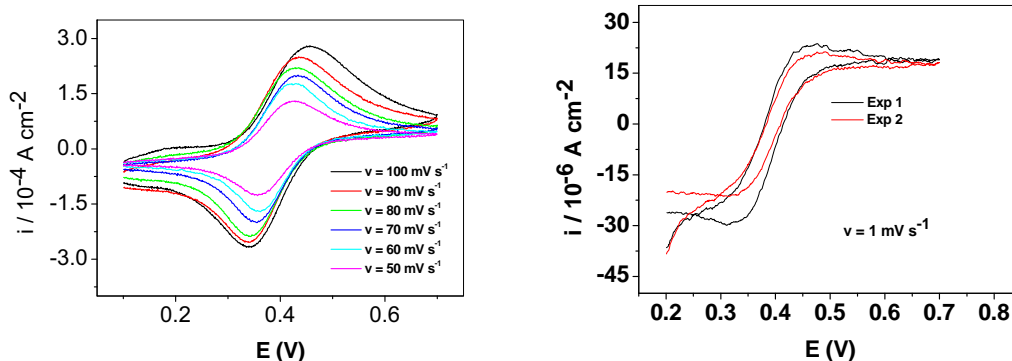


Figura 22. Voltamogramas com diferentes velocidades de varreduras ($v = 50, 60, 70, 80, 90$ e 100 mV s^{-1}) do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

Tabela 11. Tratamento dos voltamogramas do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

$v \text{ (V s}^{-1}\text{)}$	$E_{\text{pa}} \text{ (V)}$	$E_{\text{pc}} \text{ (V)}$	$\Delta E_p \text{ (V)}$	$i_{\text{pa}} \text{ (A cm}^{-2}\text{)}$	$i_{\text{pc}} \text{ (A cm}^{-2}\text{)}$	$i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$	$i_{\text{pa}} \text{ V}^{-1/2} \text{ c}^{-1}$ $\text{(A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ $\text{mol}^{-1} \text{ cm)}$	$i_{\text{pc}} \text{ V}^{-1/2} \text{ c}^{-1}$ $\text{(A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ $\text{mol}^{-1} \text{ cm)}$
0,100	0,455	0,342	0,113	$2,61 \times 10^{-4}$	$2,74 \times 10^{-4}$	0,95	$6,61 \times 10^{-10}$	$6,94 \times 10^{-10}$
0,090	0,438	0,340	0,098	$2,26 \times 10^{-4}$	$2,62 \times 10^{-4}$	0,86	$5,43 \times 10^{-10}$	$6,28 \times 10^{-10}$
0,080	0,431	0,342	0,089	$2,02 \times 10^{-4}$	$2,40 \times 10^{-4}$	0,84	$4,56 \times 10^{-10}$	$5,44 \times 10^{-10}$
0,070	0,434	0,355	0,079	$2,12 \times 10^{-4}$	$2,13 \times 10^{-4}$	1,00	$4,49 \times 10^{-10}$	$4,50 \times 10^{-10}$
0,060	0,425	0,361	0,064	$1,90 \times 10^{-4}$	$1,89 \times 10^{-4}$	1,00	$3,72 \times 10^{-10}$	$3,70 \times 10^{-10}$
0,050	0,427	0,359	0,068	$1,35 \times 10^{-4}$	$1,41 \times 10^{-4}$	0,95	$2,41 \times 10^{-10}$	$2,53 \times 10^{-10}$

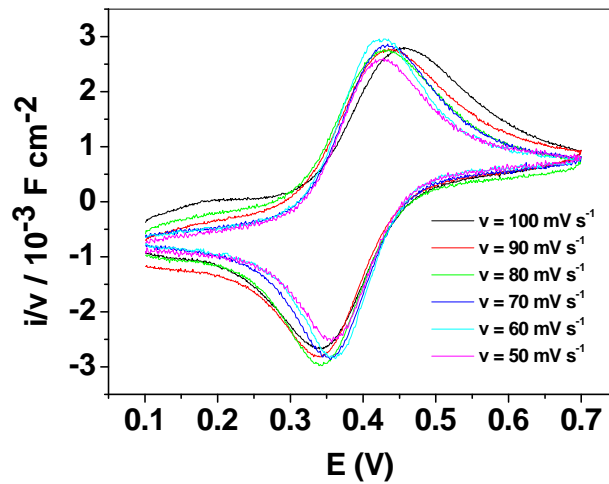


Figura 23. Relação entre capacitância (ou seja, i/v) em função do potencial.

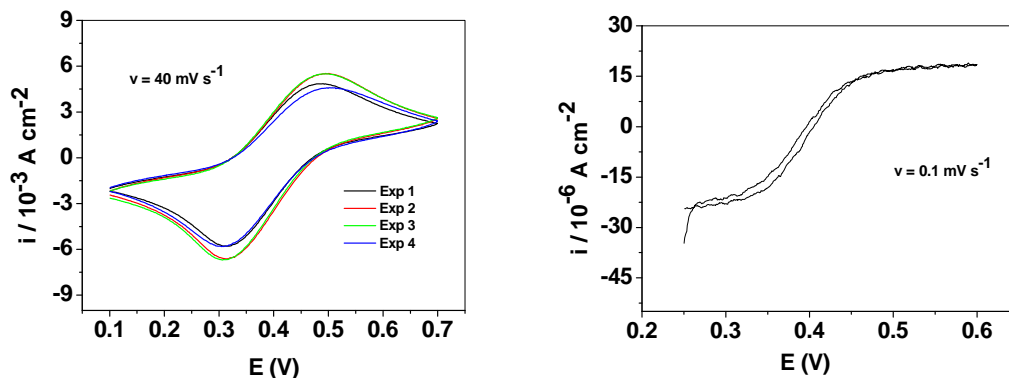


Figura 24. Voltamogramas com velocidades de varredura $v = 40$ e $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

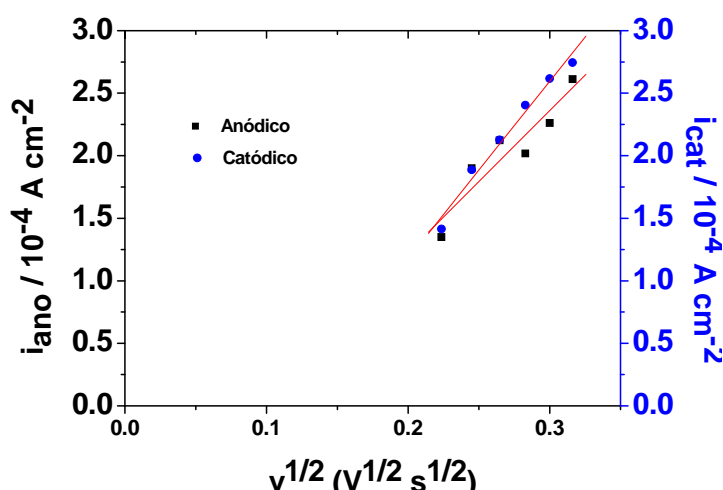


Figura 25. Variação da corrente de pico anódica e catódica com raiz quadrada da velocidade de varredura, obtida através dos voltamogramas com velocidades de varreduras $v = 50, 60, 70, 80, 90$ e 100 mV s^{-1} do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

IV.1.4.3. Polarização potenciodinâmica

Foram registradas curvas de polarização a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ (Figura 26). Verifica-se um comportamento típico de controle por difusão, corrente praticamente constante com aumento do potencial, tanto no processo anódico como catódico, indicando claramente que não há controle por ativação, e, portanto, não se aplica tratamento de curvas de Tafel. Essas curvas correspondem à varreduras diretas e inversas, verificando-se pequena histerese entre as mesmas, outra indicação de processo de eletrodo que se aproxima de reversível.

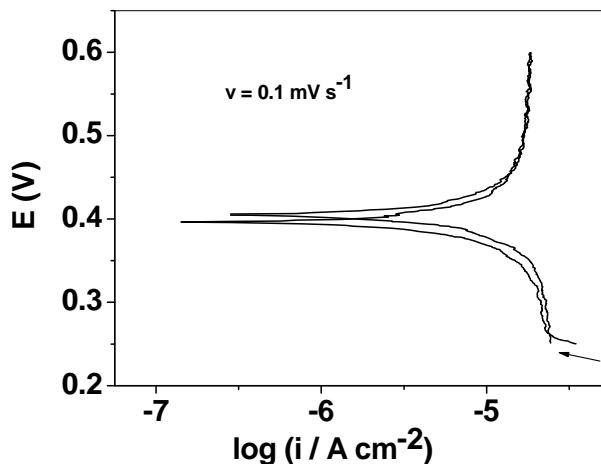


Figura 26. Curvas de polarização do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula, $A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, $v = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$.

IV.1.4.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica

O gráfico de EIS no plano complexo com o ajuste do circuito equivalente e a relação de impedância real Faradaica com o inverso da raiz quadrada da frequência angular são apresentados nas Figura 27 e 28, o circuito equivalente na Figura 29, e os valores dos elementos do circuito na Tabela 12. Os diagramas no plano complexo mostram um semicírculo em alta frequência seguido de uma reta em baixas frequências até 0,2 Hz. Para o processo de transferência de carga (oxidação e redução do par redox), $R_{\text{TC}} \approx 85 \Omega \text{ cm}^2$. A resposta de EIS se afasta do comportamento de um Warburg ideal principalmente em frequências $< 0,2 \text{ Hz}$. Um dos fatores pode ser a perturbação do processo de transporte devido a alguma alteração no cilindro de solução causado pelo silicone na ponta do capilar; outro fator pode ser a influência de redução de volume, no entanto, não se conhece com segurança a razão desse comportamento, que também foi observado em ensaios de impedância localizada [H. Gomes de Melo, Comunicação particular, 2008.] Também pode ser observado que praticamente não há diferenças nas respostas obtidas com perturbação de 10 ou 5 mV (rms).

Para os experimentos 1, 2 e 3 apresentados na Figura 27, $D_1 = 4,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_2 = 2,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, e $D_3 = 2,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Para o resultado apresentado no item na Figura 28, $D = 2,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

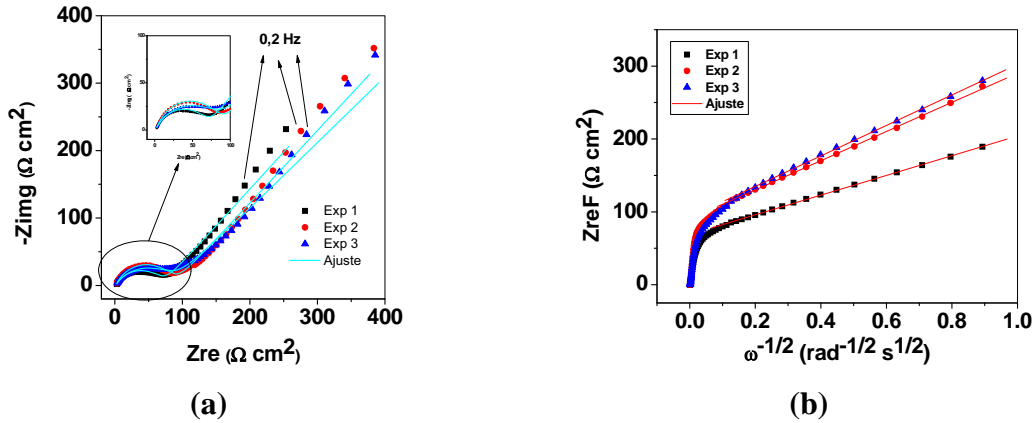


Figura 27. (a) Gráficos no plano complexo (Nyquist) do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$), na faixa de frequência de 100 kHz a 100 mHz, e amplitude de 10 mV (rms). **(b)** Relação entre a impedância real faradaica e inverso da raiz quadrada da frequência angular.

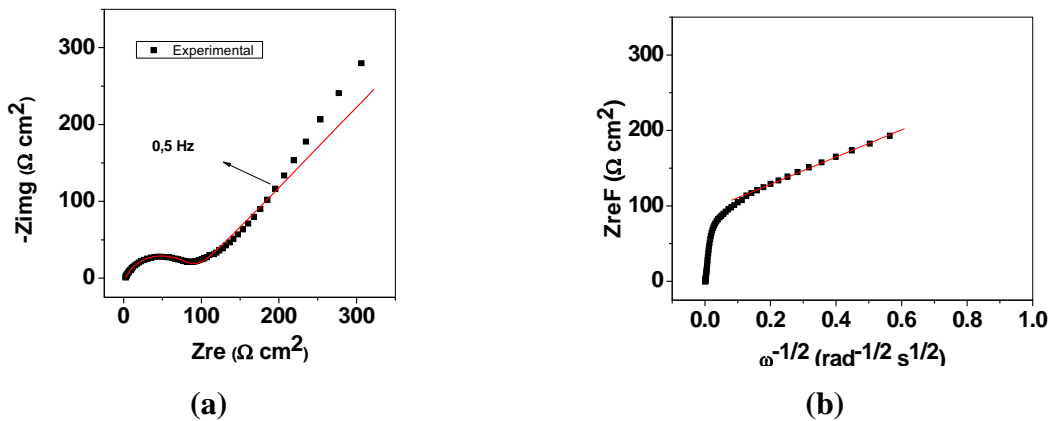


Figura 28. Gráfico no plano complexo (Nyquist) do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). **(a)** na faixa de frequência de 500 kHz a 100 mHz, e amplitude de 5 mV (rms). **(b)** Relação entre a impedância real faradaica e inverso da raiz quadrada da frequência angular.

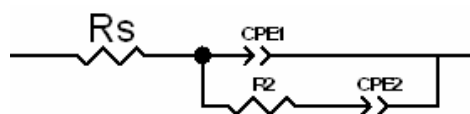


Figura 29. Circuito equivalente que ajusta os dados experimentais de EIS do sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

Tabela 12. Valores dos elementos do circuito equivalente obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de impedância eletroquímica para o sistema carbono vítreo/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

Elementos	Figura 27						Figura 28	
	Exp 1		Exp 2		Exp 3		valor	erro (%)
	valor	erro (%)	valor	erro (%)	valor	erro (%)		
R_s ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	1,35	6,53	1,86	5,18	0,88	16,39	2,06	1,87
CPE1-T ($\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$)	$3,06 \times 10^{-5}$	6,48	$9,22 \times 10^{-6}$	6,16	$3,75 \times 10^{-5}$	7,79	$1,85 \times 10^{-5}$	4,71
CPE1-P	0,694	0,89	0,77	0,74	0,65	1,14	0,72	0,58
R_2 ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	70,2	1,32	86,0	1,11	86,8	1,88	87,8	1,15
CPE2-T ($\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$)	$4,6 \times 10^{-3}$	1,10	$3,0 \times 10^{-3}$	0,97	$2,90 \times 10^{-3}$	1,08	$3,32 \times 10^{-3}$	1,07
CPE2-P	0,53	1,25	0,52	1,03	0,49	1,31	0,52	1,18
χ^2	0,0020		0,0018		0,0020		0,0017	

Na Tabela 13 observa-se que os valores de coeficientes de difusão obtidos com a microcélula pelas técnicas de CV e EIS são bastante próximos e cerca de uma ordem de grandeza menores que aqueles obtidos para a célula convencional.

Tabela 13. Comparação entre os coeficientes de difusão obtidos por voltametria e impedância.

Técnica	Coeficiente de difusão
CV	$3,4 \times 10^{-7}$
EIS (Figura 27)	Exp 1 → $4,9 \times 10^{-7}$
	Exp 2 → $2,2 \times 10^{-7}$
	Exp 3 → $2,0 \times 10^{-7}$
EIS (Figura 28)	$2,7 \times 10^{-7}$

IV.2. Estudos do aço SAE 1045 (F114) antes da solda e após a solda, e região da solda

IV.2.1. Aço SAE 1045 antes da solda em célula convencional

IV.2.1.1. Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto do aço SAE 1045 em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ foi medido durante 2 h (Figura 30 (a)). Observou-se que o mesmo se estabilizou em menos de 1 h em aproximadamente -0,69 V vs. Ag|AgCl|KCl_(sat). Esse potencial (-0,7 V) indica uma superfície ativa devido à agressividade do íon Cl⁻ (Figura 30 (b)) e é muito próximo ao obtido para aços comuns não inoxidáveis [39]. No item (c) são mostradas duas regiões, uma onde houve corrosão devido ao contato com o eletrólito e ao experimento de polarização (apresentado a seguir) e outra mostrando como era a superfície do aço após o polimento.

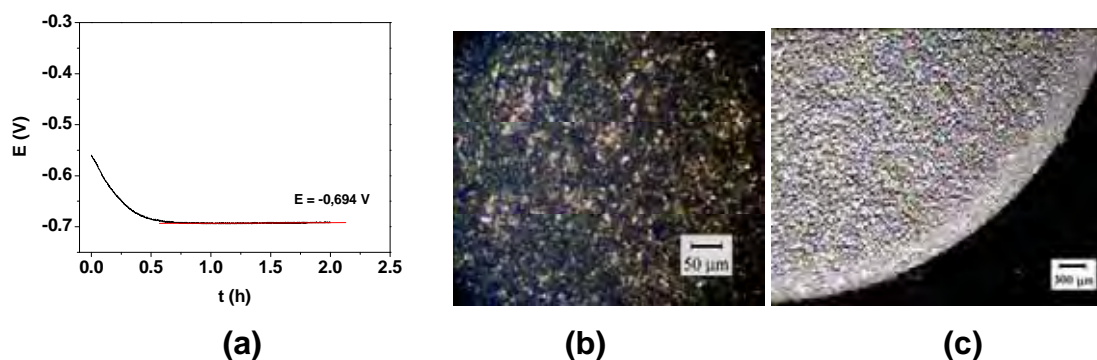


Figura 30. (a) Valores de E_{oc} medidos durante 2 h para o eletrodo de aço SAE 1045, antes da solda, imerso em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ saturada em ar, estática, a 25 °C, em célula convencional ($A_{geom} = 0,385$ cm²). **(b)** Microscopia óptica da superfície do aço após a curva de polarização. **(c)** Microscopia óptica mostrando a região corroída (que ficou em contato com o eletrólito) e a região polida (que permaneceu sem contato com o eletrólito).

Verifica-se que a superfície do eletrodo é bastante ativa em meio contendo cloreto.

IV.2.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Após o potencial se estabilizar, foi realizado o ensaio de EIS. A Figura 31 mostra os resultados obtidos com variação de frequência de 100 kHz a 10 mHz e amplitude de 10 mV (rms). Também é mostrado o tratamento dos dados experimentais com o algoritmo Z-HIT indicou serem confiáveis e que o sistema é bem estável até frequências da ordem de mHz. A Figura 31 também mostra o resultado do ajuste com circuito equivalente (Figura 32). Os valores dos parâmetros do circuito encontram-se na Tabela 14. O circuito equivalente consiste de dois subcircuitos (RCPE) em paralelo onde: CPE substitui o capacitor em função da heterogeneidade ou rugosidade da superfície do eletrodo. Os desvios observados em baixas frequências podem estar relacionados à alguma instabilidade do sistema. Nos gráficos de Bode (ângulo de fase vs. log (f)) observa-se uma constante de tempo bem definida com ângulo $> 70^\circ$, sugerindo ser devida a uma camada de óxidos de ferro, à qual foi associada ao subcircuito R1CPE1 com R1 correspondendo à resistência da camada de óxidos/hidróxidos. A segunda constante de tempo, em frequências menores, pode ser associada à adsorção/dessorção de cloretos e dissolução do ferro (aço) e capacitância da dupla camada elétrica, sendo representada pelo subcircuito R2CPE2. Medidas de EIS para esse aço também foram realizadas em função do tempo de imersão até 30 horas (6, 24 e 30 h) e não houve mudança significativa dos diagramas de impedância. A primeira constante de tempo ocorre sempre entre 10 e 1 Hz enquanto a segunda se verifica entre 100 e 10 mHz, com módulo de impedância ($|Z|$) da ordem de $14 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$.

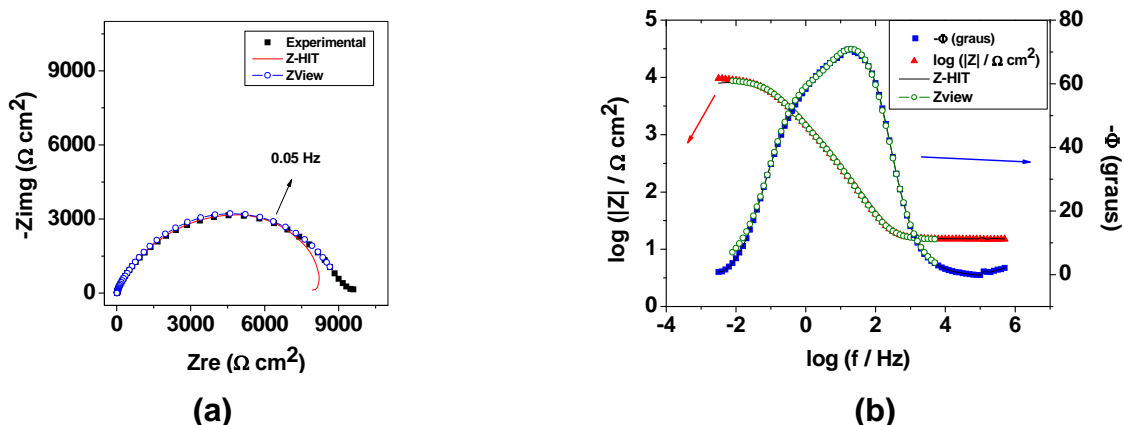


Figura 31. Gráficos de impedância **(a)** no plano complexo e **(b)** do tipo Bode do o aço SAE 1045 antes da solda, obtidos em solução saturada em ar e estática de NaCl 0,6 mol L⁻¹, em célula convencional ($A_{geom} = 0,385 \text{ cm}^2$), juntamente com os resultados da aplicação do algoritmo Z-HIT.

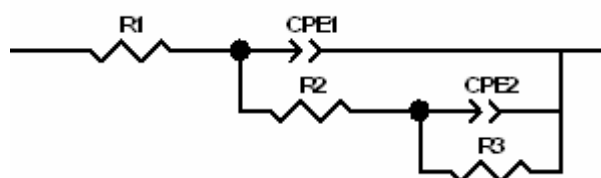


Figura 32. Circuito equivalente ajustado para a EIS do aço SAE 1045 antes da solda.

Tabela 14. Valores dos elementos do circuito equivalente obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de impedância eletroquímica para o aço SAE 1045 antes da solda ($A_{geom} = 0,385 \text{ cm}^2$).

Elemento	Valor	Erro (%)
R1	38,7 $\Omega \text{ cm}^2$	0,54
CPE1-T	$2,95 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	2,6
CPE1-P	0,91	0,44
R2	3197 $\Omega \text{ cm}^2$	7,7
CPE2-T	$4,56 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	1,8
CPE2-P	0,72	1,6
R3	20639 $\Omega \text{ cm}^2$	1,9
χ^2	6×10^{-4}	

IV.2.1.3. Polarização potenciodinâmica

Após a obtenção do diagrama de EIS foi realizado o experimento de polarização potenciodinâmica (Figura 33). Foram obtidos os coeficientes de Tafel anódico e catódico de 0,064 e 0,410 V década⁻¹, respectivamente. A resistência de polarização foi estimada 13,5 kΩ cm² a partir da equação de Stern-Geary [40]:

$$R_p = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2,3 \cdot (b_a + |b_c|) i_{corr}}$$

onde, R_p , b_a , $|b_c|$ e i_{corr} são respectivamente a resistência de polarização em Ω cm², coeficiente angular da reta ajustada ao ramo anódico da curva de polarização em V década⁻¹, módulo do coeficiente angular da reta ajustada ao ramo catódico da curva de polarização em V década⁻¹, e corrente de corrosão em A cm⁻².

$$b_a = \frac{2,3.R.T}{\alpha_a.n.F} \quad \text{e} \quad b_c = \frac{-2,3.R.T}{\alpha_c.n.F}$$

onde, R , T , n e F possuem seus significados usuais e α_a e α_c são os coeficientes de transferência de carga anódico e catódico, respectivamente [40].

A densidade de corrente e o potencial de corrosão foram $1,8 \times 10^{-6}$ A cm⁻² e -0,695 V, respectivamente, sendo este último muito próximo ao medido em circuito aberto. O valor muito alto de b_c está associado a um processo com controle por difusão, uma vez que a reação catódica provavelmente corresponde à redução de oxigênio, enquanto a anódica corresponde à oxidação do ferro, principal componente do aço.

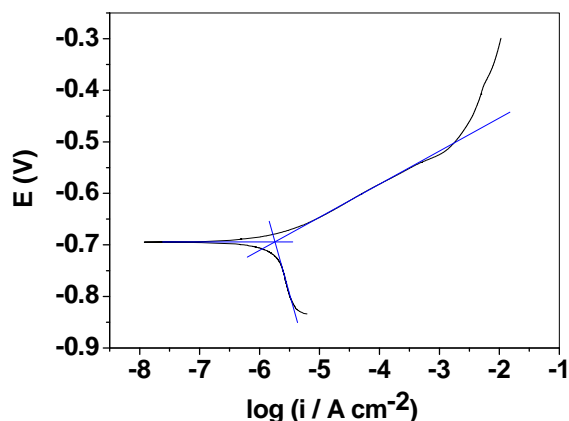


Figura 33. Curvas de polarização para o aço SAE 1045 antes da solda, obtidas em solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,17 \text{ mV s}^{-1}$ ($A_{\text{geom}} = 0,385 \text{ cm}^2$).

IV.2.2. Aço SAE 1045 antes da solda usando a microcélula

IV.2.2.1. Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto (Figura 34) se estabilizou após ca. 3 h da imersão num valor aproximado de $-0,57 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$ em solução saturada em ar e estática de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. Esse valor de potencial difere do valor obtido para um eletrodo convencional ($-0,7 \text{ V}$) para o mesmo aço. Vários fatores podem contribuir para essa diferença: a resposta eletroquímica com a microcélula depende fortemente do sítio de reação (microestrutura, orientação dos grãos, contornos de grão etc.). No entanto, experimentos realizados em várias regiões da amostra mostraram sempre resultados bem próximos desse valor, de modo que essa hipótese é pouco provável de ser a causa dessa diferença de potencial. Também há a possibilidade do ingresso de oxigênio através do silicone que protege o capilar, o que aumentaria o potencial. Essa é uma possibilidade dificilmente pode ser experimentada, ou seja, realizar um experimento impedindo um possível ingresso de oxigênio pelo silicone. Porém, é pouco provável que o ingresso de oxigênio seja em tal quantidade para alterar tanto o potencial. Outra possibilidade é mudança de pH local considerando o pequeno volume de solução próximo ao eletrodo, o que levaria

a um aumento do pH, e, portanto, aumento do potencial devido à formação de hidróxidos. Essa última hipótese foi comprovada experimentalmente por meio da interrupção da varredura de potencial após cerca de 3 a 4 minutos do início em seguida foi coletado uma gotícula de solução que estava dentro do capilar com um papel indicador universal, sendo comprovado a presença de hidróxido pela mudança para pH maiores. Outra possibilidade seria que áreas pequenas do eletrodo desse aço tenham sempre contribuições diferenciadas de uma macro-região.

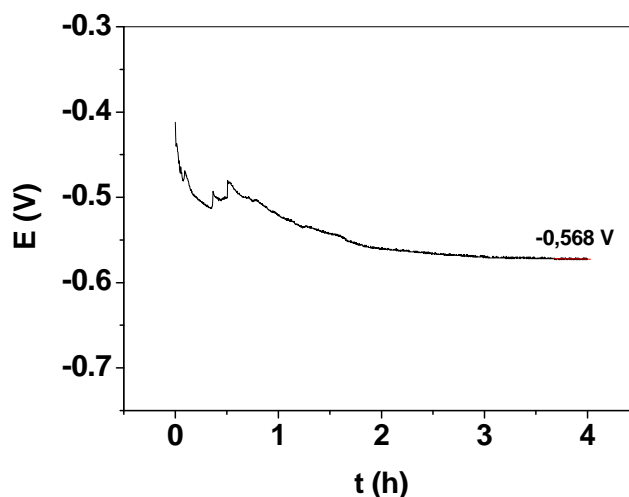


Figura 34. Gráfico de OCP do aço base SAE 1045 em NaCl 0,6 mol L⁻¹ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

IV.2.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os resultados do ensaio de impedância e a análise das curvas experimentais usando o algoritmo Z-HIT para o aço SAE 1045 antes da solda são mostrados na Figura 35. O gráfico no plano complexo parece indicar apenas uma constante de tempo, porém, é mais provável que sejam dois processos ocorrendo em baixas frequências. A considerar a descrição para o processo ocorrendo na macrocélula: uma primeira constante de tempo estaria relacionada à presença do óxido (natural ou formado em contato com a água) na superfície do aço seguido de sua dissolução. Outra possibilidade é oxidação

do ferro (aço) e redução de oxigênio, ou seja, as reações anódica e catódica de um processo de corrosão, devido ao ingresso de oxigênio através do capilar. Neste caso, a reação anódica pode ser mais complexa considerando-se a dissolução do metal e formação/dissolução de óxidos pelo ataque do cloreto ao aço. Porém, verifica-se que o módulo de impedância diminuiu sensivelmente para a microcélula quando comparado aos valores obtidos com a macrocélula. Ainda não se sabe explicar se esta diferença se está associada a algum problema do sistema (célula e material) ou se é consequência da mudança de mecanismo, incluindo a reação de redução do oxigênio. Experimentos realizados com macrocélula na ausência de oxigênio não mostraram uma mudança significativa nos diagramas de impedância, de modo que não se pode, em princípio, atribuir todos os problemas observados ao possível ingresso de oxigênio ou ao desenho da microcélula. Outro problema poderia advir da resistência da célula, que é crítico para microcélula. Porém, se for observado que a resistência $\times \text{cm}^2$ da solução de cloreto de sódio ou de cloreto de potássio medidas em macro e microcélula por espectroscopia de impedância são as mesmas; parece claro que não se pode atribuir a uma possível resistência da célula as diferenças observadas entre micro e macrocélulas. Assim, esses resultados mostram que mais ensaios e provavelmente maior controle de alguma dessas ou outras variáveis deve ser considerado para obter resultados comparáveis entre micro e macrocélula. Possivelmente, o mesmo procedimento realizado nas medidas de polarização potenciodinâmica descritas posteriormente (página 106).

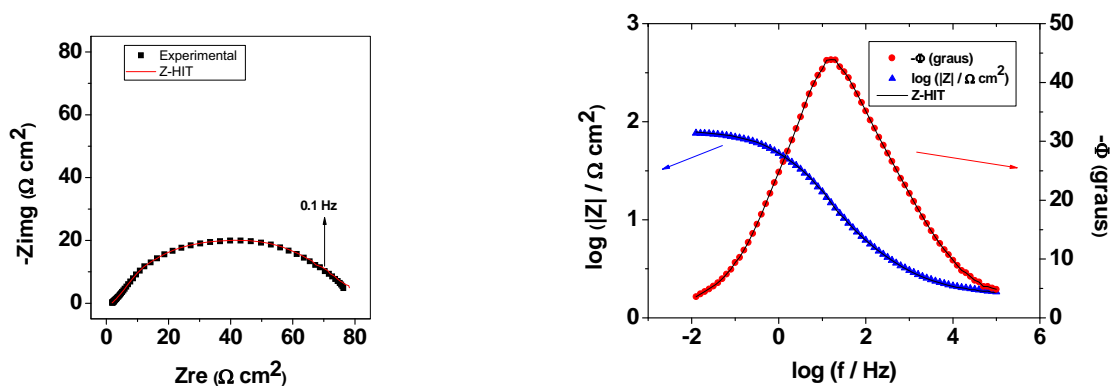


Figura 35. Gráficos de Nyquist e Bode de EIS do aço SAE 1045 em NaCl 0,6 mol L⁻¹ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

IV.2.2.3. Polarização potenciodinâmica

Após as medidas de EIS foi realizado o experimento de CP (Figura 36). Os valores dos coeficientes de Tafel anódico e catódico, estimados a partir das curvas, foram 0,010 e 0,118 V década⁻¹, respectivamente, e a resistência de polarização obtida com a equação de Stern-Geary foi 229 Ω cm². O coeficiente de Tafel catódico se aproxima do esperado para a redução de oxigênio com formação de peróxido, ou seja, redução por 1e⁻. A densidade de corrente e o potencial de corrosão foram 1,62 x 10⁻⁵ A cm⁻² e -0,395 V, respectivamente. O potencial de corrosão é bastante diferente do observado em circuito aberto e sugere que durante a polarização catódica se formaram produtos de reação sobre a superfície (óxidos/hidróxidos) que aumentaram o valor de E_{corr}. Também foi registrada a curva de polarização com potencial inicial de varredura igual a -0,050 V vs. o potencial medido imediatamente após o contato do aço com o eletrólito, onde é possível observar maior aproximação entre os valores de potencial de corrosão (E_{corr} = -0,45 V e -0,51 V) e de circuito aberto (E_{oc} = -0,57 V). As correntes de corrosão obtidas foram i = 7,5 x 10⁻⁴ A cm⁻² e 4,3 x 10⁻⁴ A cm⁻². Além disso, serão apresentados experimentos comparativos entre microcélula e célula convencional, onde as curvas de polarização são obtidas logo após a imersão do eletrodo em solução (apenas alguns minutos para uma ligeira estabilização do potencial) e a varredura é iniciada em apenas -50 mV em relação ao potencial de circuito aberto lido no instante antes do início da varredura.

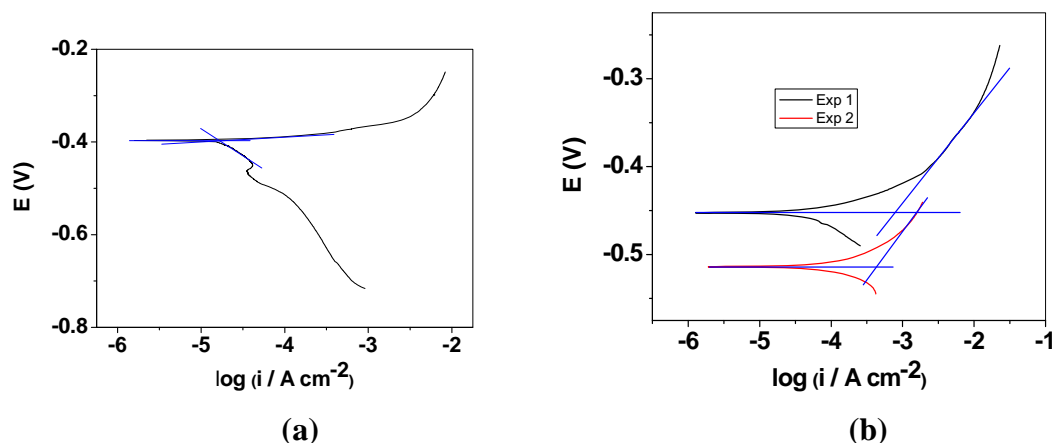


Figura 36. Curva de polarização do aço SAE 1045 antes da solda, em NaCl 0,6 mol L⁻¹ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$) $v = 0,167 \text{ mV s}^{-1}$. **(a)** Ensaio realizado com potencial inicial de varredura igual a -0,250 V vs. E_{OC} . **(b)** Ensaio realizado imediatamente após a imersão do eletrodo no eletrólito, com início da varredura em -0,050 V vs. E_{OC} .

A Figura 37 mostra superfície do aço após os experimentos de OCP, EIS e CP. É possível observar que houve intensa corrosão, o que é esperado quando se aplica altos sobrepotenciais, como foi o caso do ensaio de polarização potenciodinâmica. Também se verifica que a área de ataque está delimitada pelo capilar, não havendo vazamento de solução, mesmo com a intensa corrosão do aço.

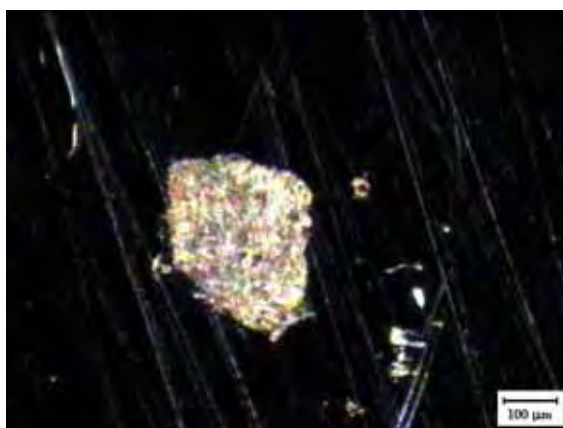


Figura 37. Micrografia do aço base SAE 1045 após os ensaios em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

IV.2.3. Aço SAE 1045 soldado usando microcélula, distante da solda

Essas medidas foram realizadas sobre o aço já soldado com o cermet, porém, distante da região de solda (Figura 2, página 38) de modo que a influência do processo de solda pode existir porque todo o corpo de prova está sujeito à pressão realizada durante a soldagem. Porém, os estudos de microestrutura desse aço mostram que apenas uma região próxima à solda, alguns micrometros, é realmente influenciada pelo processo de soldagem, conforme descrito na introdução. Posteriormente, foram realizadas medidas com a microcélula na região de solda.

O esquema mostrado na Figura 2 (página 38) ilustra as regiões da amostra, com detalhe especial para as regiões interfásicas (aço/cermet e aço/Ni-Cu-Ni/aço). A resina foi utilizada para impedir que a solda fosse fragilizada, por exemplo, no manuseio ou polimento.

A Figura 38 (a) ilustra a estrutura do aço mostrando a fase perlita, enquanto que a Figura 38 (b) mostra a interfase WC-Co/aço após soldagem. Observa-se que em regiões próximas à interfase aço/WC-Co ocorre solubilização e recristalização do substrato devido ao processo de soldagem. Isso alivia as tensões, e conseqüentemente reduz o estresse interno produzido durante a aspensão térmica, removendo a deformação plástica. Observa-se a formação de uma nova interfase ou região de reação devido a difusão dos elementos de liga de ambos os materiais: Co e W a partir do revestimento para o aço e Fe e principalmente C do aço para a interfase. Isso significa que o tamanho dos grãos de perlita diminui devido à difusão do carbono e efeito do cobalto no refinamento de grão. Os estudos de EDS dessa interfase mostraram que é formada uma solução sólida complexa, composta principalmente de W, Fe, e Co, de modo que ligações químicas estão presentes aumentando a adesão entre as fases na interfase. Verifica-se que a estrutura perlítica desapareceu numa região com cerca de 5 μm de espessura, enquanto o teor

de Co e W aumentaram e o tamanho de grão diminuiu. Por outro lado, o Fe difundiu-se através da camada de Ni-Cu-Ni alcançando o cermet e o Co e W se difundiram na direção oposta para produzir uma solução sólida de composição variável. Isso deve resultar, como será visto adiante, em resposta eletroquímica também diferente em cada uma dessas regiões.

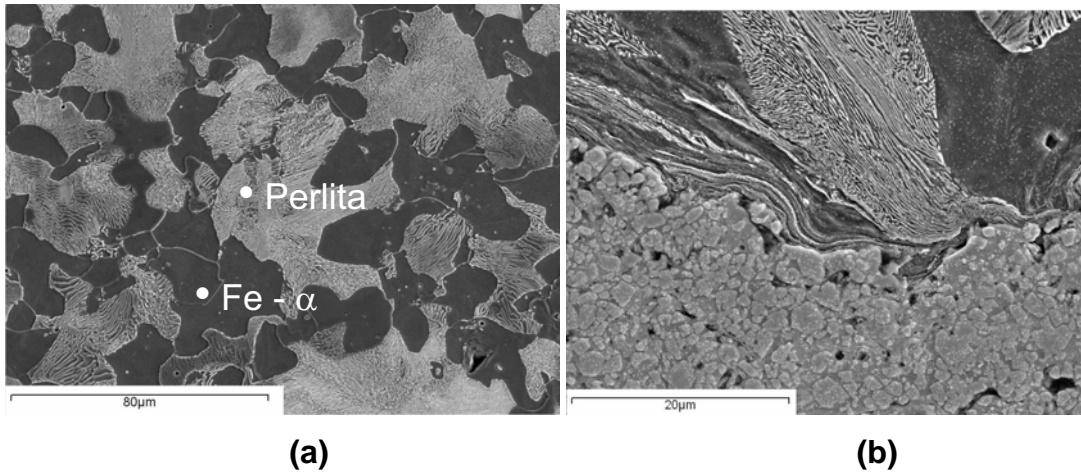


Figura 38. (a) Micrografias SEM do aço antes da soldagem e (b) micrografias SEM da interfase aço/WC-Co após o processo de soldagem.

IV.2.3.1. Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto do aço foi de aproximadamente -0,52 V, em solução aquosa de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, medido com a microcélula (Figura 39). Este valor é praticamente idêntico ao medido no experimento anterior, porém, menor que o medido para esse mesmo aço em célula convencional pelas mesmas razões apontadas anteriormente. Nos primeiros instantes da imersão do eletrodo em solução observa-se uma diminuição do potencial (-0,42 V para -0,60 V) que pode ser associada à dissolução de óxidos formados ao ar e/ou adsorção de cloreto. Esse valor aumenta para -0,55 V e em seguida diminui até -0,66 V e retorna ao valor de -0,55 V, seguindo-se uma lenta diminuição do potencial. Esse resultado pode estar associado com a formação de produtos de corrosão, originando o aumento do potencial do eletrodo, para então diminuir continuamente até -0,53 V no final do experimento.

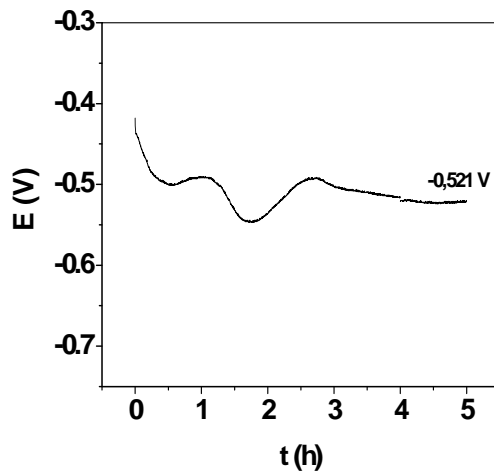


Figura 39. Gráfico de E_{OC} do aço SAE 1045 soldado, medido em NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$) e distante da solda.

IV.2.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 40 apresenta os ensaios de impedância e a análise das curvas usando o algoritmo Z-HIT para o aço SAE 1045 numa região distante da solda. O gráfico do plano complexo indica a ocorrência de duas constantes de tempo. Comparativamente ao resultado obtido para o aço em macrocélula, este comportamento é esperado, sendo que a primeira constante de tempo está relacionada à presença de óxidos na superfície, seguido pela sua dissolução.

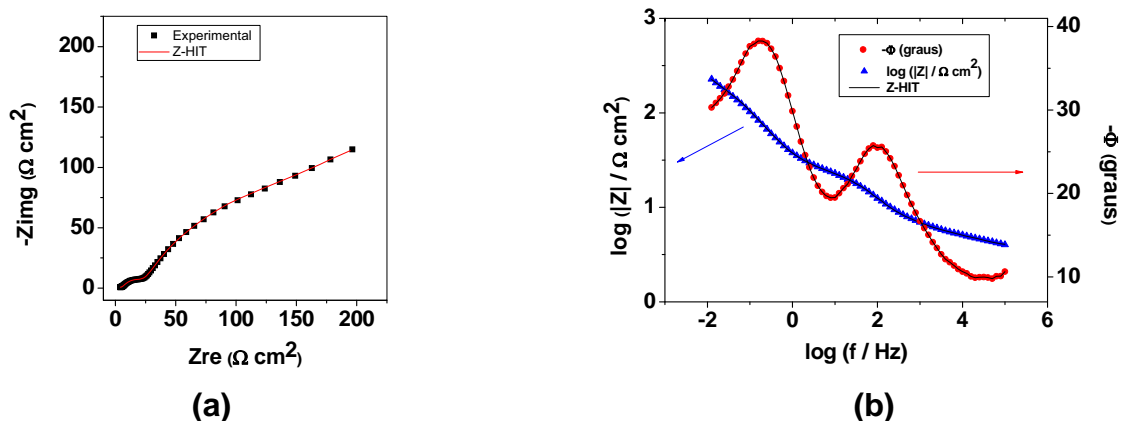


Figura 40. Gráficos de EIS **(a)** no plano complexo (Nyquist) e **(b)** do tipo Bode sobre o aço SAE 1045, longe da solda, em NaCl 0,6 mol L⁻¹, em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

IV.2.3.3. Polarização potenciodinâmica

Após as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizado o experimento de polarização potenciodinâmica, e o resultado se encontra na Figura 41 (a). O coeficiente de Tafel catódico foi 0,19 V década⁻¹. A densidade de corrente e o potencial de corrosão são $1,2 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ e -0,42 V, respectivamente. Também é observado um perfil I-E que sugere a formação de pites no potencial de -0,33 V, porém esse aço não se passiva em meio contendo cloreto, logo essa observação estaria mais associada a certo bloqueio do processo de dissolução pela formação de hidróxidos de ferro (II).

Em outros dois experimentos distintos foi realizada uma polarização catódica e uma anódica, respectivamente, que foram sobrepostas (Figura 41 (b)). Os coeficientes de Tafel anódico e catódico foram 0,087 e 0,524 V década⁻¹, respectivamente. A resistência de polarização foi obtida através da equação de Stern-Geary, igual a $130 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$. A densidade de corrente e o potencial de corrosão foram $2,5 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ e -0,54 V, respectivamente. A densidade de corrente de corrosão aumentou coerentemente com a diminuição do tempo de imersão e o potencial diminuiu mostrando um eletrodo mais ativo. O potencial de corrosão desse experimento se aproxima dos valores obtidos para experimentos anteriores com a microcélula. O principal motivo dessas

mudanças de corrente e potencial com o tempo de imersão estão relacionadas com a variação do pH local descritas anteriormente.

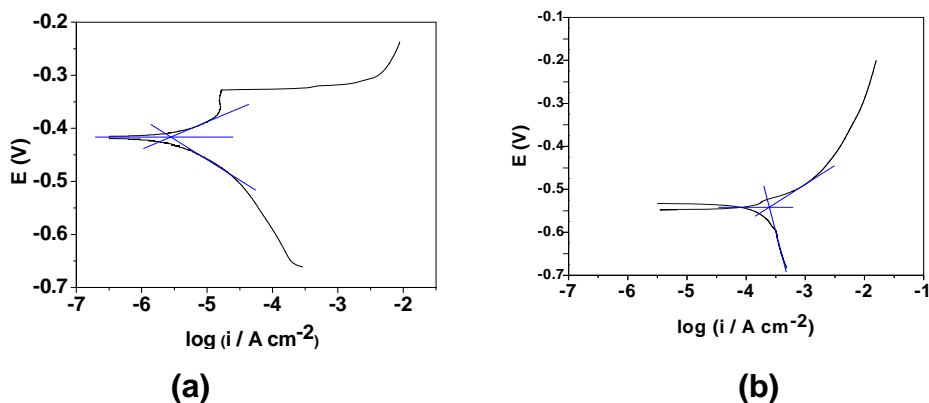


Figura 41. Curvas de polarização do aço SAE 1045 soldado obtidas em NaCl 0,6 mol L⁻¹ em microcélula, distante da solda ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). **(a)** Potencial inicial de varredura igual a -0,250 V vs. E_{OC} . **(b)** Ensaio realizado imediatamente após a imersão com início da varredura em -0,050 V vs. E_{OC} (potencial medido imediatamente após a imersão).

Na Figura 42 são apresentadas as curvas de polarização realizadas com potencial inicial de -0,050 V vs. E_{OC} medido cerca de 1 a 2 minutos após o contato do aço com o eletrólito. É observado que os potenciais de corrosão ($E_{\text{corr}} = -0,50 \text{ V}$ e $-0,49 \text{ V}$) e de circuito aberto ($E_{\text{oc}} = -0,53 \text{ V}$) são mais próximos nesse caso, e que a diferença entre os diâmetros dos capilares utilizados não altera significativamente o potencial. As correntes de corrosão obtidas utilizando o capilar de 200 μm são iguais a $i = 1,2 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ e $1,9 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$, enquanto que ao utilizar capilar de 1200 μm , $i = 2,9 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ e $9,9 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$. O menor tempo de imersão ajuda a preservar a superfície inicial da amostra, enquanto que o potencial menos negativo evita a polarização por concentração na reação de redução.

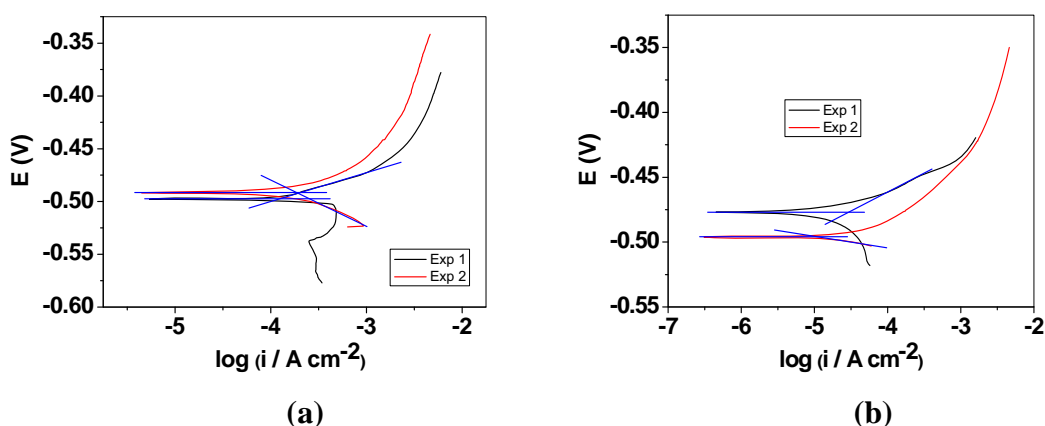


Figura 42. Curvas de polarização do aço SAE 1045 soldado, obtidos em NaCl 0,6 mol L⁻¹ em microcélula e distante da solda, com potencial inicial de -0,050 V vs. E_{OC} medido logo após o contato do aço com o eletrólito. **(a)** Diâmetro interno (ϕ_{in}) do capilar = 200 μm . **(b)** ϕ_{in} = 1200 μm .

A Figura 43 mostra a superfície do aço após os experimentos de OCP, EIS e CP. É possível observar que houve intensa corrosão, o que é esperado nas condições do experimento de CP.

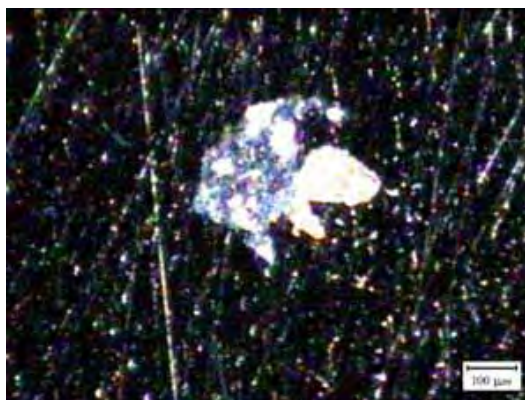


Figura 43. Micrografia do aço SAE 1045 soldado após os ensaios em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$), distante da solda.

A Figura 44 mostra a região da micrografia onde foi feita a análise, o espectro de EDS e a composição relativa de cada elemento analisado. Essa análise evidencia a presença majoritária de ferro (Tabela 15), seguida de

oxigênio e carbono. Ferro e carbono são elementos constituintes do aço, enquanto que o oxigênio indica a presença de óxidos. Observa-se também a superfície severamente atacada.

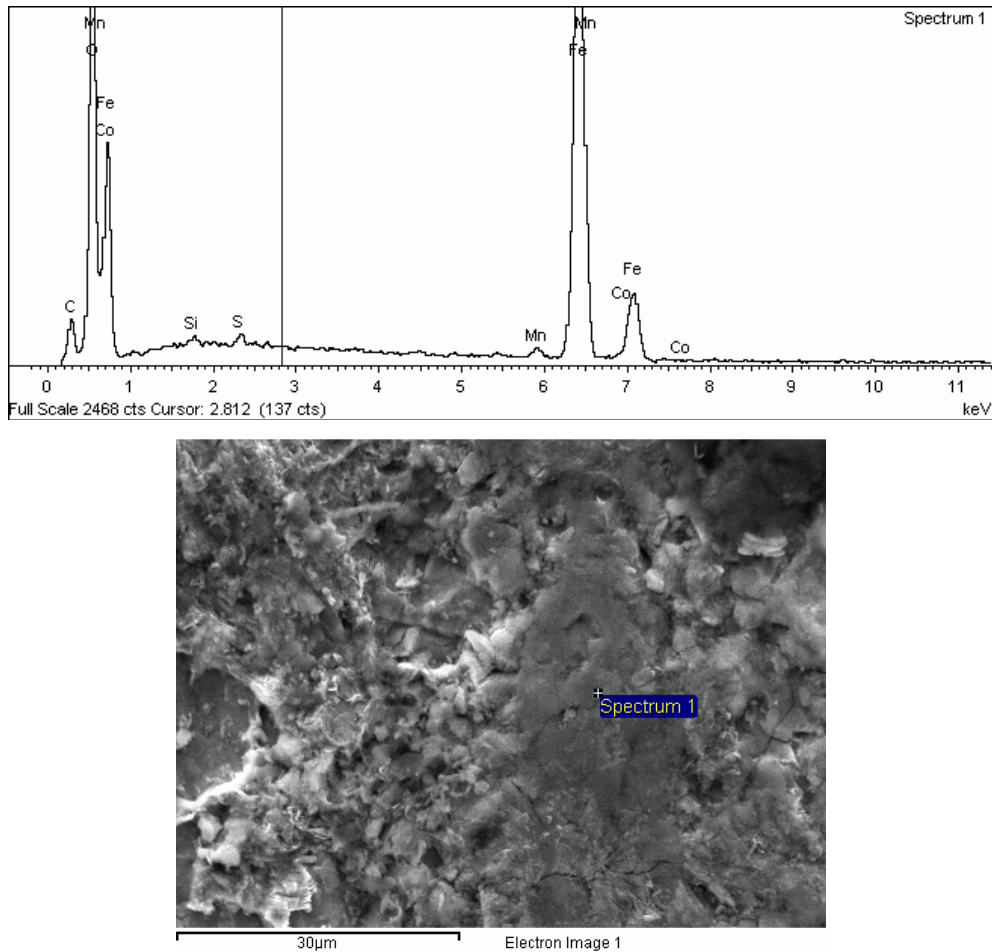


Figura 44. Espectro de EDS do aço SAE 1045 soldado após o ensaio de CP numa região distante da solda e micrografia dessa região.

Tabela 15. Composição relativa dos elementos presentes na região analisada por EDS.

Elemento	% em peso	% atômica
C K	7,92	17,16
O K	34,15	55,57
Si K	0,29	0,27
S K	0,36	0,29
Mn K	0,80	0,38
Fe K	56,48	26,33
Co K	0,00	0,00
Total	100,00	

IV.2.4. Aço SAE 1045 soldado usando microcélula, sobre o cermet

Com a finalidade de caracterizar a estrutura do cermet foi feita uma micrografia de microscopia eletrônica de varredura (Figura 45) antes do processo de soldagem.

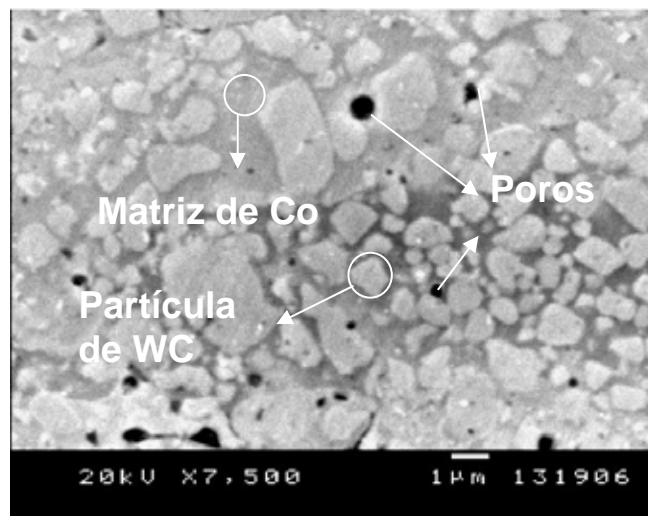


Figura 45. Micrografia registrada por SEM do WC-Co (cermet) sobre o aço SAE 1045 antes do processo de soldagem.

Verifica-se a presença da matriz de cobalto, de partículas de WC e de poros. Essas características são muito similares às obtidas por Magnani et al. [41], o que sugere que o cermet tem a mesma estrutura e características daquele depositado sobre liga de alumínio. Nesse estudo os autores [41]

avaliaram a resistência à corrosão de revestimentos de WC-Co projetados sobre AA7050 T7 (liga de alumínio), além de caracterizar o revestimento por microscopias óptica e eletrônica de varredura, e difração de raios X. Em todos os revestimentos houve a presença de partículas fundidas e semi-fundidas devido às características da aspersão térmica (HVOF) utilizada. Observaram boa resistência à corrosão.

IV.2.4.1. Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto (Figura 46) da região do cermet já soldado se estabilizou após 10 min da imersão e foi de aproximadamente -0,4 V, em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. Esse valor de potencial está próximo do valor obtido para cermet desse tipo. Em estudo de WC-Co na forma de pó se observou um potencial da ordem de -0,35 V e para o revestimento aspergido sobre a superfície de uma liga de Al, esse potencial não variou apreciavelmente durante 1 dia de imersão, tendo um valor médio de -0,45 V [42].

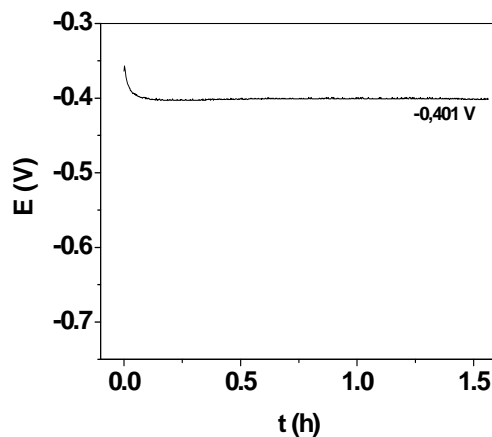


Figura 46. Curva de E_{OC} -tempo do cermet soldado com o aço SAE 1045, obtida em NaCl 0,6 mol L⁻¹ utilizando a microcélula (A_{geom} = 3,1 x 10⁻⁴ cm²).

IV.2.4.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 47 mostra os resultados de impedância eletroquímica e a análise empregando o algoritmo Z-HIT para o cermet (WC-Co) na região de solda do aço SAE 1045. Observa-se que o sistema é bastante estável durante o tempo de medida. O gráfico de impedância no plano complexo mostra um semicírculo incompleto com um máximo com ângulo de fase ao redor de 70° centrado ao redor de 80 Hz e um módulo de resistência de aproximadamente uma ordem de grandeza maior que o medido distante da região de solda, indicando que o cermet tem maior resistência à corrosão que o próprio aço. Isso é esperado uma vez que o carboneto de tungstênio atua como cátodo e a matriz de cobalto como ânodo, e que, provavelmente, não há interferência do aço ou material de união (Ni-Cu-Ni) nesta região onde foi feito o experimento.

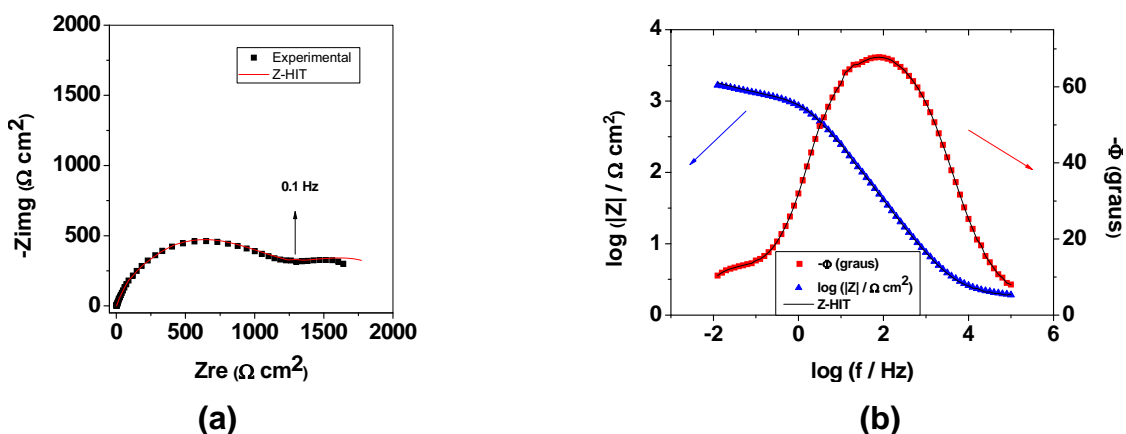


Figura 47. Gráficos de impedância (a) no plano complexo (Nyquist) e (b) Bode ângulo de fase e módulo de impedância do cermet soldado ao aço SAE 1045 em NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

IV.2.4.3. Polarização potenciodinâmica

Após a medida de impedância eletroquímica foi registrada a curva de polarização (Figura 48 (a)). A curva anódica é diferente daquela registrada para os aços e a catódica não exhibe a característica de contribuição do transporte de

massa. O processo anódico é basicamente a dissolução da matriz de cobalto, uma vez que os carbonetos de tungstênio não se dissolvem e agem como centros da reação catódica de redução do oxigênio e/ou da água [5]. Os coeficientes de Tafel anódico e catódico são 0,047 e 0,101 V década⁻¹, respectivamente. Esses valores, possivelmente, estão relacionados à oxidação do cobalto e à redução de oxigênio a peróxido, ou água a hidrogênio, sobre os carbonetos de tungstênio. A resistência de polarização obtida através da equação de Stern-Geary foi aproximadamente 6,8 kΩ cm². A densidade de corrente e o potencial de corrosão foram 2,04 x 10⁻⁶ A cm⁻² e -0,42 V, respectivamente.

A Figura 48 (b) mostra a curva de polarização com início da varredura em potencial de -0,050 V vs. E_{OC} medido cerca de 1 a 2 minutos após o contato entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito. Observa-se que o potencial de corrosão (E_{corr} = -0,38 V) possui valor bem próximo ao medido em circuito aberto, o que indica que as mudanças dos potenciais de circuito aberto e de corrosão obtidos com os aços variando o tempo de imersão devem estar relacionadas às reações do eletrólito com o aço. A corrente de corrosão foi i = 1,9 x 10⁻⁵ A cm⁻².

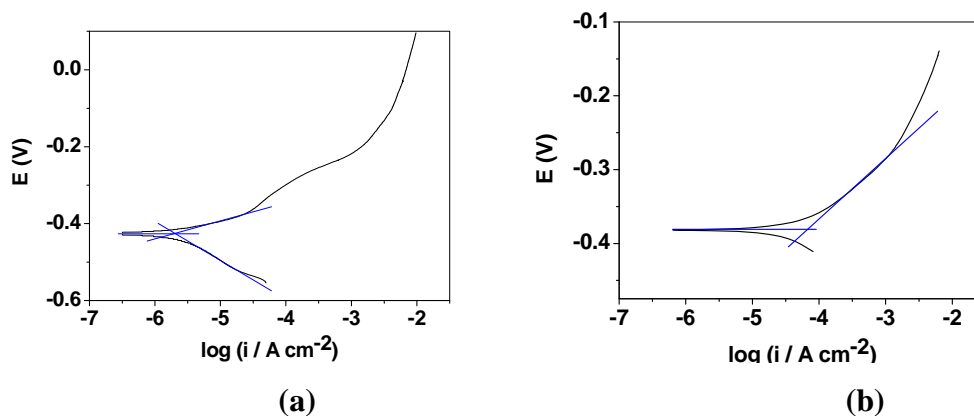


Figura 48. Curva de polarização da região do cermet soldado ao aço SAE 1045, obtida em NaCl 0,6 mol L⁻¹ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4}$ cm²). **(a)** Curva registrada após a medida de EIS, e com potencial inicial da varredura em -0,250 V vs. E_{OC}. **(b)** Curva registrada sem estabilização do potencial, com início da varredura em -0,050 V vs. E_{OC} medido imediatamente após o contato.

A Figura 49 apresenta a superfície da solda (cermet) que une os dois corpos de aço após os experimentos de potencial de circuito aberto, impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. É possível observar que não houve corrosão severa da superfície, o que é esperado para superfícies metálico-cerâmicas.



Figura 49. Micrografia do cermet soldado no aço SAE 1045 após os ensaios eletroquímicos em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

A Figura 50 representa a análise de EDS, e evidencia a presença majoritária de tungstênio, seguida de cobalto (Tabela 16), que são elementos constituintes do cermet.

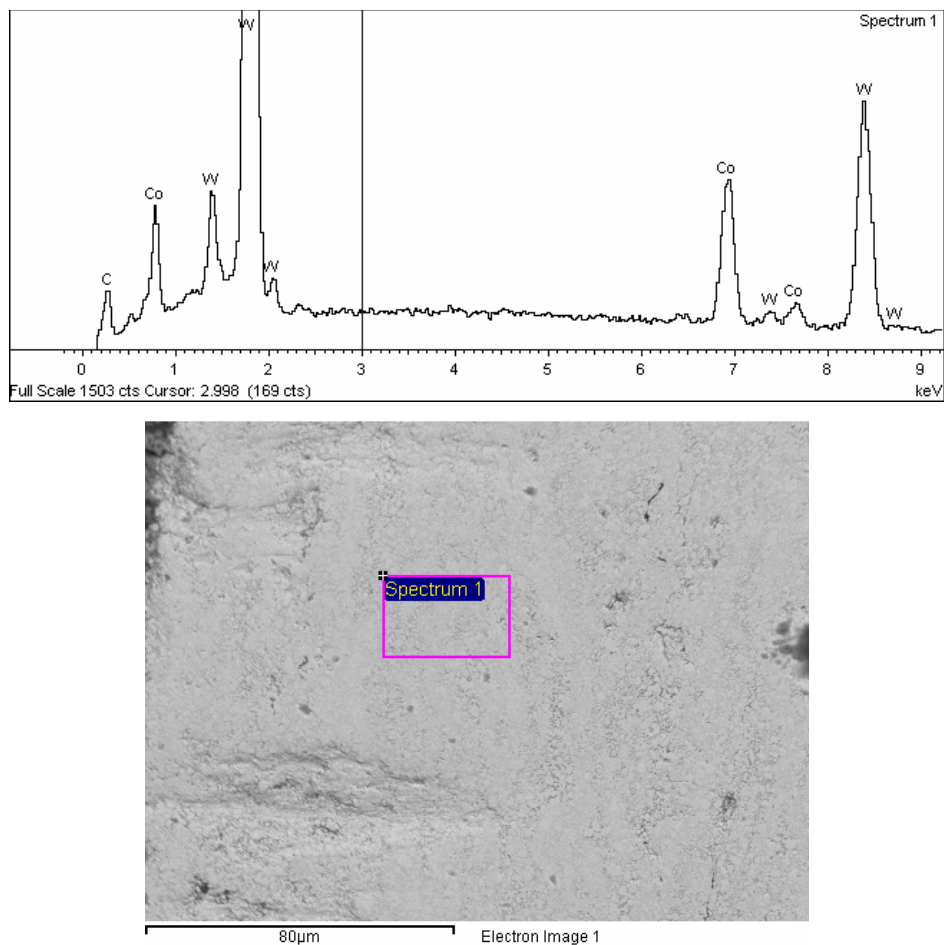


Figura 50. Micrografia SEM e espectro de EDS da região do cermet após os experimentos eletroquímicos com a microcélula.

Tabela 16. Composição relativa dos elementos presentes na região da amostra onde foi obtido o espectro de EDS.

Elemento	% em peso	% atômica
C K	7,42	48,91
Co K	12,30	16,52
W K	80,28	34,57
Total		100,00

IV.2.5. Aço SAE 1045 soldado usando microcélula, na interfase aço/cermet

Nestes experimentos estudou-se o outro lado da interfase onde não há a liga de união Ni-Cu-Ni, ou seja, o cermet foi diretamente depositado sobre o aço.

IV.2.5.1. Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto (Figura 51) da região desta interfase foi de aproximadamente -0,49 V, em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹, valor intermediário entre o obtido para o cermet e aço com a microcélula. O comportamento da curva de E_{OC} lembra aquelas obtidas para o aço mais do que para o cermet, onde a variação de potencial é muito menor. No entanto, é conveniente lembrar que não há grande diferença nos potenciais de circuito aberto do cermet e do aço quando se utiliza a microcélula, e os valores de potenciais do cermet em micro e macrocélula (análise de micro e macro região do cermet).

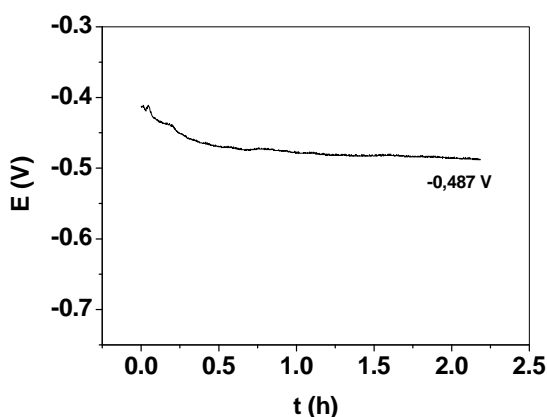


Figura 51. Gráfico de OCP da interfase cermet/aço SAE 1045 em NaCl 0,6 mol L⁻¹ usando microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

IV.2.5.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 52 mostra os espectros de EIS e os diagramas de Bode obtidos para a interfase aço/cermet na região da solda do aço SAE 1045. Também se encontra a análise com o algoritmo Z-HIT, indicando boa concordância entre valores calculados e experimentais, mostrando que o sistema é estável no tempo de medida.

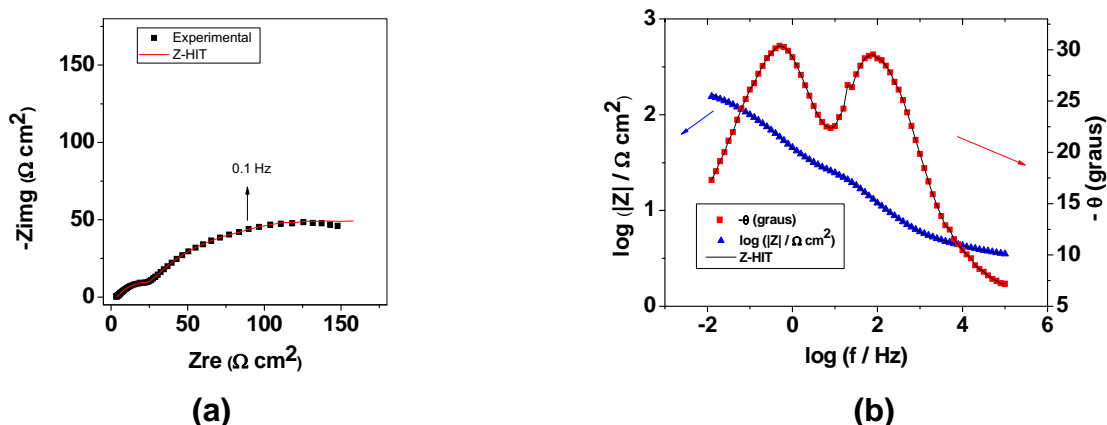


Figura 52. Gráficos de impedância **(a)** no plano complexo (Nyquist) e **(b)** Bode ângulo de fase e modulo de impedância da interfase aço/cermet na região da solda, em NaCl 0,6 mol L⁻¹ com a microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

Aqui são observadas as duas constantes de tempo bem definidas, sendo que a primeira pode estar mais relacionado com o cermet e a segunda com o aço, uma vez que ambos estão em contato com o eletrólito.

IV.2.5.3. Polarização potenciodinâmica

A Figura 53 (a) mostra a curva de polarização para a interfase cermet/aço em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹. O coeficiente de Tafel catódico obtido foi 0,250 V década⁻¹, respectivamente. A densidade de corrente e o potencial de corrosão são $1,9 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ e -0,36 V, respectivamente.

A Figura 53 (b) mostra a curva de polarização com início da varredura em -0,050 V vs. E_{OC} medido cerca de 1 a 2 minutos após o contato entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito. Neste experimento, observa-se que o potencial de corrosão ($E_{\text{corr}} = -0,51 \text{ V}$) e de circuito aberto medidos anteriormente são bem próximos. A corrente é bem baixa ($i = 4,0 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$), conforme esperado para um material resistente a corrosão como o cermet.

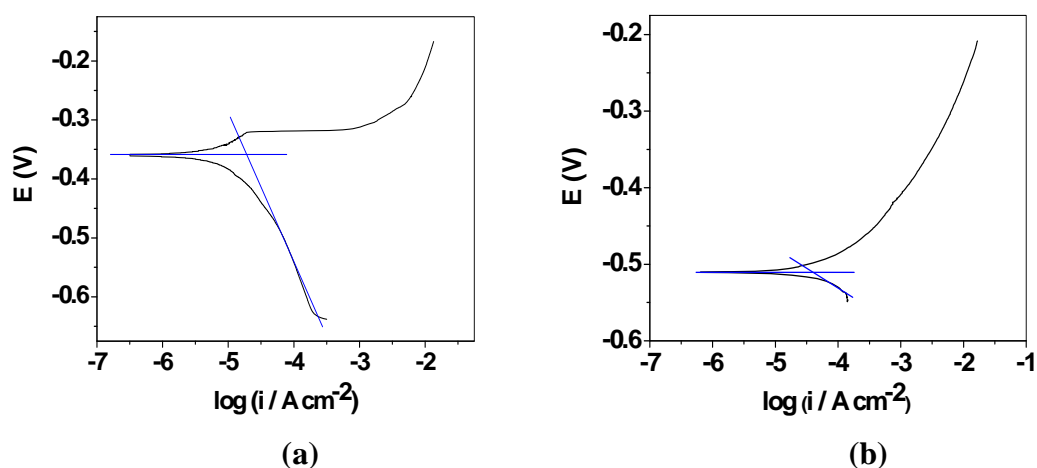


Figura 53. Curva de polarização da interfase cermet/aço SAE 1045 em NaCl 0,6 mol L⁻¹ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). **(a)** Curva registrada após medida de impedância eletroquímica, e iniciada em -0,250 V vs. E_{OC} . **(b)** Curva registrada sem estabilização do potencial, e iniciada em -0,050 V vs. E_{OC} medido imediatamente após o contato do eletrodo com o eletrólito.

A Figura 54 ilustra a superfície da interfase após os experimentos eletroquímicos mencionados acima. É possível observar que a corrosão no cermet é bem menos severa que no aço.



Figura 54. Micrografia da interfase cermet/aço SAE 1045 após os ensaios com a microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

A Figura 55 mostra a região de análise por EDS, e o espectro de EDS, enquanto que a Tabela 17 ilustra as concentrações relativas de cada elemento

na região de análise. Verifica-se a presença de um pouco de ferro, que deve ter sido arrastado para o cermet como produto de corrosão do aço, oxigênio proveniente dos óxidos formados especialmente durante a polarização potenciodinâmica e os demais componentes do cermet e aço. É interessante notar que após os ensaios eletroquímicos se detecta ferro em poros ou buracos da superfície do cermet ensaiada sendo que a região da medida eletroquímica foi a interfase onde o aço também é atacado. Ao mesmo tempo, nas regiões do cermet onde não estão presentes poros ou buracos são detectados apenas os componentes do cermet. Verifica-se também que as regiões da matriz e os contornos das partículas de carboneto de tungstênio são as mais atacadas no cermet.

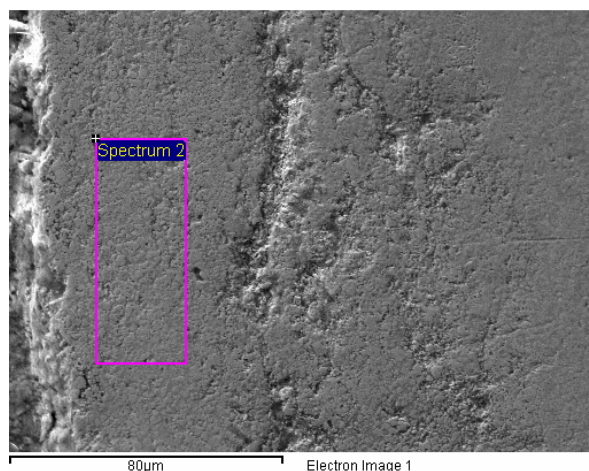
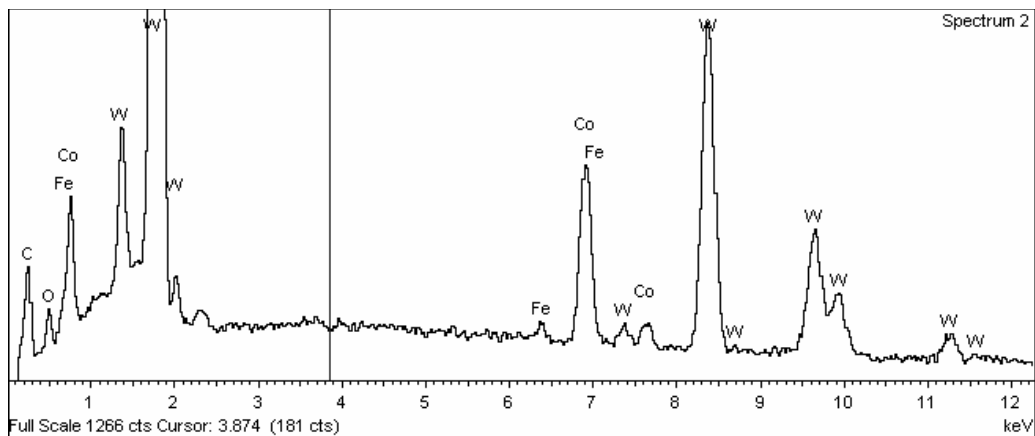


Figura 55. Espectro de EDS da região indicada na micrografia e que faz parte da interfase cermet/aço SAE 1045, após os ensaios eletroquímicos.

Tabela 17. Elementos detectados no espectro de EDS na região analisada da interfase cermet/aço SAE 1045, após os ensaios eletroquímicos.

Elemento	% em peso	% atômica
C K	8,80	49,14
O K	2,52	10,57
Fe K	0,73	0,88
Co K	9,46	10,77
W M	78,49	28,64
Total		100,00

IV.2.6. Aço SAE 1045 soldado usando microcélula, na interfase cermet/Ni-Cu-Ni/aço

Neste experimento tem-se a contribuição do cermet, da camada de Ni-Cu-Ni e do aço, sendo, portanto, a interfase mais complexa. A Figura 56 evidencia a composição da interfase cermet/Ni-Cu-Ni/aço SAE 1045 após os ensaios apresentados a seguir.

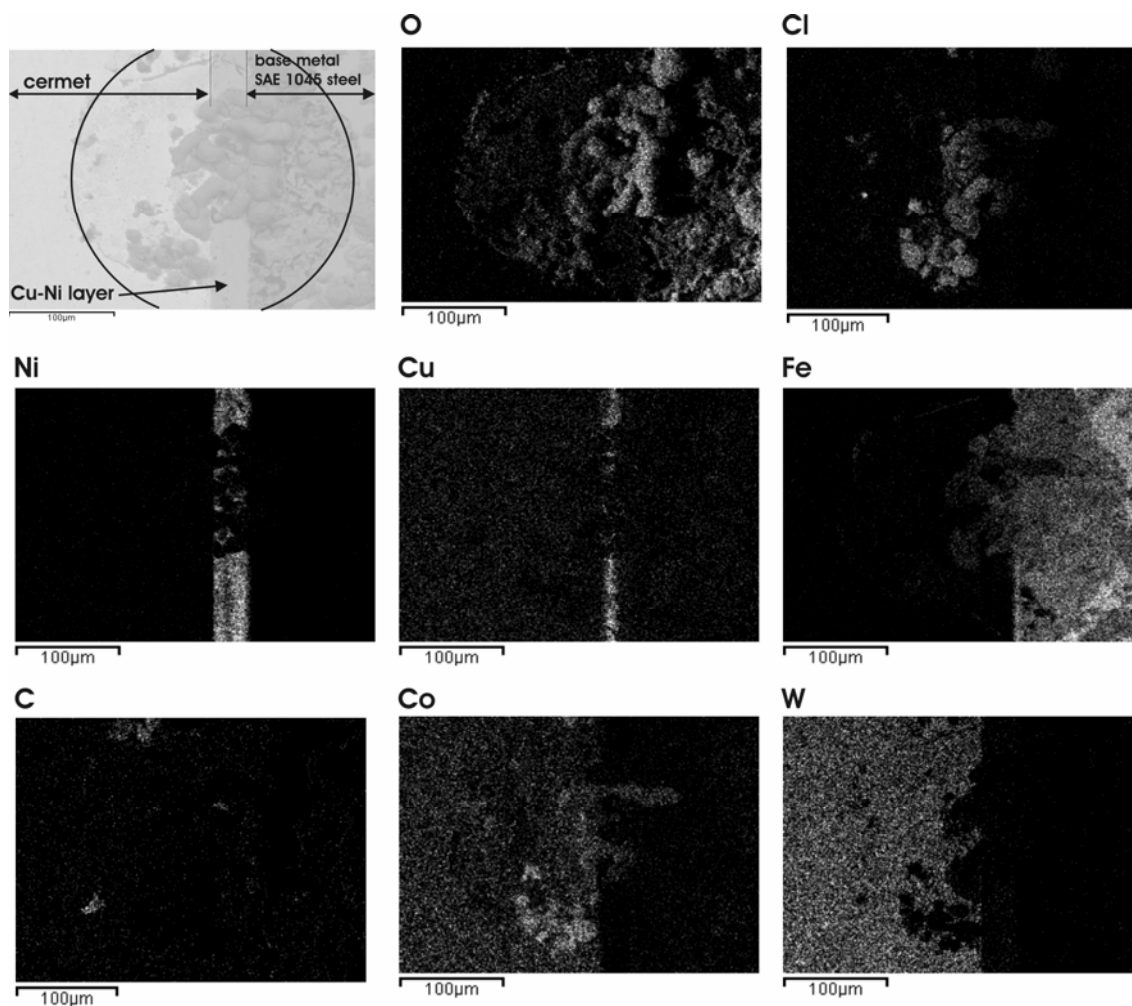


Figura 56. Mapa de elementos da interfase após a realização dos ensaios a seguir. Na ordem, seguem os mapas para O, Cl, Ni, Cu, Fe, C, Co, e W (Obtido em colaboração com o Prof. Lorenzo Fedrizzi da Universidade de Udine – Itália).

IV.2.6.1. Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto (Figura 57) da região da interfase foi de aproximadamente $-0,39\text{ V}$ em solução aquosa de $\text{NaCl } 0,6\text{ mol L}^{-1}$. Durante o tempo do experimento (3 h) o potencial não chegou se estabilizar, conforme sugere a sua continua diminuição com o tempo de imersão.

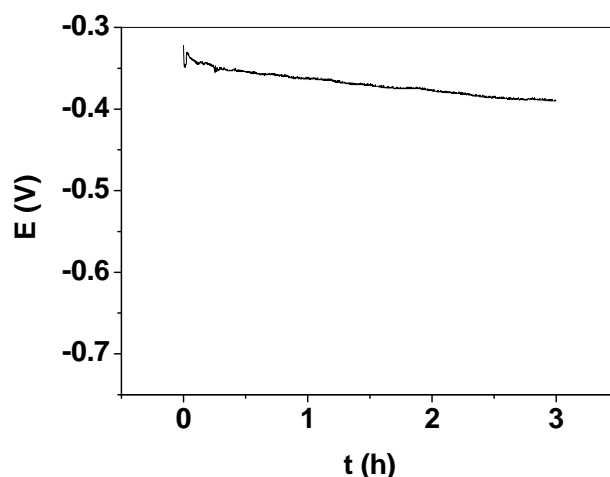


Figura 57. Gráfico de E_{OC} da região da solda na interfase cermet/Ni-Cu-Ni/aço SAE 1045 em $\text{NaCl } 0,6 \text{ mol L}^{-1}$ medido com a microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

IV.2.6.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 58 mostra os resultados de impedância eletroquímica e a análise empregando o algoritmo Z-HIT para a interfase cermet/Ni-Cu-Ni/aço na região de solda. O diagrama de impedância é bastante complexo, sugerindo contribuição de vários processos, como pode ser observado a partir do diagrama de Bode-ângulo de fase. Diferentemente do diagrama obtido sobre o cermet, verifica-se um máximo mal definido em baixo ângulo e alta frequência ($\approx 25^\circ$ e 10 kHz), seguido de um máximo bem definido com ângulo de fase da ordem de 70° em frequência intermediária ($\approx 15 \text{ Hz}$), que ocorre em frequência menor do que no experimento sobre o cermet ($\approx 70 \text{ Hz}$). O sinal que aparece em baixa frequência no cermet é menos definido no presente caso em função do deslocamento do pico que aparece na região de frequências intermediárias.

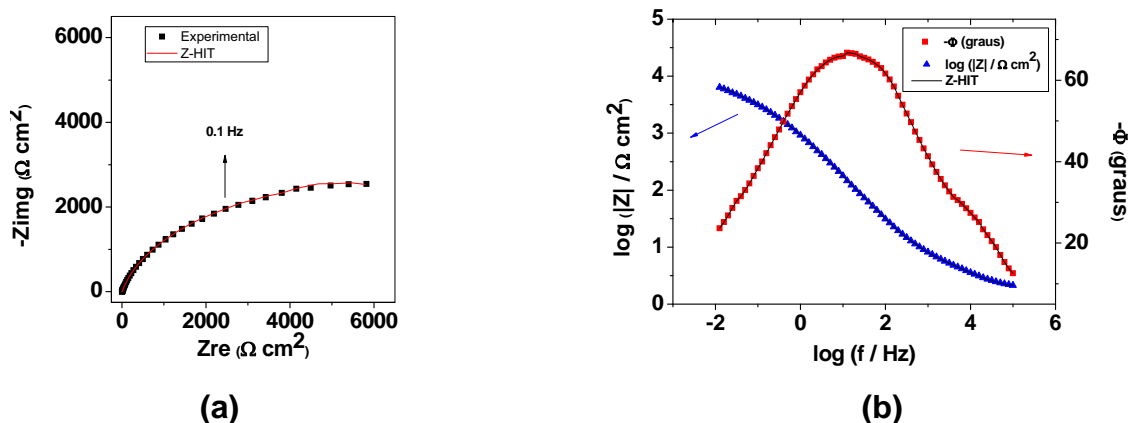


Figura 58. (a) Gráfico no plano complexo e **(b)** do tipo Bode e Bode-ângulo de fase na interfase cermet/Ni-Cu-Ni/aço SAE 1045 em NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ com a microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

IV.2.6.3. Polarização potenciodinâmica

A Figura 59 mostra os resultados de CP realizada nessa interfase. A forma da curva anódica mostra a influência do cermet e do aço SAE 1045. Os coeficientes de Tafel anódico e catódico tem uma resposta diferente daquela obtida para o cermet e para o aço, pois parece haver também influência da camada Ni-Cu-Ni. Os coeficientes anódico e catódico são $0,087$ e $0,156 \text{ V década}^{-1}$, respectivamente. A resistência de polarização foi obtida através da equação de Stern-Geary, $10,3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, o que possivelmente mostra também a influência do Ni-Cu-Ni. Os valores estimados de densidade de corrente e o potencial de corrosão são $2,35 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ e $-0,41 \text{ V}$, respectivamente. Esse valor de potencial de corrosão está próximo ao obtido na medida em circuito aberto.

As curvas de polarização com início da varredura em $-0,050 \text{ V vs. } E_{\text{OC}}$ medido cerca de 1 a 2 minutos após o contato entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito mostram que além da reprodutibilidade, os valores dos potenciais de corrosão ($E_{\text{corr}} = -0,40 \text{ V}$) são próximos ao potencial de circuito aberto. A corrente de corrosão obtida foi $i = 1,2 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ e $2,4 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$.

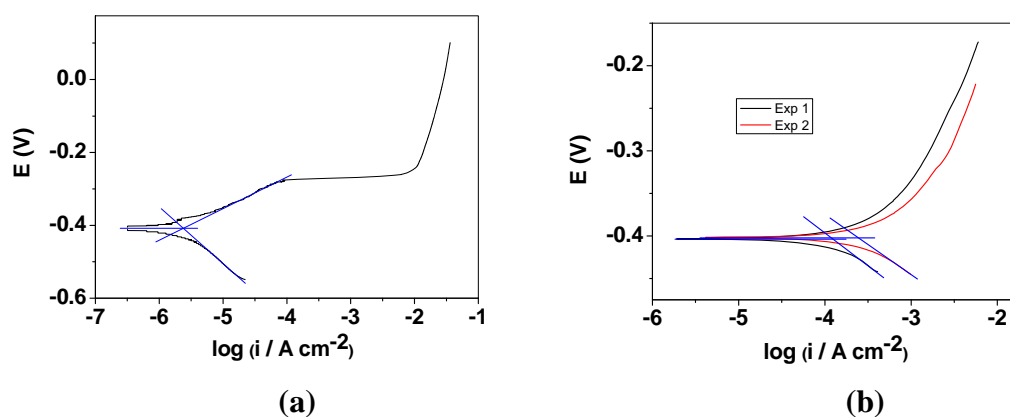


Figura 59. Curva de polarização da interfase cermet/Ni-Cu-Ni/aço SAE 1045 em NaCl 0,6 mol L⁻¹ com a microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). **(a)** Curva registrada após a medida de impedância eletroquímica e iniciando em -0,250 V vs. E_{OC} . **(b)** Curvas registradas sem estabilização do potencial e iniciando em -0,050 V vs. E_{OC} medido imediatamente após o contato eletrodo/solução.

A Figura 60 mostra as micrografias da superfície da interfase após as medidas eletroquímicas. Verifica-se que não houve corrosão apreciável no lado do cermet, sendo evidente a corrosão do lado do aço.

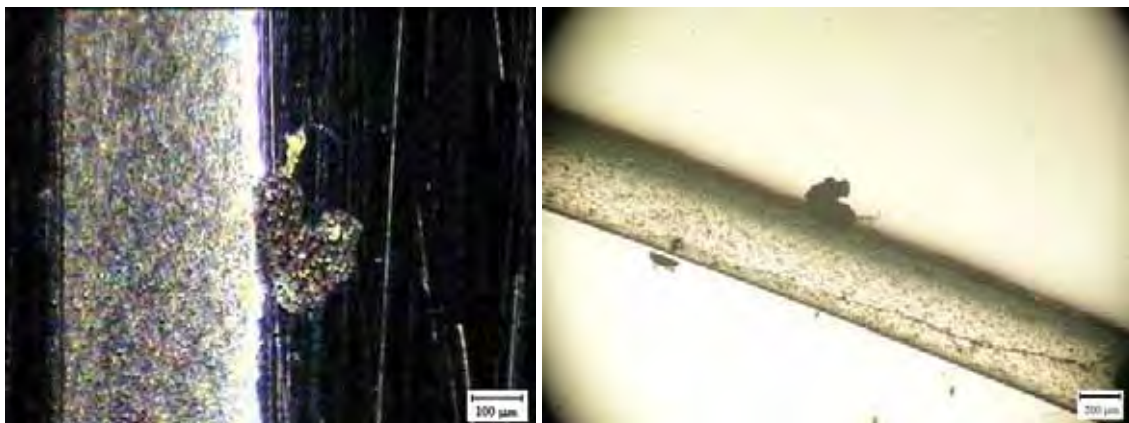


Figura 60. Micrografias da interfase cermet/Ni-Cu-Ni/aço SAE 1045 após os ensaios com a microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

A Figura 61 mostra a região analisada após a retirada dos produtos de corrosão do aço e o espectro de EDS, evidenciando, por contraste, as

diferentes composições da interface cermet/Ni-Cu-Ni/aço, onde se observa a presença de cobre, níquel, ferro, carbono (ver Tabela 18). Neste espectro não se observa W e Co porque a análise pontual não foi feita sobre o cermet. Quando a análise foi feita sobre a região do cermet utilizada no ensaio eletroquímico, apenas W, C e Co foram observados (Figura 62, Tabela 19).

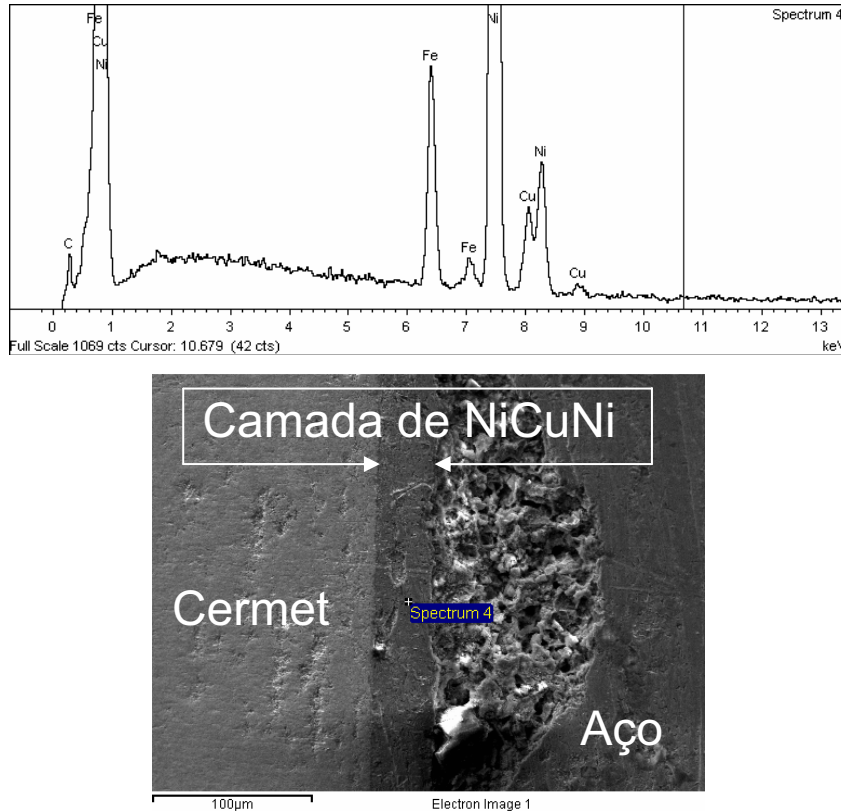


Figura 61. Espectro de EDS da interface cermet/Ni-Cu-Ni/aço SAE 1045 na região do experimento eletroquímico, porém sem alcançar o cermet.

Tabela 18. Composição relativa dos elementos presentes na região do aço onde foi realizada a análise por EDS.

Elemento	% em peso	% atômica
C K	6,93	26,70
Fe K	9,66	8,01
Ni K	75,31	59,39
Cu K	8,10	5,90
Total	100,00	

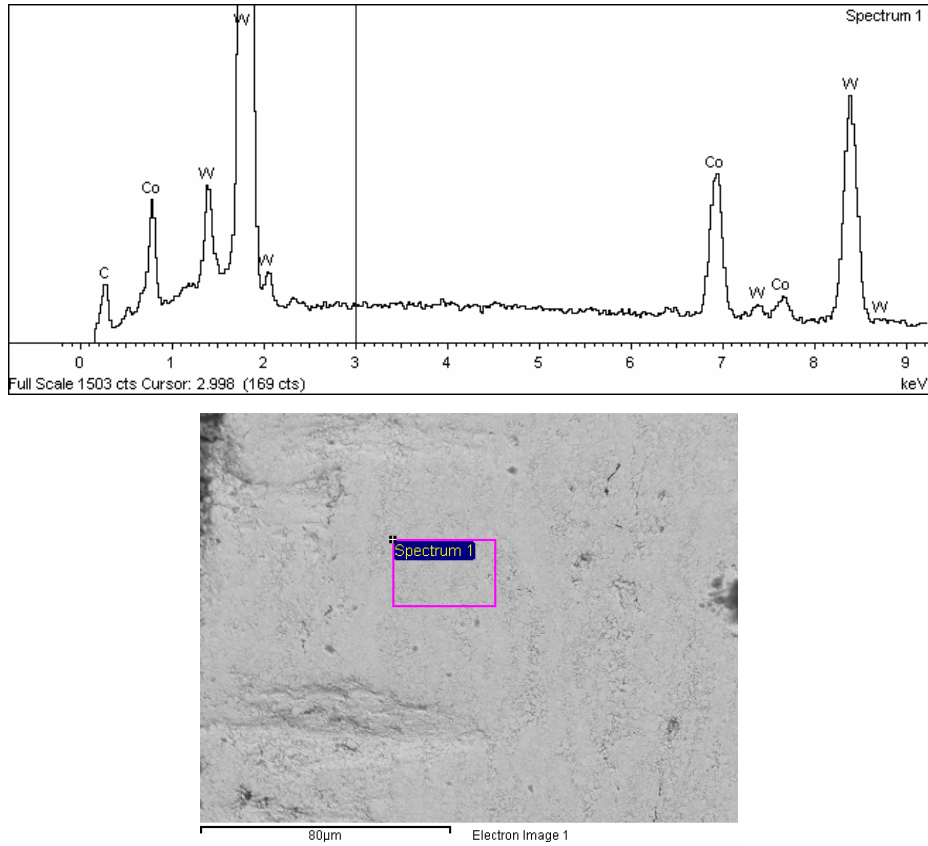


Figura 62. Espectro de EDS do cermet na região da interfase cermet/Ni-Cu-Ni/aço SAE 1045, porém, sobre o cermet, após experimento eletroquímico.

Tabela 19. Composição relativa dos elementos presentes no ponto sobre o cermet analisado por EDS.

Elemento	% em peso	% atômica
C K	7,42	48,91
Co K	12,30	16,52
W M	80,28	34,57
Total	100,00	

IV.2.7. Estudo de polarização potenciodinâmica do aço SAE 1045 antes da solda usando micro e macrocélula com potencial inicial em $-0,050 \text{ V}/E_{oc}$

Esses ensaios foram realizados logo após a imersão dos eletrodos em solução com espera de até 5 min para certa estabilização do potencial. O fato de utilizar um menor tempo de imersão ajuda preservar a superfície inicial da amostra e com um potencial menos negativo de início da varredura se evita a polarização por concentração, especialmente devido à reação catódica. Com esse procedimento observou-se maior aproximação do comportamento do aço nos ensaios com micro e macrocélula.

A Figura 63 mostra um conjunto de curvas de polarização obtido para o aço SAE 1045, todas registradas a $0,17 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ com tempo de estabilização do potencial de no máximo 5 minutos. Observa-se boa reprodutibilidade das curvas tanto usando macro como usando microcélula e os valores de corrente e potencial de corrosão são comparáveis (Tabela 20).

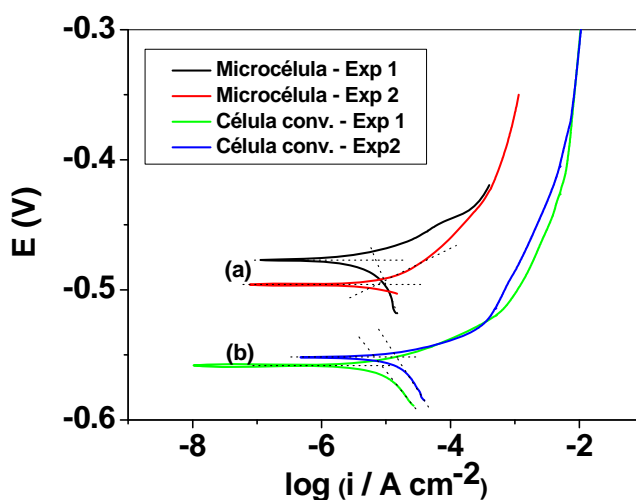


Figura 63. Curvas de polarização do aço SAE 1045, registradas a $0,17 \text{ mV s}^{-1}$ em NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$: (a) Microcélula, $A_{geom} = 0,0113 \text{ cm}^2$; (b) Macrocélula, $A_{geom} = 0,385 \text{ cm}^2$.

Tabela 20. Comparação entre os valores de corrente e potencial de corrosão obtidos utilizando micro e macrocélula.

	Macrocélula		Microcélula	
	Exp 1	Exp 2	Exp 1	Exp 2
i (A cm⁻²)	0,7 x 10 ⁻⁵	0,8 x 10 ⁻⁵	0,8 x 10 ⁻⁵	1,5 x 10 ⁻⁵
E (V)	-0,48	-0,50	-0,56	-0,55

IV.3. Estudos do aço X155CrVMo12-1 (F521) antes e após da solda, e na região da solda

IV.3.1. Aço X155CrVMo12-1 antes da solda em célula convencional

IV.3.1.1. Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto do aço X155CrVMo12-1 antes da solda em solução de cloreto de sódio foi medido durante 3 h (Figura 64 (a)) em célula de tamanho convencional ($A_{\text{geom}} = 0,385 \text{ cm}^2$). Observou-se que o mesmo se estabilizou após 2 h em aproximadamente $-0,64 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$ em solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. Esse potencial indica uma superfície ativa devido à agressividade do íon Cl^- (Figura 64 (b)).

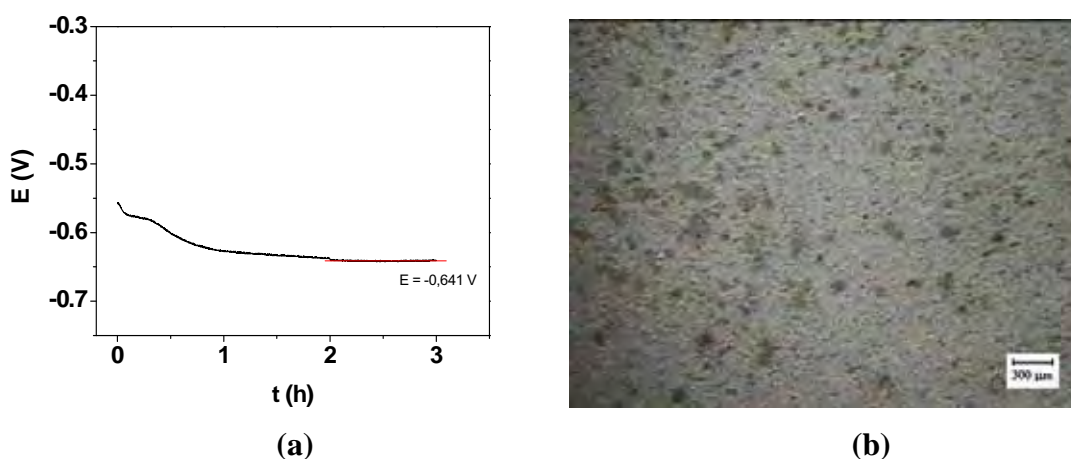


Figura 64. (a) Valores de E_{OC} medidos durante 3 h para o eletrodo de aço X155CrVMo12-1 imerso em solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ saturada em ar, estática, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, ($A_{\text{geom}} = 0,385 \text{ cm}^2$). (b) Microscopia óptica da superfície do aço após a curva de polarização.

IV.3.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Após se estabilizar o potencial em circuito aberto foi realizado o ensaio de impedância. A Figura 65 mostra os resultados obtidos com variação de frequência de 100 kHz a 10 mHz e amplitude de 10 mV (rms). Também é mostrado e o tratamento com algoritmo Z-HIT, que indica serem os resultados confiáveis e que o sistema é bem estável até frequências da ordem de mHz. O circuito equivalente é mostrado na Figura 66 e os valores de seus componentes na Tabela 21. Observa-se uma constante de tempo bem definida com ângulo $> 70^\circ$ sugerindo ser devida aos óxidos formados naturalmente e em água, seguido de um processo em frequências menores que pode ser devido à adsorção/dessorção de cloretos e dissolução do ferro. A primeira constante de tempo ocorre entre 10 e 100 Hz enquanto que outra constante de tempo se observa entre 100 mHz e 1 Hz, com módulo de impedância ($|Z|$) da ordem de $12 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$.

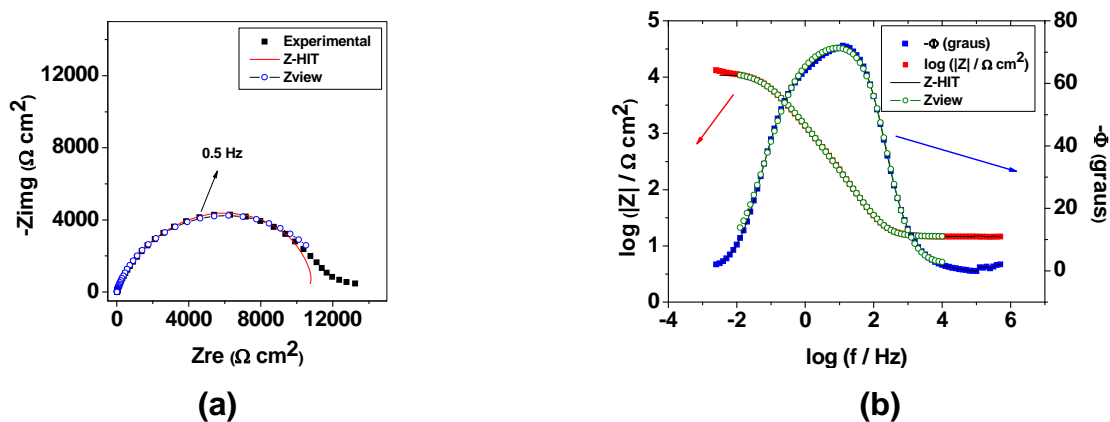


Figura 65. Gráficos de impedância **(a)** no plano complexo e **(b)** do tipo Bode do aço X155CrVMo12-1 em solução saturada em ar e estática de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ($A_{\text{geom}} = 0,385 \text{ cm}^2$), resultados da aplicação do algoritmo Z-HIT e do ajuste de circuito equivalente (Zview).

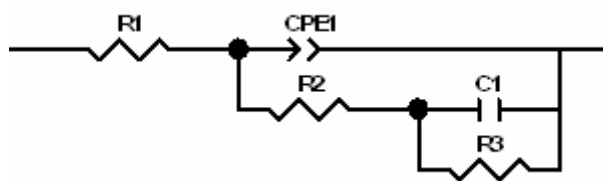


Figura 66. Circuito equivalente ajustado para a EIS da do aço X155CrVMo12-1 antes da solda.

Tabela 21. Valores dos elementos do circuito equivalente que ajusta o diagrama de impedância do aço X155CrVMo12-1 antes da solda.

Elemento	Valor	Erro (%)
R1	14 $\Omega \text{ cm}^2$	1,4
CPE1-T	$1,3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	0,76
CPE1-P	0,72	0,68
R2	1,9 $\Omega \text{ cm}^2$	20
C1	$3,3 \times 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$	2,7
R3	12412 $\Omega \text{ cm}^2$	0,96
χ^2	$9,4 \times 10^{-4}$	

IV.3.1.3. Polarização potenciodinâmica

Após o experimento de impedância foi registrada a curva de polarização (Figura 67 (a)). Foram obtidos os coeficientes de Tafel anódico e catódico iguais a 0,072 e 0,397 V década⁻¹, respectivamente. A resistência de polarização foi obtida através da equação de Stern-Geary, 14,6 k $\Omega \text{ cm}^2$. A densidade de corrente e o potencial de corrosão foram $1,8 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ e -0,634 V, respectivamente, sendo este último muito próximo ao medido em circuito aberto. O valor muito alto de b_c está associado a um processo com controle por difusão, uma vez que a reação catódica provavelmente corresponde à redução de oxigênio, enquanto a anódica corresponde à oxidação do ferro, principal componente do aço. Também são apresentadas

duas curvas de polarização (Figura 67 (b)) com início da varredura em potencial igual a $-0,050$ V vs. E_{OC} medido imediatamente após o contato entre o aço e o eletrólito. Observa-se que os potenciais de corrosão ($E_{corr} = -0,44$ V e $-0,41$ V) são menores que o potencial medido em circuito aberto. Isso pode estar relacionado ao menor tempo de contato da amostra com o eletrólito, ou seja, a superfície do aço está menos modificada. A corrente de corrosão obtida foi $i = 1,0 \times 10^{-3}$ A cm^{-2} e $4,1 \times 10^{-4}$ A cm^{-2} .

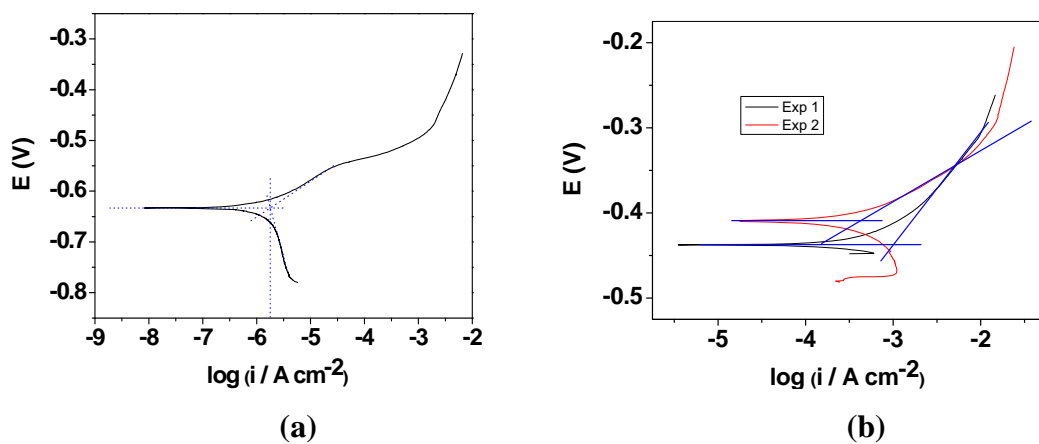


Figura 67. Curvas de polarização para o aço base X155CrVMo12-1 em solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,17 \text{ mV s}^{-1}$ ($A_{geom} = 0,385 \text{ cm}^2$). **(a)** Ensaio realizado com potencial inicial de varredura igual a $-0,250$ V vs. E_{OC} . **(b)** Ensaio realizado em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$) sem estabilização do potencial, com início da varredura em $-0,050$ V vs. E_{OC} medido imediatamente após o contato com a solução.

IV.3.2. Estudos do aço X155CrVMo12-1 usando microcélula longe da solda

IV.3.2.1. Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto do aço soldado X155CrVMo12-1 na região distante da solda foi medido em solução de cloreto de sódio durante 1 h (Figura 68 (a)) em microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). Observou-se que o mesmo se estabilizou após cerca de 15 minutos em aproximadamente $-0,50$ V vs.

Ag|AgCl|KCl_(sat) em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹. Esse potencial é um pouco maior que o medido em célula convencional devido aos mesmos motivos apontados anteriormente. Este potencial também indica uma superfície ativa devido à agressividade do íon Cl⁻ (Figura 68 (b)).

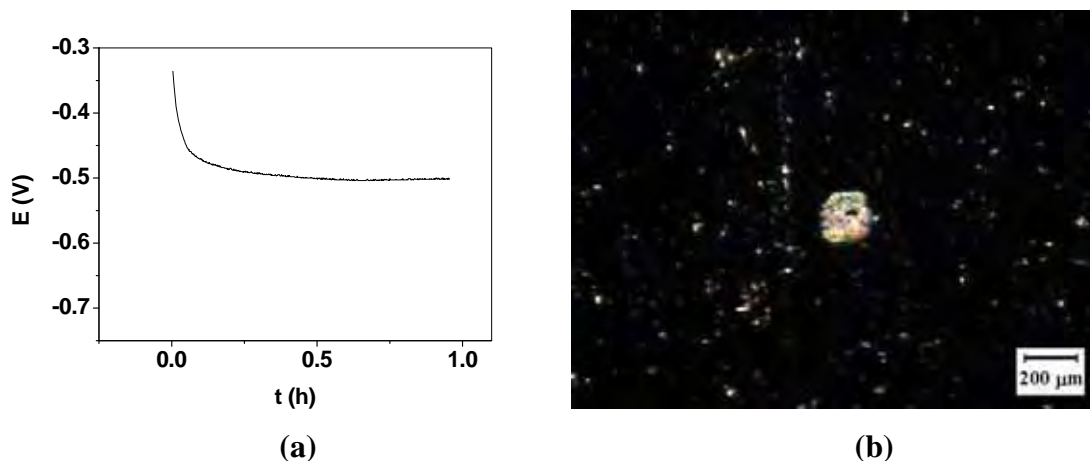


Figura 68. (a) Valores de E_{OC} medidos durante 1 h para o eletrodo de aço X155CrVMo12-1 imerso em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ saturada em ar, estática, a 25 °C, ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). (b) Microscopia óptica da superfície do aço após a medida de impedância.

IV.3.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 69 mostra os resultados de impedância eletroquímica e a análise empregando o algoritmo Z-HIT para o aço na região distante da solda. Verifica-se dois máximos bem definidos, o primeiro em aproximadamente 40° e 1 kHz, relacionado à presença de óxidos, e o segundo em aproximadamente 35° e 1 Hz, relacionado à dissolução do metal. O módulo de impedância é de aproximadamente 150 $\Omega \text{ cm}^2$.

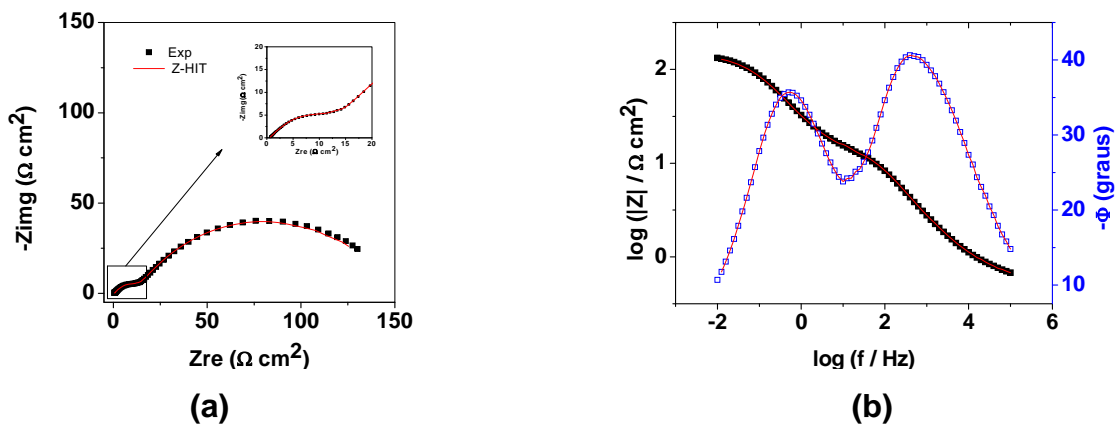


Figura 69. (a) Gráfico no plano complexo e **(b)** do tipo Bode e Bode-ângulo de fase da região do aço X155CrVMo12-1 em NaCl 0,6 mol L⁻¹ com a microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

IV.3.2.3. Polarização potenciodinâmica

A Figura 70 mostra a curva de polarização obtida sobre o aço X155CrVMo12-1 na região distante da solda. Os coeficientes de Tafel anódico e catódico são 0,045 e 0,091 V década⁻¹, respectivamente e a resistência de polarização é de 90 Ω cm². O coeficiente de Tafel anódico é relacionado com a reação de oxidação do metal, enquanto que o catódico está próximo ao esperado para uma reação de redução de oxigênio com a formação de peróxido. A densidade de corrente e o potencial de corrosão são $1,4 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ e -0,43 V. O potencial de corrosão difere do potencial medido em circuito aberto, sugerindo que durante a polarização catódica pode ter acontecido a formação de produtos da reação (hidróxidos) sobre a superfície que aumentaram o valor do potencial de corrosão.

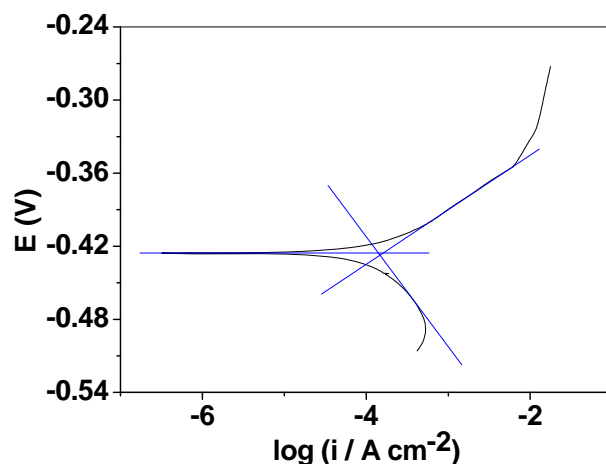


Figura 70. Curva de polarização do aço X155CrVMo12-1 em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

IV.3.3. Estudos do aço X155CrVMo12-1 (F521) usando microcélula sobre o cermet

IV.3.3.1. Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto do aço soldado X155CrVMo12-1 na região sobre o cermet foi medido em solução de cloreto de sódio durante 2 h (Figura 71 (a)) em microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$). Observou-se que o mesmo comportou-se de maneira praticamente estabilizada logo nos primeiros minutos em aproximadamente -0,40 V vs. Ag|AgCl|KCl_(sat) em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹. Esse potencial é o mesmo que foi obtido anteriormente sobre o cermet no aço SAE 1045, e da mesma forma, indica que esta região é mais resistente à corrosão que o aço. Isto pode ser observado pela micrografia mostrando uma superfície praticamente não corroída, conforme indicado na Figura 71 (b).

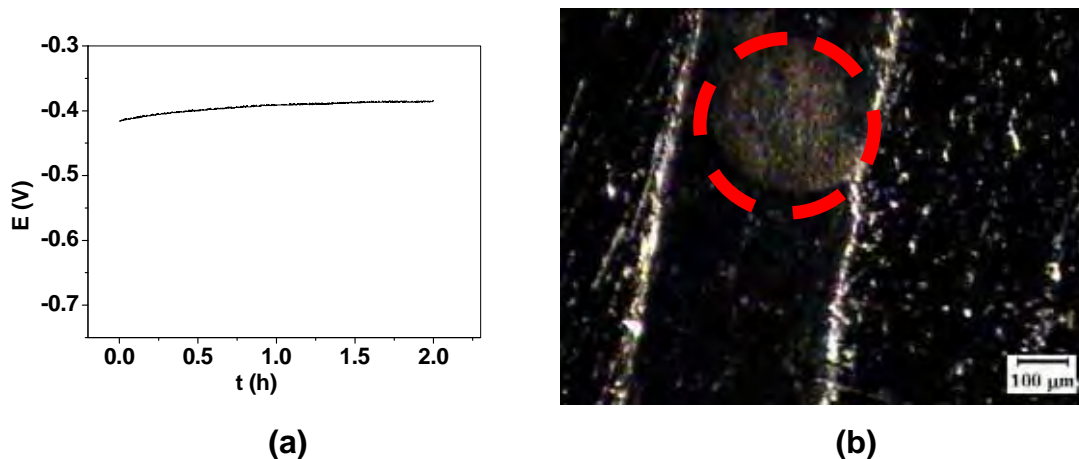


Figura 71. (a) Valores de E_{OC} medidos durante 1 h para o eletrodo de aço X155CrVMo12-1 imerso em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ saturada em ar, estática, a 25 °C, ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4}$ cm²). **(b)** Microscopia óptica da superfície do aço após a medida de impedância.

IV.3.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 72 mostra os resultados de impedância eletroquímica e a análise empregando o algoritmo Z-HIT para o aço na região sobre o cermet. Verifica-se dois máximos não muito definidos, o primeiro em aproximadamente 55° e 1 kHz, que pode estar relacionado ao cermet, e o segundo em aproximadamente 70° e 10 Hz, relacionado à dissolução da matriz de cobalto. É importante observar que o módulo de impedância é cerca de uma ordem de grandeza maior que o obtido para o aço, e isso é, novamente, uma indicativa de um material mais nobre em relação ao aço, no que diz respeito a resistência à corrosão.

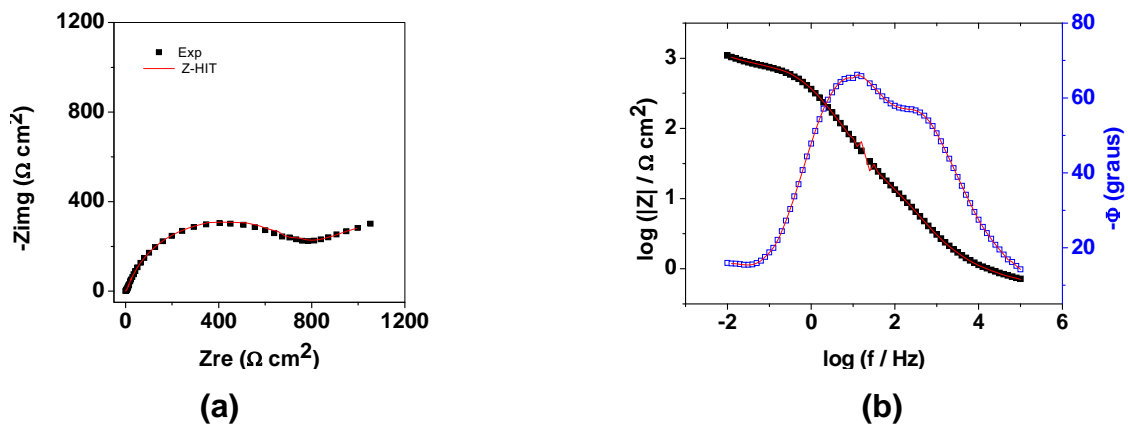


Figura 72. (a) Gráfico no plano complexo e **(b)** do tipo Bode e Bode-ângulo de fase da região do aço X155CrVMo12-1 em NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ com a microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

IV.3.4. Aço X155CrVMo12-1 soldado usando microcélula, na interfase aço/cermet

Nestes experimentos estudou-se o outro lado da interfase onde não há a liga de união Ni-Cu-Ni, ou seja, o cermet foi diretamente depositado sobre o aço.

IV.3.4.1. Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto (Figura 73) da região desta interfase foi de aproximadamente $-0,38 \text{ V}$, em solução aquosa de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. O comportamento da curva de E_{OC} lembra aquelas obtidas para o cermet mais do que para o aço, onde a variação de potencial é muito menor.

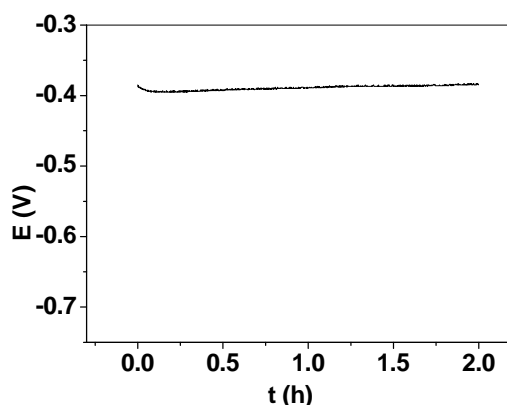


Figura 73. Gráfico de OCP da interfase cermet/aço X155CrVMo12-1 em NaCl 0,6 mol L⁻¹ usando microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

IV.3.4.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 74 mostra os espectros de EIS e os diagramas de Bode obtidos para a interfase aço/cermet na região da solda do aço X155CrVMo12-1. Também se encontra a análise com o algoritmo Z-HIT, indicando boa concordância entre valores calculados e experimentais, mostrando que o sistema é estável no tempo de medida.

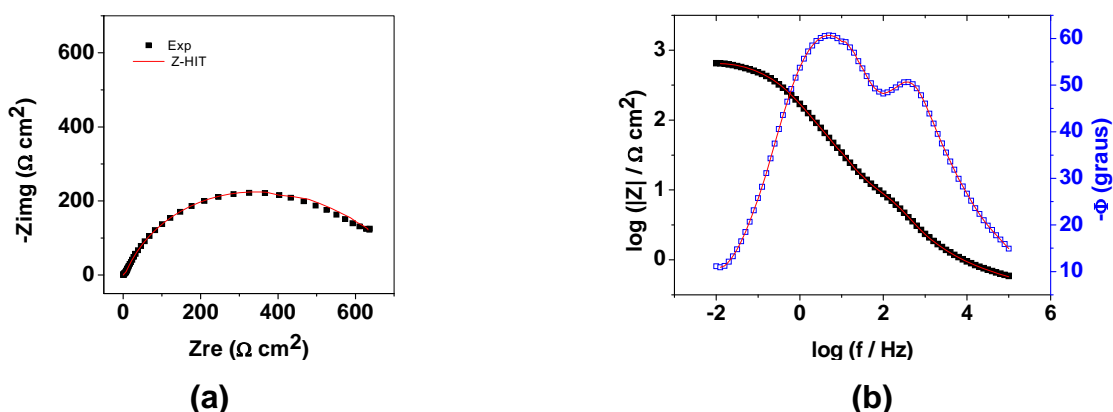


Figura 74. Gráficos de impedância **(a)** no plano complexo (Nyquist) e **(b)** Bode ângulo de fase e módulo de impedância da interfase aço/cermet na região da solda, em NaCl 0,6 mol L⁻¹ com a microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$

Aqui são observadas as duas constantes de tempo relativamente definidas, sendo que a primeira (≈ 1 kHz) pode estar mais relacionado com o cermet e a segunda (≈ 10 Hz) com o aço, uma vez que ambos estão em contato com o eletrólito.

IV.3.5. Aço X155CrVMo12-1 soldado usando microcélula, na interfase cermet /Ni-Cu-Ni/aço

Nestes experimentos estudou-se o lado da interfase onde há a liga de união Ni-Cu-Ni, ou seja, é a interfase mais complexa, tendo a contribuição do cermet, da camada de Ni-Cu-Ni e do aço. Neste caso são esperados resultados bastante complexos.

IV.3.5.1. Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto (Figura 75) da região desta interfase foi de aproximadamente $-0,38$ V, em solução aquosa de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. O comportamento da curva de E_{OC} lembra aquelas obtidas para o aço tanto quanto às obtidas sobre o cermet, isto é, no início ocorre uma diminuição de potencial seguida por uma rápida estabilidade. A camada de Ni-Cu-Ni contribui de maneira que o potencial medido seja mais elevado em relação ao aço.

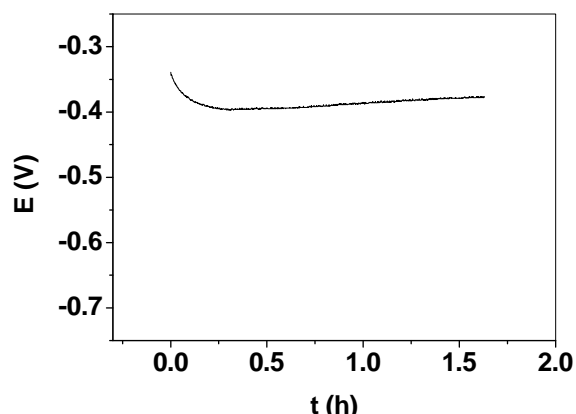


Figura 75. Gráfico de OCP da interface cermet/Ni-Cu-Ni/aço X155CrVMo12-1 em NaCl 0,6 mol L⁻¹ usando microcélula ($A_{geom} = 3,1 \times 10^{-4}$ cm²).

IV.3.5.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 76 mostra os espectros de EIS e os diagramas de Bode obtidos para a interface cermet/Ni-Cu-Ni/aço na região da solda do aço X155CrVMo12-1. Também se encontra a análise com o algoritmo Z-HIT, indicando boa concordância entre valores calculados e experimentais, mostrando que o sistema é estável no tempo de medida. A complexidade deste sistema pode ser observada no diagrama de Bode-ângulo de fase. Comparativamente, além de serem observadas três constantes de tempo, os ângulos de fase observados são menores que para os outros sistemas (aço, cermet e aço/cermet). As duas constantes de tempo em frequências próximas a 1 kHz e 10 Hz podem estar relacionadas ao cermet e ao aço respectivamente, enquanto que a constante de tempo em mais baixa frequência pode estar relacionada à camada de Ni-Cu-Ni.

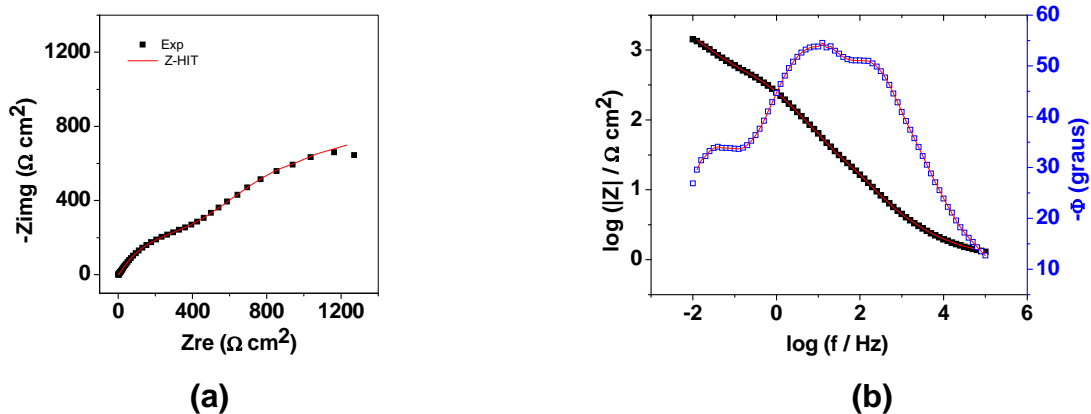


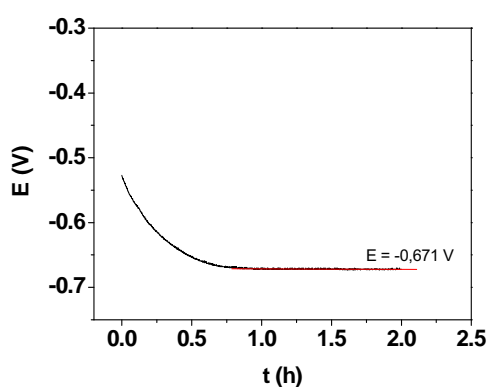
Figura 76. Gráficos de impedância **(a)** no plano complexo (Nyquist) e **(b)** Bode-ângulo de fase e módulo de impedância da interfase cermet/Ni-Cu-Ni/aço na região da solda, em NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ com a microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$).

Uma vez que esta interfase é bastante complexa e a interpretação não é trivial, são necessários mais experimentos para compreender melhor os processos que estão ocorrendo.

IV.4. Estudos do aço 90MnCrV8 (F522) antes da solda em célula convencional

IV.4.1. Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto do aço 90MnCrV8 em solução de cloreto de sódio foi medido durante 2 h (Figura 77 (a)). Observou-se que o mesmo se estabilizou em 1 h em aproximadamente $-0,67$ V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$ em solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. Esse potencial indica uma superfície ativa devido à agressividade do íon Cl^- (Figura 77 (b)).



(a)



(b)

Figura 77. (a) Valores de E_{OC} medidos durante 2 h para o eletrodo de aço 90MnCrV8 imerso em solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ saturada em ar, estática, a 25 °C ($A_{\text{geom}} = 0,385 \text{ cm}^2$). **(b)** Microscopia óptica da superfície do aço após a curva de polarização.

IV.4.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Após se estabilizar o potencial foi realizado o ensaio de impedância eletroquímica. A Figura 78 mostra os resultados obtidos com variação de frequência de 100 kHz a 10 mHz e amplitude de 10 mV (rms). Mostram-se também os ajustes com circuito equivalente e com o algoritmo Z-HIT, que indica serem os resultados confiáveis e que o sistema é bem estável até frequências da ordem de mHz . O circuito equivalente é o mesmo que o da

Figura 79 e os valores de seus elementos encontram-se na Tabela 22 com interpretação similar à dada para o aço X155CrVMo12-1.

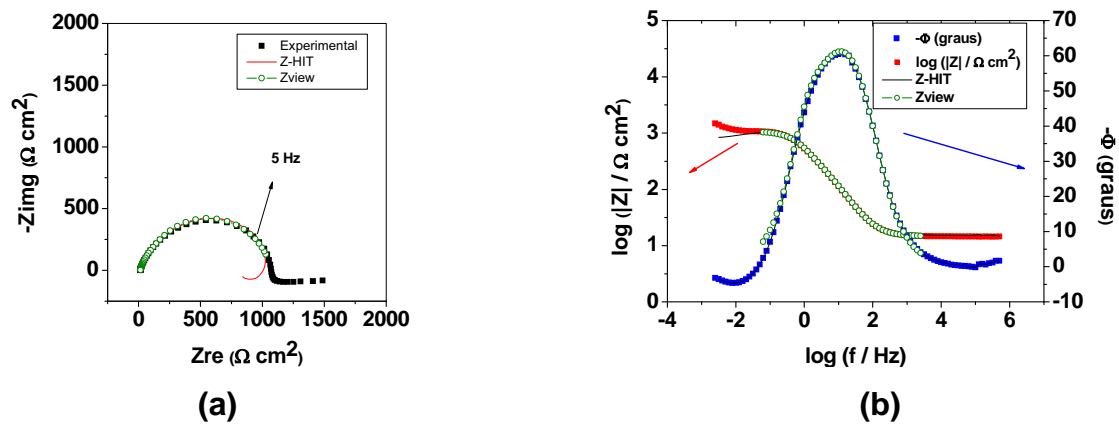


Figura 78. Gráficos de impedância **(a)** no plano complexo e **(b)** do tipo Bode do aço 90MnCrV8 em solução saturada em ar e estática de NaCl 0,6 mol L⁻¹ ($A_{geom} = 0,385 \text{ cm}^2$), juntamente com os resultados da aplicação das do algoritmo Z-HIT e do ajuste de circuito equivalente (Zview).

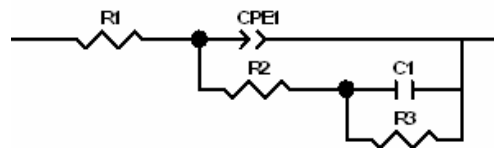


Figura 79. Circuito equivalente ajustado para a EIS do aço 90MnCrV8 antes da solda.

Tabela 22. Valores dos elementos do circuito equivalente que ajustaram os dados do diagrama de impedância eletroquímica do aço 90MnCrV8 antes da solda.

Elemento	Valor	Erro (%)
R1	14,7 $\Omega \text{ cm}^2$	0,67
CPE1-T	$2,47 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^n$	3,0
CPE1-P	0,86	0,62
R2	634 $\Omega \text{ cm}^2$	6,9
C1	$2,22 \times 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$	13
R3	422 $\Omega \text{ cm}^2$	9,4
χ^2	$1,1 \times 10^{-3}$	

Observa-se uma constante de tempo bem definida com ângulo $> 60^\circ$, associada à camada de óxidos, seguido de um processo em frequências menores atribuído à adsorção/dessorção de cloretos e dissolução do ferro. A constante de tempo ocorre aproximadamente em 10 Hz, com módulo de impedância ($|Z|$) da ordem de $1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$.

IV.4.3. Polarização potenciodinâmica

Após o ensaio de impedância foi realizado o experimento de CP (Figura 80 (a)). Foram obtidos os coeficientes de Tafel anódico e catódico de 0,042 e 0,314 V década⁻¹, respectivamente. A resistência de polarização foi obtida através da equação de Stern-Geary, $8,2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. A densidade de corrente e o potencial de corrosão foram $2,0 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ e -0,656 V, respectivamente, sendo este último muito próximo ao medido em circuito aberto. Conforme discutido anteriormente o valor muito alto de b_c está associado a um processo com controle por difusão. O processo anódico é o mesmo que nos aços anteriores. Na Figura 80 (b) são apresentadas duas curvas de polarização com início de varredura em potencial de -0,050 V vs. E_{OC} medido após o contato entre o aço e o eletrólito, sendo o comportamento semelhante ao do aço X155CrVMo12-1.

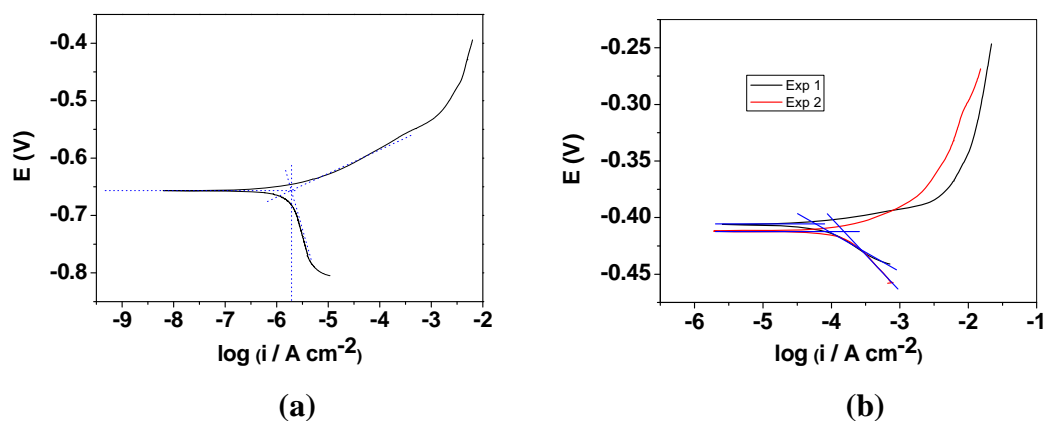


Figura 80. Curvas de polarização para o aço 90MnCrV8 antes da solda em solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,17 \text{ mV s}^{-1}$ ($A_{\text{geom}} = 0,385 \text{ cm}^2$). **(a)** Curva registrada iniciando a varredura em $-0,250 \text{ V vs. } E_{\text{OC}}$. **(b)** Curva registrada com a microcélula ($A_{\text{geom}} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$) sem estabilização do potencial, com início em $-0,050 \text{ V vs. } E_{\text{OC}}$ medido imediatamente após o contato do eletrodo com a solução.

V. Conclusões

Foi desenvolvida uma microcélula com a qual as principais técnicas eletroquímicas (E_{OC} , EIS, CP e CV) podem ser utilizadas no estudo de espécies em solução com volumes de solução entre 0,5 a 2 mL. A microcélula desenvolvida permite também realizar medidas eletroquímicas de áreas muito pequenas (diâmetro na escala micrométrica, 10-1200 μm), encontrando aplicações nos estudos de grãos com distintas orientações, pites, na distinção de fases metálicas, fases minerais, inclusões, sítios anódicos e catódicos, dentre outras microrregiões de interesse.

Para contornar as dificuldades de construção e fragilidade do capilar, etapas críticas na utilização da microcélula, foi proposto e utilizado capilar de quartzo com uma resina polimérica aplicada à superfície externa que permite maior flexibilidade.

Dois sistemas foram estudados utilizando a microcélula desenvolvida no laboratório: a) ferricianeto/ferrocianeto em KCl 0,5 mol L⁻¹ e em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e b) aços ferramentas SAE 1045 e X155CrVMo12-1 e as respectivas regiões aço/cermet/níquel-cobre-níquel/aço em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹.

Os estudos de voltametria cíclica realizados na microcélula (diâmetro do capilar: 200 e 1200 μm) e em célula convencional para o par ferri/ferrocianeto mostram um processo de eletrodo quase-reversível sem reação química acoplada. Os valores das funções-corrente mostram diferenças significativas e os coeficientes de difusão diferem em *ca.* uma ordem de grandeza entre a microcélula e a célula convencional quando calculados supondo apenas difusão linear semi-infinita. Estas diferenças mostram a necessidade de se desenvolver trabalho futuro sobre a natureza do transporte de massa nesse sistema.

Espectros de impedância eletroquímica para o mesmo par redox obtidos com a microcélula foram similares aos obtidos com eletrodo convencional mostrando uma constante de tempo em alta frequência associada à transferência de carga e perfil típico de difusão do tipo de Warburg na região de

médias frequências. Em baixas frequências há um desvio do comportamento esperado para uma difusão do tipo de Warburg, cujas causas deverão ser estudadas em trabalhos futuros.

A microcélula permitiu distinguir as diferentes regiões aço/cermet/níquel-cobre-níquel/aço nas soldas por difusão dinâmica dos aços SAE 1045 e X155CrVMo12-1 com metal duro (WC-Co), o que seria impossível com uma célula de tamanho convencional. O cermet foi a região da solda que sofreu menor corrosão, consistindo na dissolução da matriz de cobalto e na reação de redução, provavelmente de oxigênio sobre as partículas de carboneto de tungstênio.

A composição relativa dos elementos metálicos, cloreto e oxigênio e a morfologia das diferentes regiões da solda foram estimados por espectroscopia de energia dispersiva de raios x (EDS) e analisadas por microscopia eletrônica de varredura após polarização potenciodinâmica. As regiões dos aços em contato com o cermet ou com o níquel sofreram intensa corrosão e a análise por EDS mostrou grande quantidade de oxigênio juntamente com ferro, provavelmente na forma de óxidos/hidróxidos de ferro.

Na região de níquel-cobre-níquel, o cobre foi mais susceptível à corrosão, onde a análise por EDS mostrou maior quantidade de cloreto, provavelmente na forma de cloreto cuproso.

A microcélula e célula convencional forneceram resultados similares com curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica dos aços ferramenta SAE 1045 e X155CrVMo12-1 (F521) não soldados. As maiores diferenças foram observadas nas curvas de polarização iniciadas em potenciais bastante negativos em relação ao de circuito aberto devido à mudança de pH local na microcélula.

De forma geral a microcélula foi bastante eficiente para avaliar o comportamento eletroquímico das soldas e seu uso pode ser estendido para outros sistemas, nos quais haja o interesse de obter informações de regiões com dimensão reduzida.

Referências

- 1 BARRAGAN, J. T. C. **Estudo eletroquímico de uma liga de Cu-Zn-Al monofásica de fase β poli e monocristalina com orientação (100)**. 2007. 118 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- 2 PILASKI, M.; HAMELMANN, T.; MOEHRING, A.; LOHRENGEL, M. M. Impedance spectroscopy in micro systems. **Electrochim. Acta**, v. 47, p. 2127-2134, 2002.
- 3 SCHREIBER, A.; SCHULTZE, J. W.; LOHRENGEL, M. M.; KÁRMÁN, F.; KÁLMÁN, E. Grain dependent electrochemical investigations on pure iron in acetate buffer pH 6.0. **Electrochim. Acta**, v. 51, p. 2625-2630, 2005.
- 4 GABRIELLI, C.; JOIRET, S.; KEDDAM, M.; PORTAIL, N.; ROUSSEAU, P.; VIVIER, V. Single pit on iron generated by SECM – An electrochemical impedance spectroscopy investigation. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 7539-7548, 2008.
- 5 GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.
- 6 PAIK, C. H.; WHITE, H. S.; ALKIRE, R. C. Scanning electrochemical microscopy detection of dissolved sulfur species from inclusions in stainless steel. **J. Electrochem. Soc.**, v. 147, n. 11, p. 4120-4124, 2000.
- 7 LOHRENGEL, M. M.; MOEHRING, A.; PILASKI, M. Capillary-based droplet cells: limits and new aspects. **Electrochim. Acta**, v. 47, p. 137-141, 2001.
- 8 VIGNAL, V.; KRAWIEC, H.; HEINTZ, O.; OLTRA, E. The use of local electrochemical probes and surface analysis methods to study the electrochemical behaviour and pitting corrosion of stainless steels. **Electrochim. Acta**, v. 52, p. 4994-5001, 2007.
- 9 GÓMEZ DE SALAZAR, J. M.; GUILMANY, J. M.; BARRENA, M. I.; MIGUEL, J. R.; DOSTA, S.; MATESANZ, L. Estudio de las superficies de fractura de uniones obtenidas mediante soldadura por difusión dinámica de aceros SAE 1045/WC-Co (depositado por HVOF). **An. Mec. Fractura**, v. 23, p. 359-363, 2006.
- 10 ANDREATTA, F.; PAUSSA, L.; FEDRIZZI, L.; MATESANZ, L.; AKITA, A. H.; FUGIVARA, C. S.; GÓMEZ DE SALAZAR, J. M.; BENEDETTI, A. V. Microelectrochemical studies of the SAE 1045 steel/WC-Co/NiCu/SAE 1045 steel interfaces in 0.5 M NaCl solution. In: ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY, 59th, 2008, Sevilla. **Annals...** Sevilla, 2008.

- 11 GÓMES DE SALAZAR, J. M.; BARRENA, M. I.; MERINO, N.; MATESANZ, L. Comportamiento mecánico a elevada temperatura de aceros de alto límite elástico. **An. Mec. Fractura**, v. 22, p. 161-166, 2005.
- 12 BENITO, L. M. **Unión de materiales disimilares**: metal duro / acero. 2006. 81 f. Trabajo de Investigación (Diploma de Estudios Avanzados) – Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2006.
- 13 PINNOW, K. E.; STASKO, W. P/M Tool steels. In: ASM INTERNATIONAL. **ASM handbook**. 10th ed. [Metals Park], 1990. v. 1, p. 780-792.
- 14 ZHANG, F. L.; WANG, C. Y.; ZHU, M. Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling. **Scripta Mater.**, v. 49, p. 1123-1128, 2003.
- 15 SANTHANAM, A. T.; TIERNEY, P.; HUNT, J. L. Cemented carbides. In: ASM INTERNATIONAL. **ASM handbook**. 10th ed. [Metals Park], 1990. v. 2, p. 950-977.
- 16 ELLIS, J. E.; GOETZEL, C. G. Cermets. In: ASM INTERNATIONAL. **ASM handbook**. 10th ed. [Metals Park], 1990. v. 2, p. 978-1007.
- 17 PUT, S.; VLEUGELS, J.; ANNÉ, G. VAN DER BIEST, O. Processing of hardmetal coatings on steel substrates. **Scripta Mater.**, v. 48, p. 1361-1366, 2003.
- 18 GÓMEZ DE SALAZAR, J. M.; BARRENA, M. I.; MATESANZ, L.; GUILMANY, J. M.; DOSTA, S.; MIGUEL, J. R. Study of dynamic diffusion bonding of 90MnCrV8 high strength steel coated with WC-Co obtained by HVOF thermal spray. **J. Therm. Spr. Technol.**, v. 387, p. 109-114, 2006.
- 19 MODENESI, P. J.; MARQUES, P. V.; SANTOS, D. B. **Introdução à metalurgia da soldagem**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2006. Disponível em <<http://www.demet.ufmg.br/labs/soldagem/textos/metsol01.pdf>>. Acesso em: 09 jul. 2008.
- 20 GÓMEZ DE SALAZAR, J. M.; BARRENA, M. I.; ALVAREZ DEL MANZANO, R.; MATESANZ, L.; GUILMANY, J. M. Soldadura por difusión dinámica de aceros de alto límite elástico y recubrimientos WC-Co obtenidos por proyección térmica (HVOF). **Soldad. Tecnol. Unión**, v. 19, n. 113, p. 16-22, 2008.
- 21 GÓMEZ DE SALAZAR, J. M.; GUILMANY, J. M.; BARRENA, M. I.; MIGUEL, J. R.; DOSTA, S.; MATESANZ, L. Estudio de las superficies de fractura de uniones obtenidas mediante soldadura por difusión dinámica de aceros SAE 1045/WC-Co (depositado por HVOF). **An. Mec. Fractura**, v. 23, p. 359-363, 2006.
- 22 GÓMEZ DE SALAZAR, J. M.; BARRENA, M. I.; MATESANZ, L.; GUILMANY, J. M.; DOSTA, S.; MIGUEL, J. R. Study of dynamic diffusion

bonding of 90MnCrV8 high strength steel coated with WC-Co obtained by HVOF thermal spray. **J. Therm. Spr. Technol.**, v. 387, p. 109-114, 2006.

23 MENÉNDEZ M.; UREÑA, A.; GÓMEZ DE SALAZAR, J. M. Propiedades mecánicas de uniones obtenidas mediante soldadura por difusión dinámica en un acero de media aleación. **Rev. Metal.**, v. 37, n. 2, p. 303-307, 2001.

24 LE PAGE, G. ; HOURCADE, M. ; CRIQUI, B. Comportement mécanique d'assemblages en acier 27CD4 et 100C6 soudés rapidement par soudage-diffusion-dynamique. **J. Phys. IV France**, v. 3, p. C7-1073-C7-1076, 1993.

25 BÖHNI, H.; SUTER, T. Microelectrodes for corrosion studies in microsystems. **Electrochim. Acta**, v. 47, p. 191-199, 2001.

26 LOHRENGEL, M. M.; HEIROTH, S.; KLUGER, K.; PILASKI, M.; WALTHER, B. Microimpedance – Localized material analysis. **Electrochim. Acta**, v. 51, p. 1431-1436, 2005.

27 LOHRENGEL, M. M.; MOEHRING, A.; PILASKI, M. Electrochemical surface analysis with the scanning droplet cell. **Fresen. J. Anal. Chem.**, v. 367, p. 334-339, 2000.

28 BIRBILIS, N.; PEDGETT, B. N.; BUCHHEIT, R. G. Limitations in microelectrochemical capillary cell testing and transformation of electrochemical transients for acquisition of microcell impedance data. **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 3536-3544, 2005.

29 BARNARTT, S. Primary current distribution around capillary tips used in the measurement of electrolytic polarization. **J. Electrochem. Soc.**, v. 99, p. 549-553, 1952.

30 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**. 2nd. New York: Wiley, 2000.

31 SAWYER, D. T.; ROBERTS, J. L. Jr. **Experimental electrochemistry for chemists**. New York: Wiley, 1974.

32 KRAWIEC, H.; VIGNAL, V.; AKID, R. Numerical modelling of the electrochemical behaviour of 316L stainless steel based upon static and dynamic experimental microcapillary-based techniques. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 5252-5259, 2008.

33 SCHILLER, C. A.; RICHTER, F.; GÜLZOW, E.; WAGNER, N. Validation and evaluation of electrochemical impedance spectra of systems with states that change with time. **Phys. Chem. Chem. Phys.** v. 3, p. 374-378, 2001.

34 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G61-92**: standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility iron-, nickel-, or cobalt-based alloys. West Conshohocken, 1998. 5 p.

- 35 NOEL, M.; VASU, K. I. Surface effects on simple electron transfer process. In: _____. **Cyclic voltammetry and the frontiers of electrochemistry**. London: Aspect Publications, 1990. cap.11, p. 471-500.
- 36 NICHOLSON, R. S.; SHAIN, I. Theory os stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. **Anal. Chem.** v. 36, p. 706-723, 1964.
- 37 MOORE, W. J. Eletroquímica: iônica. In: _____. **Físico-química**. 4. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1976. cap. 10, p. 385-432.
- 38 FERTONANI, F. L.; BENEDETTI, A. V. Microeletrodos: I. Construção e caracterização. **Eclét. Quím.**, v. 22, p. 147-169, 1997.
- 39 FERTONANI, F. L.; BENEDETTI, A. V. Microeletrodos: II. Caracterização eletroquímica. **Eclét. Quím.**, v. 22, p. 171-190, 1997.
- 40 BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electroquímica: princípios, metodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996.
- 41 MAGNANI, M.; SUEGAMA, P. H.; ESPALLARGAS, N.; DOSTA, S.; FUGIVARA, C. S.; GUILMANY, J. M.; BENEDETTI, A. V. Influence of HVOF parameters on the corrosion and wear resistance of WC-Co coatings sprayed on AA7050 T7. **Surf. Coat. Tech.**, v. 202, p. 4746-4757, 2008.
- 42 MAGNANI, M. **Estudo da resistência ao desgaste e à corrosão de revestimentos metálico-cerâmicos aplicados na liga AA7050 mediante aspersão térmica oxicomustível de alta velocidade (HVOF)**. 2008. 241 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

Assis Vicente Benedetti
(Orientador)

Adriano Heleno Akita
(Bolsista)